

Dynamik und Phasenumwandlungen an mesomorphen Systemen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn

Dipl.-Chem. Heiko Schmalfuß

geb. am: 20.06.1970 in: Schlema

Gutachter:

1. Prof. H. Kresse
2. Prof. G. Pelzl
3. Prof. R. Zentel

Halle(Saale), 22.12.1999

| | |
|---|----|
| 1. Einleitung..... | 3 |
| 2. Grundlegende theoretische Betrachtungen..... | 4 |
| 2.1 Flüssigkristalle | 4 |
| 2.1.1 Thermotrope Flüssigkristalle..... | 5 |
| 2.1.2 Lyotrope Flüssigkristalle | 7 |
| 2.2 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie..... | 8 |
| 2.2.1 Der Plattenkondensator | 8 |
| 2.2.2 Dielektrische Polarisierung..... | 9 |
| 2.2.3 Dielektrische Relaxation | 11 |
| 2.2.3.1 DEBYE-Relaxation | 11 |
| 2.2.3.2 Andere Beschreibungen der Relaxation | 12 |
| 2.2.3.3 Dielektrische Relaxation kollektiver Mechanismen..... | 15 |
| 3. Meßmethodik | 17 |
| 3.1 Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen | 17 |
| 3.2 Apparativer Aufbau für die dielektrischen Untersuchungen..... | 17 |
| 4. Untersuchungen an Substanzen mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt..... | 20 |
| 4.1 Einleitung und Substanzübersicht..... | 20 |
| 4.2 Untersuchungen an Substanzen mit B ₂ -Phasen..... | 24 |
| 4.2.1 Dielektrische Untersuchungen an Substanz <u>S1</u> | 24 |
| 4.2.2 Dielektrische Untersuchungen an Substanz <u>S2</u> | 27 |
| 4.2.3 Dielektrische Untersuchungen an Substanz <u>S7</u> | 29 |
| 4.2.4 Dielektrische Untersuchungen an Substanz <u>S8</u> | 31 |
| 4.2.5 AFM-Untersuchungen an Substanzen mit B ₂ -Phasen..... | 34 |
| 4.2.6 Zusammenfassende Diskussion..... | 36 |
| 4.3 Untersuchungen an Substanzen mit B ₇ -Phasen..... | 39 |
| 5. Untersuchungen an substituierten Diolen mit columnar hexagonalen und micellar invers kubischen Mesophasen | 44 |
| 5.1 Einleitung und Substanzübersicht..... | 44 |
| 5.2 Dielektrische Untersuchungen an den Substanzen <u>D1</u> bis <u>D3</u> | 46 |
| 5.3 Dielektrische Untersuchungen an den Substanzen <u>D4</u> bis <u>D6</u> | 50 |
| 5.4 Zusammenfassende Diskussion | 52 |

| | |
|---|----|
| 6. Untersuchungen an calamitischen Flüssigkristallen mit S_B -Phasen | 54 |
| 6.1 Einleitung | 54 |
| 6.2 Synthetische Arbeiten | 56 |
| 6.2.1 Herstellung und Reinigung von N-(4-n-Hexyloxybenzyliden)-4-n- alkylanilinen..... | 56 |
| 6.2.2 Herstellung und Reinigung der Biphenylverbindungen | 57 |
| 6.2.2.1 Herstellung der 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure-alkylester | 57 |
| 6.2.2.2 Herstellung der 4-n-Alkyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkylester .. | 57 |
| 6.2.2.3 Herstellung der 4-n-Alkanoyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkyl- ester | 58 |
| 6.3 Kalorimetrische und dielektrische Untersuchungen | 59 |
| 6.3.1 Untersuchungen an Homologen des N-(4-n-Hexyloxybenzyliden)-4-n- alkylanilins | 59 |
| 6.3.1.1 Polarisationsmikroskopische und kalorimetrische Untersuchungen .. | 59 |
| 6.3.1.2 Dielektrische Untersuchungen..... | 60 |
| 6.3.1.3 Zusammenfassende Diskussion | 67 |
| 6.3.2 Untersuchungen an den Biphenyl-Verbindungen..... | 71 |
| 7. Zusammenfassung | 74 |
| 8. Literaturverzeichnis..... | 78 |
| 9. Anhang..... | 84 |

1. Einleitung

Das Studium von Substanzen mit flüssigkristallinem Verhalten begannen im Jahr 1888, als F. REINITZER zum ersten Mal Materialien mit derartigen Eigenschaften beobachtete und beschrieb [1]. Systematische Untersuchungen solcher Verbindungen führten D. VORLÄNDER zur Entdeckung der Polymorphie [2] von Flüssigkristallen und später zu ersten Modellvorstellung über den Zusammenhang von Molekülform mit der Existenz flüssigkristalliner Phasen [3]. Dabei kam er zu dem Schluß, daß flüssigkristalline Phasen, auch Mesophasen genannt, überwiegend an Substanzen mit stäbchenförmiger Molekülgestalt, sogenannte calamitische Flüssigkristalle, auftreten. Wie sich später herausstellte, ist das Stäbchenmodell eine Möglichkeit von mehreren Varianten. So wurden z.B. an scheibchenförmigen [4] und an bananenförmigen Molekülen [5,6] Mesophasen entdeckt.

Seit vor etwa 30 Jahren die technische Nutzung von Flüssigkristallen als Flüssigkristalldisplays (LCD) entdeckt wurde [7,8], gab es eine rasante Entwicklung in der Erforschung der flüssigkristallinen Verbindungen und ihrer Anwendungsmöglichkeiten. So werden derartige Substanzen heute zum Beispiel als Informations- und Speichermedium [9,10], in der Thermographie [11] oder als Reaktionsmedium für Polymerreaktionen [12] genutzt.

Die physikalische Untersuchungsmethode der dielektrischen Spektroskopie liefert Erkenntnisse über die inter- und intramolekulare Dynamik von flüssigkristallinen Stoffen. Nachteil dieser Methode ist, daß die Moleküle der zu untersuchenden Substanzen ein permanentes Dipolmoment aufweisen müssen. Von Vorteil ist aber, daß sehr langsame (10^{-3} Hz) und sehr schnelle Prozesse (10^{10} Hz) vermessen werden können. Ein weiterer Grund zur Anwendung der dielektrischen Spektroskopie an Flüssigkristallen besteht darin, daß neben molekularen auch kollektive Mechanismen erfaßt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbindungen aus drei verschiedene Substanzklassen untersucht. So wurden neben calamitischen Flüssigkristallen auch Substanzen mit bananenförmiger Molekülgestalt und substituierte Diole charakterisiert. Es sollte dabei überprüft werden, welchen Einfluß Phasenumwandlungen auf die Dynamik haben, und ob es zur Ausbildung von Überstrukturen kommt, die sich auf die Dynamik auswirken.

2. Grundlegende theoretische Betrachtungen

2.1 Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Phasen werden durch formanisotrope Moleküle, die sogenannten Mesogene, gebildet. Der Ordnungszustand solcher Phasen liegt zwischen dem der isotropen Flüssigkeit und dem der Kristalle. Eine Unterscheidung der Mesophase von der isotropen Flüssigkeit ist relativ leicht, da eine strukturelle Fernordnung in Flüssigkristallen vorhanden ist. Das Differenzieren zwischen Kristallen und Mesophasen kann problematisch sein. Generell liegt im Kristall eine Orientierungs- und Positionsfernordnung der Gitterbausteine vor, aber nur eine Orientierungsfernordnung und eine reduzierte oder komplett verschwundenen Positionsfernordnung im Flüssigkristall. Kresse kennzeichnet den Unterschied mittels der Dynamik dadurch, daß im Flüssigkristall die Reorientierungen der Moleküle um die kurze und lange Molekülachse möglich sind, im Festkörper hingegen bestenfalls nur Reorientierungen kleiner Segmente stattfinden [31].

Es wird prinzipiell zwischen zwei Arten von Flüssigkristallen unterschieden, den thermotropen und den lyotropen. Thermotrope Flüssigkristalle bilden bei Temperaturänderung flüssigkristalline Phasen aus, während lyotrope nur durch Zugabe anderer Komponenten, z.B. eines Lösungsmittels, Mesophasen zeigen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen handelt es sich weitgehend um thermotrope Flüssigkristalle. Da aber die hier auch untersuchten Diole einen Grenzfall darstellen, weil sie als thermotrope Flüssigkristalle auch lyotrope Phasen ausbilden, soll auf beide Grenzfälle des Flüssigkristalls kurz eingegangen werden.

2.1.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Thermotrope Flüssigkristalle können unterschiedliche Mesophasen ausbilden, deren Unterscheidung sich aus der Art und dem Umfang der Positionsfernordnung und der Lage der Moleküle in den Schichten ergibt (siehe Abb. 1).

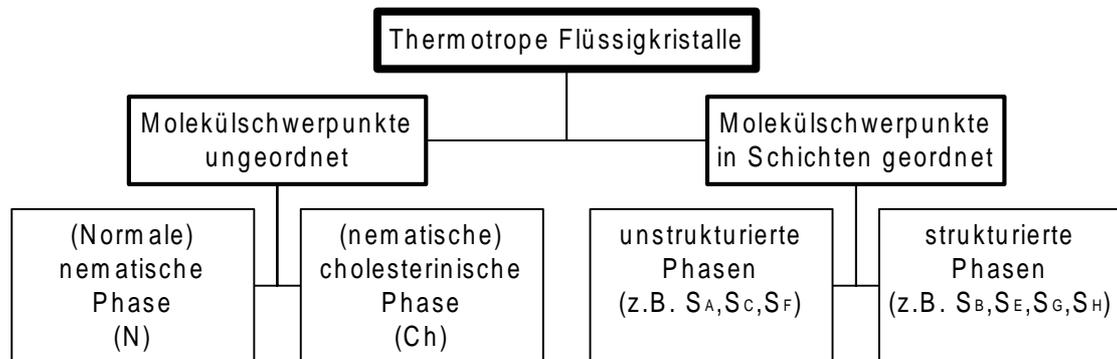


Abb.1: Übersicht der thermotropen Flüssigkristalle nach [13]

Der Begriff „unstrukturiert“ aus Abb.1 bezieht sich auf keine oder nur eine geringe Korrelation zwischen den Schichten, während unter „strukturierten“ Phasen welche mit größerer Korrelation zwischen den Schichten verstanden werden sollen.

Nach FRIEDEL [14] bilden calamitische Flüssigkristalle nematische und smektische Mesophasen (Abb.2) aus.

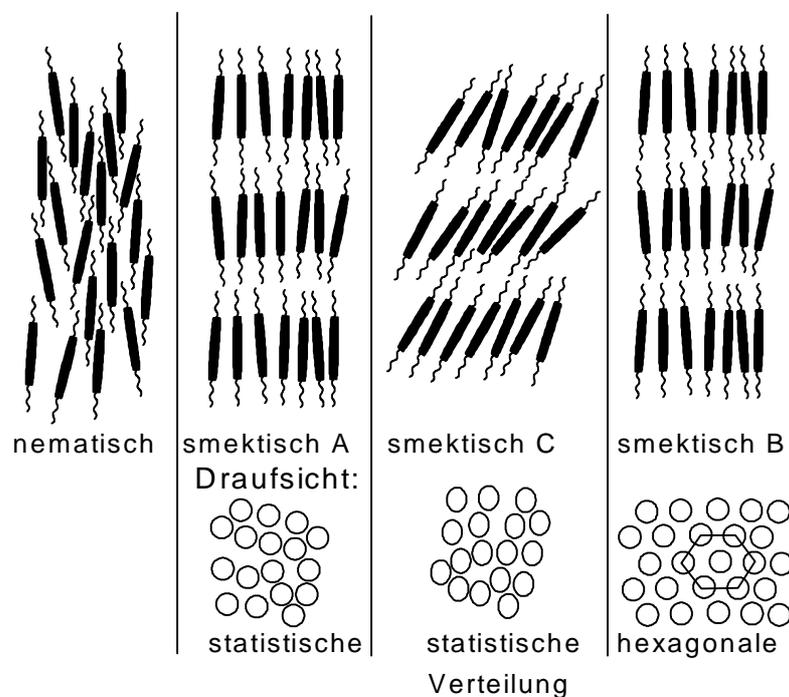


Abb.2: Modelle für die Anordnung der Moleküle in einigen thermotropen flüssigkristallinen Mesophasen

Die nematische Phase ist dem isotropen Zustand am ähnlichsten. In ihr besitzen die Moleküle nur eine Vorzugsorientierung der Längsachse, aber eine statistische Verteilung der Molekülschwerpunkte im Raum. Der Mittelwert der Richtungen der Moleküllängsachsen wird als Direktor bezeichnet. Der Ordnungsgrad S beschreibt die Schwankung individueller Moleküllängsachsen um den Direktor [15]:

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \Theta \rangle$$

Dabei stellt Θ den Winkel zwischen den Längsachsen der Moleküle und dem Direktor dar. Aus der Gleichung folgt, daß bei $S=1$ eine exakte Parallelität und bei $S=0$ eine statistische Verteilung der Moleküllängsachsen vorliegt. In den smektischen Phasen ist eine zusätzliche Anordnung der Moleküle in Schichten zu beobachten. Der Ordnungsgrad ist hier entsprechend höher. Bei einer smektischen A-Phase (S_A) befinden sich die Moleküllängsachsen im Mittel senkrecht zur Schichtebene und in einer S_C -Phase sind die Längsachsen der Moleküle zur Schichtnormalen geneigt. In beiden Fällen besteht innerhalb der Schicht eine statistische Verteilung der Molekülschwerpunkte. Die S_B -Phase wird in zwei Mesophasen unterteilt, zum einen in die hexatische und zum anderen die kristalline smektische B-Phase. Beide Phasen sind aus Schichten aufgebaut, in denen die Moleküle senkrecht zur Schichtebene stehen. Unterschiede bestehen im Verhältnis der Schichten zueinander. In der hexatischen smektischen B-Phase gibt es eine geringe Korrelation und in der kristallinen smektischen B-Phase eine Fernordnung zwischen den Schichten. Bei S_I - und S_F -Phasen sind die Moleküle in den Schichten geneigt und zeigen eine pseudo-hexagonale Anordnung. Dabei bilden beide die in Abb.2 gezeigte hexagonale Anordnung aus. Die Tieftemperaturphasen werden mit S_G , S_H , S_E bezeichnet. Sie besitzen neben einer „herring-bone“ Packung in den Schichten auch eine Fernordnung in Richtung der Schichtnormalen.

Die einzelnen Mesophasen können an Hand ihre spezifischen Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren und mittels röntgenographischer Methoden nachgewiesen werden.

2.1.2 Lyotrope Flüssigkristalle

Substanzen bilden lyotrope Mesophasen aus, wenn die Moleküle aus zwei chemisch verschiedenen Bereichen bestehen, z.B. einer flexiblen lipophilen Kette und einer polaren (ionischen oder nicht-ionischen) Kopfgruppe [16]. Abhängig von der Molekülstruktur, dem Lösungsmittel, der Konzentration des Amphiphils im Lösungsmittel und der Temperatur können sich verschiedene Mesophasen formen.

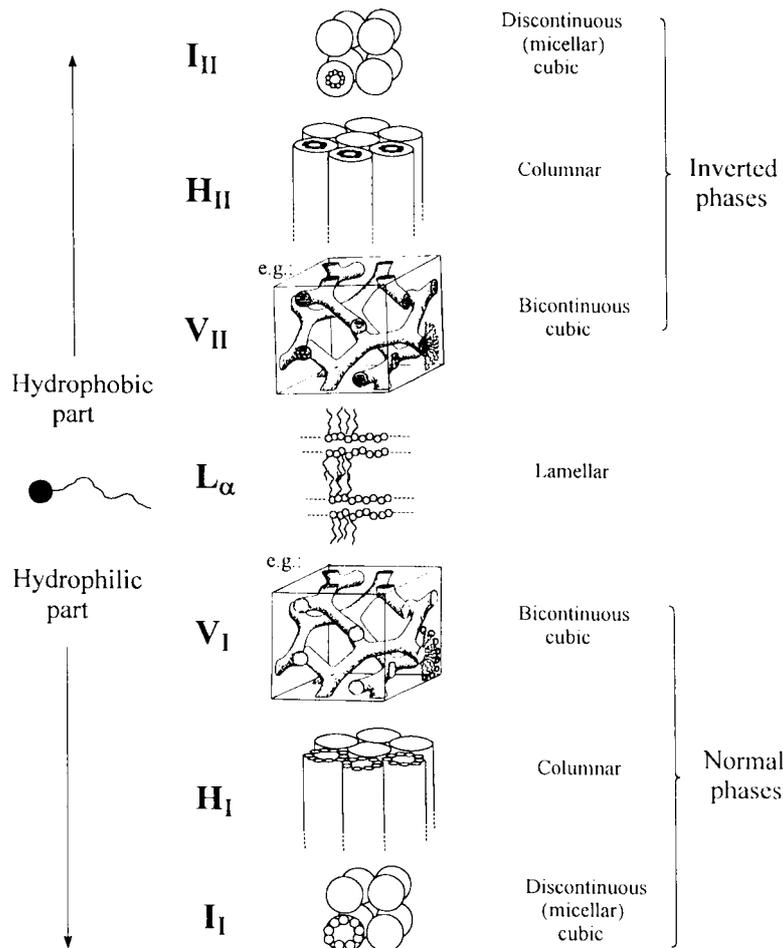


Abb.3: Darstellung der wichtigsten lyotropen Mesophasen nach [17]

Die Mesophasen entstehen durch die Separation der chemisch inkompatiblen Teile der einzelnen Moleküle. Es kommt zur Ausbildung größerer Aggregate. Die gebildeten Aggregate sind sphärisch, columnar und scheibenförmig. Diese können dann zu verschiedenen nematischen (N_C und N_D, welche nicht in Abb.3 dargestellt sind), kubischen (I_I und I_{II}), hexagonal columnar (H_I und H_{II}) und lamellaren (L_α) lyotropen Phasen anordnen werden [16]. Die wichtigsten Mesophasen lyotroper Flüssigkristalle sind in Abb.3 dargestellt.

2.2 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

2.2.1 Der Plattenkondensator

Ein Plattenkondensator besitzt eine Kapazität C , die sich aus der elektrischen Ladung Q und der angelegten Spannung nach $C=Q/U$ ermitteln läßt. Ein Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten führt zu einer Kapazitätserhöhung gegenüber der Kapazität im Vakuum $C_{0,v}$. Der Quotient aus diesen Kapazitäten ($\epsilon' = C/C_{0,v} = \epsilon/\epsilon_{0,v}$) ist die relative Dielektrizitätskonstante (DK). In einem elektrischen Wechselfeld kommt es bei einem verlustfreien Kondensator zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung um $\Phi=90^\circ$. Ist der Kondensator allerdings verlustbehaftet, verringert sich diese Phasendifferenz, so daß gilt $\Phi < 90^\circ$. Die Gesamtstromstärke zum Laden oder Entladen des Kondensators ergibt sich dann zu $I = I_0 + \Delta i + i_s$, wobei I_0 den Ladestrom des Kondensators im Vakuum, Δi die Stromstärkeänderung infolge des eingeführten verlustfreien Dielektrikums und i_s den Strom wegen des verlustbehafteten Dielektrikums (in Phase mit der angelegten Spannung) darstellen. Es ist nicht üblich, mit dem Phasenwinkel Φ zu arbeiten, sondern mit dem Tangens des Verlustwinkels δ , der sich aus $\tan \delta = i_s / (I_0 + \Delta i) = (2\pi f R C)^{-1}$ ergibt. Es wird Energie aus dem Stromkreis entzogen, wenn $\delta > 0^\circ$ ist. Diese kann durch den dielektrischen Verlust oder die OHMSche Leitfähigkeit bedingt sein. Die Dielektrizitätskonstanten kann auch als komplexe Zahl $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ dargestellt werden. Dabei stellt $\epsilon' = C'/C_0 = (\Delta i + I_0)/I_0$ den Realteil und $\epsilon'' = i_s/I_0 = (2\pi f R)^{-1}$ den Imaginärteil oder Verlustfaktor dar, woraus sich $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ergibt [18,19].

2.2.2 Dielektrische Polarisation

Unter Polarisation P ist die Flächenladung pro Volumeneinheit in einem Kondensator unter Einwirkung eines elektrisches Feld zu verstehen. Dabei gilt für die Gesamtpolarisation $P_G = \epsilon' \cdot \epsilon_{0,V} \cdot E$ mit $\epsilon_{0,V} = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Berücksichtigt man die Polarisation des materiefreien Kondensators ($\epsilon' = 1$), so ergibt sich für die Polarisation des Mediums $P = (\epsilon' - 1) \cdot \epsilon_{0,V} \cdot E$. Damit ist P eine lineare Reaktion des Mediums auf das angelegte Feld. Es sind Beispiele bekannt, in denen eine spontane Polarisation ohne äußeres elektrisches Feld, wie z.B. in Ferroelektrika [20], auftritt.

Die Polarisation entsteht durch die Atompolarisation (Verschiebung der relativen Position der Atome zueinander), die Elektronenpolarisation (Verschiebung der relativen Lage der Elektronen zum Kern) und die Orientierungspolarisation (Ausrichtung vorhandener, permanenter Dipole im elektrischen Feld) [21]. Die beiden erstgenannten Prozesse laufen relativ schnell ab (10^{-15} bis 10^{-12} s). Die Orientierungspolarisation hingegen benötigt 10^{-12} bis 10^{-6} s zu ihrer Ausbildung. Wird ein elektrisches Gleichfeld oder ein niederfrequentes Wechselfeld an eine Probe angelegt, sind alle kinetischen Prozesse abgeschlossen. In diesem Zustand wird die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 erhalten. Erhöht man die Frequenz des angelegten Wechselfeldes, so kann die Orientierungspolarisation ab einer substanzspezifischen Relaxationsfrequenz dem Feld nicht mehr folgen. Bei weiterer Frequenzerhöhung wird die Orientierungspolarisation nicht mehr erfaßt und die hochfrequente Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ gemessen. Zwischen diesen Grenzwerten wird die frequenzabhängige dynamische Dielektrizitätskonstante ϵ' beobachtet. Theorien, welche die Zusammenhänge zwischen Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment der Moleküle, Polarisierbarkeit, Temperatur und molekularen Größen beschreiben, wurden von DEBYE [22], ONSAGER [23], KIRKWOOD [24] und FRÖHLICH [25] aufgestellt. Das generelle Problem dabei ist der Zusammenhang zwischen dem äußeren elektrischen Feld E und der auf ein Molekül wirkenden Feldstärke E_i („inneres“ Feld).

Die Wechselwirkung der Dipole untereinander wurde von DEBYE vernachlässigt. Er leitete damit eine einfache Theorie für Gase und verdünnte Lösungen polarer Materialien in unpolaren Flüssigkeiten ab. Der Zusammenhang von statischer Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , Polarisierbarkeit α , Dipolmoment μ und Temperatur T wird

mit

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N}{3\varepsilon_{0,v}} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

beschrieben, wobei N die Teilchendichte der Moleküle ist. Durch Annahme eines kugelförmigen Hohlraumes in einem kontinuierlichen Dielektrikum konnte das innere Feld zu $E_i = E \cdot (\varepsilon + 2)/3$ berechnet werden.

Diese Theorie wurde von ONSAGER [23] erweitert, wobei er davon ausging, daß auf die Polarisierbarkeit α und das Dipolmoment μ unterschiedliche Felder wirken. Zur Beschreibung der Umgebung, der Gestalt und der Wechselwirkung der Moleküle wurde ein Hohlraumfaktor h , ein Formfaktor f , sowie ein Reaktionsfeldfaktor F eingebracht.

$$\varepsilon_{0,v} (\varepsilon' - 1) = Nfh \left(\alpha + F \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

Die statistischen Theorien von KIRKWOOD und FRÖHLICH beziehen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ein. Um diese lokalen Kräfte zwischen den Molekülen zu berücksichtigen, führten sie einen Dipolkorrelationsfaktor g ein. Dabei gilt für $g=1$ keine Wechselwirkung zwischen den Dipolen, $g>1$ eine bevorzugte parallele Orientierung der Dipolmomente und $g<1$ eine antiparallele Orientierung der Dipolmomente.

$$\varepsilon_{0,v} (\varepsilon - 1) = N \cdot \frac{3\varepsilon}{(2\varepsilon + 1)} \cdot \frac{g\mu^2}{3kT} \quad (3)$$

Von W. MAIER und G. MEIER [26] wurde eine Erweiterung der ONSAGER-Theorie für einachsige Systeme zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften nematischer Flüssigkristalle vorgenommen. In dieser vereinfachten Theorie werden die Anisotropie der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$, die Orientierung permanenter Dipole sowie die nematische Fernordnung berücksichtigt. Für die statische dielektrische Anisotropie $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_{\cdot,0} - \varepsilon_{\cdot,0}$ des einachsigen Systems gilt

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{NFhS}{\varepsilon_{0,v}} \left[\Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3\cos^2 \beta) \right] \quad (4)$$

In den Arbeiten von DE JEU [27] und BORDEWIJK [28] wurden dielektrische Eigenschaften nematischer und smektischer Flüssigkristalle unter Einfluß von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen betrachtet. Dabei wurde die KIRKWOOD-FRÖHLICH-Theorie polarer Flüssigkeiten auf polare, anisotrope Flüssigkeiten erweitert.

2.2.3 Dielektrische Relaxation

Die Rückkehr eines Systems ins Gleichgewicht wird im Allgemeinen als Relaxation bezeichnet [29]. Dafür ist es erforderlich, das System vorher zu stören. Das erfolgt in unserem Fall durch ein elektrisches Feld. Generell bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Die Störung wird sprunghaft beseitigt (Zeitdomäne) und die Relaxation der Polarisation gemessen.
2. Eine sinusförmige Störung wird verwendet und die Frequenz variiert (Frequenzdomäne).

In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausschließlich die zweite Methode angewendet. Nur eine Probe der substituierten Dirole wurde zusätzlich mit der ersten Variante untersucht.

Die Frequenzabhängigkeit der Orientierungspolarisation in einem elektrischen Wechselfeld wird dielektrische Relaxation genannt [30].

2.2.3.1 DEBYE-Relaxation

Nach DEBYE läßt sich die Abkling- und Anschaltfunktion der Polarisation im einfachsten Fall nach

$$P_O(t) = P_{O,0} \cdot e^{-t/\tau} \quad (5)$$

beschreiben. τ stellt dabei die Relaxationszeit, P_O die Orientierungspolarisation und $P_{O,0}$ den Anfangswert der Orientierungspolarisation dar. In der Frequenzdomäne kann die zeitliche Verzögerung der Orientierungspolarisation P_O gegenüber dem äußeren Feld als Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und dem fließenden Strom gemessen werden. Dadurch ist die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstanten ε^* hinsichtlich des Realteiles ε' und des Imaginärteiles ε'' relativ leicht zugänglich. Der DEBYE-Relaxationsprozeß läßt sich durch die Gleichungen (6) und (7) beschreiben.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega \tau \quad (\omega = 2\pi f) \quad (7)$$

Dabei ist der Realteil ε' ein Maß für die im System reversibel gespeicherte Energie und der Imaginärteil ε'' (dielektrischer Verlust) der in Wärmeenergie umgewandelten (dissipierten) Energie des elektrischen Feldes proportional.

Die Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \Delta$ wird als dielektrisches Inkrement bezeichnet und ist eng mit dem Dipolmoment verbunden [31].

2.2.3.2 Andere Beschreibungen der Relaxation

DEBYE ging bei seinen Betrachtungen von kugelförmigen Molekülen aus, so daß nur eine einzige Relaxation erkennbar ist. In der Praxis ist zu erwarten, daß nichtkugelförmige Moleküle Orientierungsprozesse um verschiedene Molekülachsen mit verschiedenen Relaxationszeiten ausführen. Derartige Relaxationsprozesse zeigen Abweichungen im Kurvenverlauf entsprechend Gleichung (6). Weiterhin ist nicht davon auszugehen, daß Gleichung (5) für alle Abklingprozesse gültig ist. So treten Verbreiterungen und/oder Asymmetrien auf. Um diese Relaxationen zu beschreiben, wurde eine Reihe empirischer Gleichungen aufgestellt.

- ◆ Die COLE-COLE-Gleichung [32]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (8)$$

- zur Beschreibung einer verbreiterten symmetrischen Relaxation durch Einführen des COLE-COLE-Verteilungsparameters α

- ◆ Die COLE-DAVIDSON-Gleichung [33,34]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (9)$$

- zur Beschreibung einer asymmetrischen Relaxation durch Einführen des Asymmetrieparameters β

- ◆ Die HAVRILIAK-NEGAMI-Gleichung [35,36]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (10)$$

- als Kombination aus Gleichung (8) und (9) zur Beschreibung einer verbreiterten asymmetrischen Relaxation

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten, dielektrische Daten darzustellen und auszuwerten. Die eine ist die frequenzabhängige Darstellung des Real- und Imaginärteils (Abb.4A), wobei ϵ' -Kurve als Dispersionskurve und ϵ'' als Absorptionskurve bezeichnet wird. Das Auftragen des dielektrischen Verlustes gegen die Dielektrizitätskonstante ϵ' mit der Frequenz als Parameter wird COLE-COLE-Diagramm genannt und stellt die zweite Variante dar (Abb.4B). Ergeben die Meßwerte im COLE-COLE-Diagramm einen Halbkreis mit dem Mittelpunkt auf der Abszisse, so handelt es sich um eine DEBYE-Relaxation. Befindet sich der Mittelpunkt unterhalb der Abszisse, liegt ein COLE-COLE-Mechanismus vor. Sollte die Form von einem Kreis abweichen, ist eine Beschreibung nach COLE-DAVIDSON oder HAVRILIAK-NEGAMI möglich. Die Frequenz, bei welcher sich bei einem symmetrischen Prozeß das Maximum befindet, wird Relaxationsfrequenz $f_R=(2\pi\tau)^{-1}$ bezeichnet.

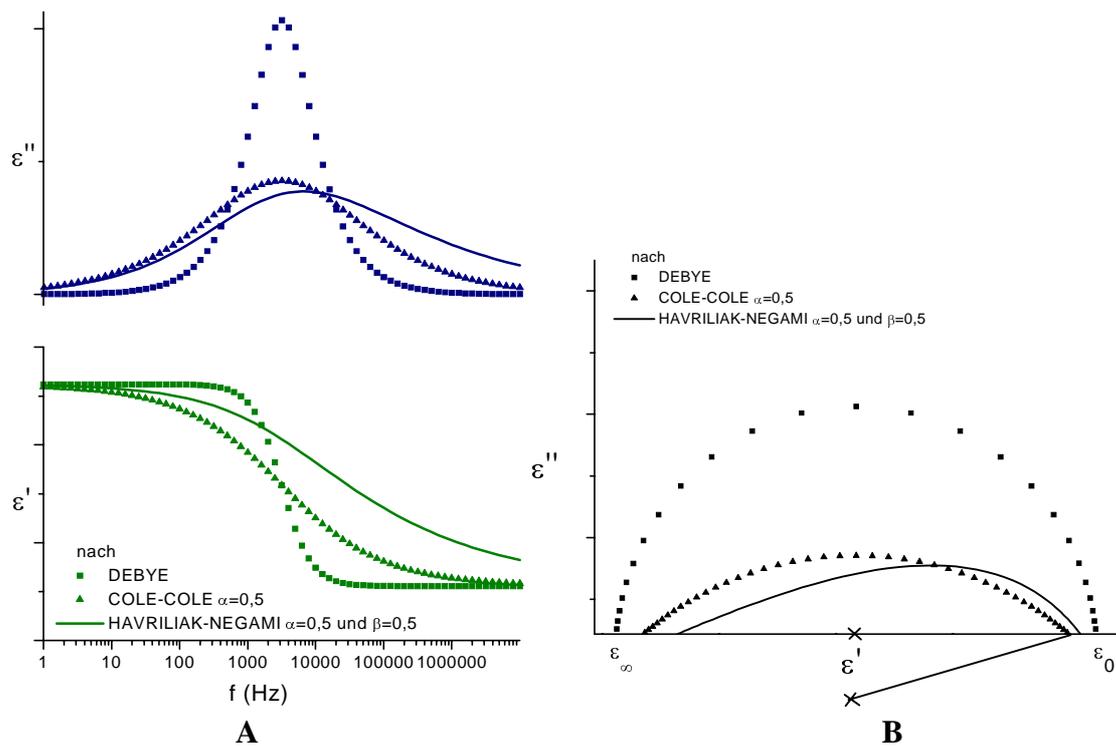


Abb.4: Darstellung von frequenzabhängigen Absorptions- und Dispersionskurven (A) sowie eines COLE-COLE-Diagramm (B)

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten kann ebenfalls zur Charakterisierung von Relaxationsprozessen verwendet werden. Dazu wird der natürliche Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, wie in Abb.5 dargestellt. Es gibt zwei Möglichkeiten des Relaxationsverhaltens.

Das ARRHENIUS-Modell basiert auf einem Barriere-Modell der dielektrischen Relaxation [37]. Im einfachsten Fall treten während der Rotation des Moleküls um den Winkel 2π mehrere Gleichgewichtspositionen (Minima der freien Enthalpie) auf, die durch eine Potentialbarriere der Höhe E_A getrennt sind. Um von einer Gleichgewichtsposition zur anderen zu gelangen, muß diese Barriere überwunden werden. Es gilt:

$$\tau = A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (11) \quad , \text{woraus folgt} \quad \ln \tau = \ln A + \frac{E_A}{RT} \quad (12)$$

mit E_A = Aktivierungsenergie und A = Präexponentieller Faktor.

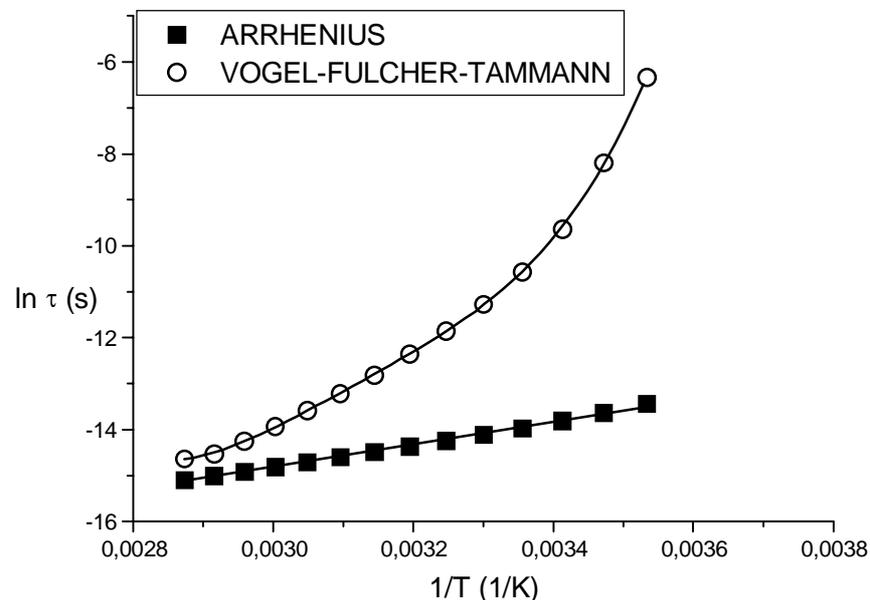


Abb.5: Darstellung des ARRHENIUS- und des glasartigen (VOGEL-FULCHER-TAMMANN) Verhaltens

Für glasbildende Substanzen sind diese Gleichungen nicht anwendbar, da die Bewegungen einfrieren. In diesem Fall ergibt sich in einem ARRHENIUS-Diagramm keine Gerade. Eine formale Beschreibung ist durch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung (13) möglich [38_{a,b,c},39].

$$\tau = \tau_{\infty} \cdot e^{\frac{A}{T-T_V}} \quad (13)$$

T_V -Vogeltemperatur

2.2.3.3 Dielektrische Relaxation kollektiver Mechanismen

Die dielektrische Spektroskopie kann zur Betrachtung molekularer Prozesse ebenso wie zur Untersuchung kollektiver Mechanismen herangezogen werden. Kollektive Prozesse können z.B. in ferroelektrischen [40,41], antiferroelektrischen, paraelektrischen [42], ferrielektrischen [43,44] und in den obengenannten lyotropen Mesophasen auftreten. Beispiele für kollektive Prozesse sind der „Soft-Mode“ und der „Goldstone-Mode“ [45,46,47], auf die hier kurz eingegangen werden soll.

Das Erscheinungsbild der spontanen Polarisierung in der smektischen C*-Phase und die Möglichkeit der Polarisationsinduzierung in der Nähe der Umwandlung von smektisch A* nach smektisch C* können als Zeichen für korrelierte Dipolbewegungen in den smektischen Schichten interpretiert werden.

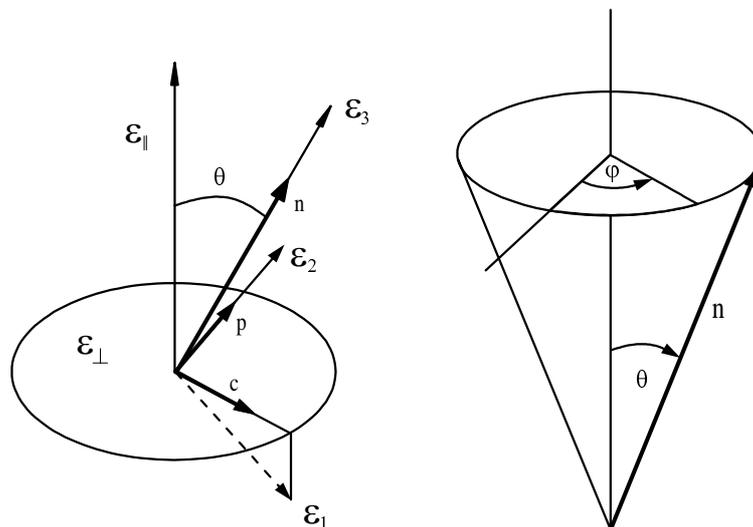


Abb.6: Definition der Molekülachsen und der Komponenten des dielektrischen Tensors nach [48]

In der smektischen C*-Phase gibt es zwei Freiheitsgrade, welche mit dem Kegelwinkel θ und dem Azimutalwinkel ϕ verbunden sind. Dies ist in Abb.6 verdeutlicht worden. Jeder dieser Freiheitsgrade kann im dielektrischen Spektrum mit einer eigenen Relaxationsfrequenz beobachtet werden.

- Der „Soft-Mode“

In der Nähe des S_{A^*}/S_{C^*} – Überganges kann der Winkel θ leicht durch ein äußeres Feld beeinflusst werden. Da die spontane Polarisierung P_S direkt an den Winkel θ gekoppelt ist, wird eine spannungsabhängige Polarisierung beobachtet. Dieser

Prozeß ist linear zum angelegten Feld. Diese Tiltfluktuation wird als „Soft-Mode“ bezeichnet.

- Der „Goldstone-Mode“

In dicken Proben ändert sich φ von Schicht zu Schicht, so daß eine schraubenförmige Änderung der P_S -Vektoren der einzelnen smektischen Schichten erfolgt. In dieser Anordnung kann kein ferroelektrisches Verhalten beobachtet werden. Unter Einfluß eines äußeren Feldes wird die Helix deformiert und eine asymmetrische Verteilung der Vektoren entsteht. Dielektrisch kann das als „Goldstone-Mode“ bei Frequenzen um 1kHz registriert werden.

3. Meßmethodik

3.1 Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen

Bei allen in dieser Arbeit betrachteten Substanzen wurden die Phasenumwandlungstemperaturen mittels Polarisationsmikroskopie bestimmt. Dabei kam ein Polarisationsmikroskop des Typs „Jenapol“ der Firma Carl-Zeiss-Jena in Kombination mit einem computergesteuerten Heiztisch der Firma Linkam zum Einsatz. Die so erhaltenen Daten wurden durch kalorimetrische Untersuchungen präzisiert. Aus diesen Untersuchungen konnten auch Phasenumwandlungsenthalpien entnommen werden. Für die kalorimetrischen Messungen wurde ein DSC-7 der Firma Perkin-Elmer-Co. (Norwalk, USA) verwendet.

3.2 Apparativer Aufbau für die dielektrischen Untersuchungen

Für die dielektrischen Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien kam eine neu konstruierte Zelle (Abb.7) zum Einsatz. Die Zelle besteht aus einem Doppelplattenkondensator, der aus verstellbaren, runden und vergoldeten Messingscheiben aufgebaut ist. Als Abstandshalter wurden Keramikplättchen verwendet, was den Vorteil hat, daß auch bei hohen Temperaturen die Zelle in sich stabil bleibt. Der Kondensator befindet sich in einem Keramikzylinder, um welchen die Heizspiralen gewickelt sind. Es können mit diesem Aufbau Maximaltemperaturen von 250°C erreicht werden.

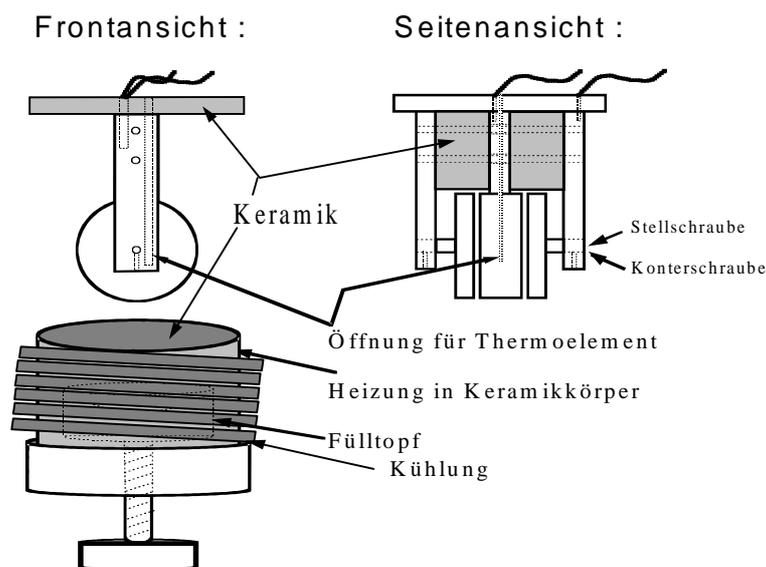


Abb.7: Schematische Darstellung der verwendeten Meßzelle

Die in Abb.7 gezeigte Kühlung besteht aus dünnen ($\varnothing_{\text{innen}}=1,5\text{mm}$) Kupferrohren, durch die ein auf ca. -20°C gekühltes Lösungsmittelgemisch (iso-Propanol/Heptan 1:1) gepumpt wird. Die so erreichte Minimaltemperatur in der Zelle wurde mit $+5^{\circ}\text{C}$ gemessen. Dabei ist zu beachten, daß diese Temperatur erst nach ca. 1,5 Stunden bei eine Starttemperatur von 25°C und einer Raumtemperatur von 22°C erhalten werden konnte. Deshalb wurde diese Kühlung nur in Fällen angewendet, bei denen definierte Abkühlgeschwindigkeiten nötig waren oder Untersuchungen bei Raumtemperatur oder knapp darunter durchgeführt wurden. Ein Vorteil dieser Zellkonstruktion ist die Temperaturgenauigkeit. Es kann davon ausgegangen werden, daß die gemessene Temperatur der tatsächlichen Temperatur in der Probe entspricht, da das Thermoelement in der Mittelelektrode untergebracht ist. Die Temperaturen bei dielektrischen Messungen sind mit eine Genauigkeit von $\pm 0,1\text{ K}$ angegeben. Zum Regeln und Messen der Temperatur kam ein modifiziertes Gerät der Firma Eurotherm zum Einsatz.

Für die dielektrischen Untersuchungen stand ein Frequenzbereich von 10^{-3} bis 10^7 Hz zur Verfügung. Dabei wurden zwei computergesteuerte Geräte bzw. Gerätekombinationen verwendet. Zum einen für einen Frequenzbereich von 10^{-3} bis 10^7 Hz ein Impedanzanalysator des Typs SI 1260 der Firma Schlumberger Technologies [49] in Kombination mit einem Chelsea Dielectric Interface (Präzisions-Strom-Spannungswandler). Da bei diesen Messungen oberhalb $f=1\text{ MHz}$ störende Resonanzeffekte auftraten, kam noch ein Impedanzanalysator des Typs HP 4192A der Firma Hewlett Packard [50] zur Anwendung, da dieser in der Steuer- und Meßsoftware einen Abgleich zur Unterdrückung des Resonanzeffektes besitzt.

Zur Probenorientierung mittels Magnetfeld stand ein Elektromagnet ($H\approx 0,7\text{T}$) zur Verfügung. Durch Drehung der Meßzelle kann die Richtung des Meßfeldes zum orientierenden Magnetfeld so verändert werden, so daß eine Bestimmung der dielektrischen Größen parallel und senkrecht zum Direktor ermöglicht wird.

Zu Beginn jeder Messung wurde eine Eichung der Zelle durchgeführt. Dabei wurden zwei dielektrische Spektren bei Raumtemperatur unter gleichen Bedingungen aufgenommen, eines mit der leeren Zelle und ein weiteres mit der mit hochreinem Cyclohexan gefüllten Zelle. Aus diesen Spektren wurden die Kapazitäten der leeren und der gefüllten Zelle ermittelt, um den Eichfaktor

$$E = C_{\text{Cyclohexan}} - \varepsilon_{\text{Cyclohexan}} \cdot C_{\text{leer}} \quad (14)$$

zu bestimmen. Die Anwendbarkeit dieses vereinfachten Verfahrens wurde vorher durch Eichung der Zelle bei konstantem Abstand mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten überprüft. Der Zusammenhang von Eichfaktor E, Kapazitäten C, Widerstand R und dielektrischen Größen ε' und ε'' wird durch folgende Gleichungen

$$\varepsilon' = \frac{C_{\text{Messung}} - E}{C_{\text{leer}} - E} \quad (15)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi f \cdot R_{\text{Messung}} (C_{\text{leer}} - E)} \quad (16)$$

wiedergeben. Diese Berechnungen mußten nicht per Hand ausgeführt werden, da diese Routine in das Meßprogramm integriert wurde.

Die Auswertung der dielektrischen Daten erfolgte über eine von J. WERNER modifizierte Variante des Programms „Microcal Origin Version 3.78“ der Firma Microcal Software, Inc., was den Vorteil bot, daß Absorptions- und Dispersionskurven gleichzeitig gefittet werden konnten. Zum Fit kam im allgemeinen folgende Gleichung zum Einsatz

$$\varepsilon^* = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} + \frac{jA}{f^N} + \frac{B}{f^M} \quad (17).$$

1
2
3
4
5

Dabei beschreiben **2** und **3** je einen Relaxationsmechanismus, **4** den Anstieg in der Absorptionskurve, welcher durch die Leitfähigkeit hervorgerufen wird, und **5** den Anstieg in der Dispersionskurve, der durch das Ausbilden einer dielektrischen Doppelschicht verursacht wird. Die spezifische Leitfähigkeit σ läßt sich aus Faktor A von Term **4** nach

$$\delta = A \cdot 2\pi\varepsilon_{0,v} \cdot \frac{F}{d} \quad R = \rho \frac{d}{F} \quad \sigma = A \cdot 2\pi\varepsilon_{0,v} \quad (18)$$

mit $\delta=R^{-1}$ =Leitwert, $\rho=\sigma^{-1}$ =spezifischer Widerstand d =Abstand und F =Fläche der Kondensatorplatten bestimmen, wenn $N=1$ ist.

4. Untersuchungen an Substanzen mit „bananenförmiger“ Molekülgestalt

4.1 Einleitung und Substanzübersicht

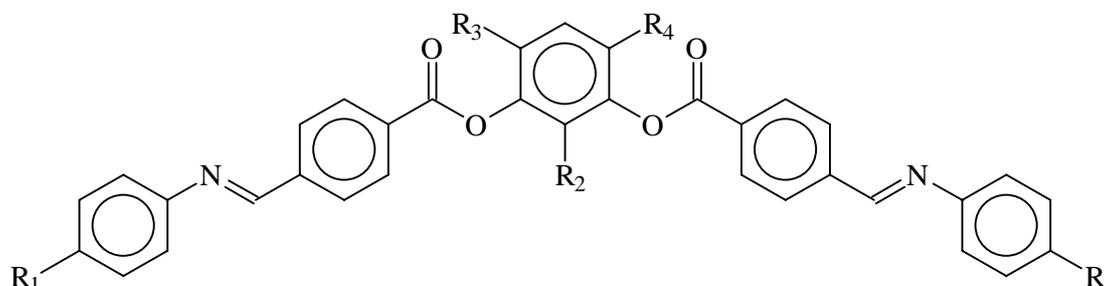
Seit 1996 TAKEZOE und Mitarbeiter ferroelektrisches Schalten an flüssigkristallinen achiralen bananenförmigen Molekülen vorstellten [51], ist das Interesse an derartigen Substanzen international stark gestiegen. In den Arbeitsgruppen von WEISSFLOG [52] und TSCHIRSKE [53] wurde in den folgenden Jahren die Molekülgestalt systematisch variiert, um neue Phasen zu finden und die Umwandlungstemperaturen zu senken. DIELE und PELZL konnten mittels röntgenographischer und thermodynamischer Untersuchungen zwischen fünf neuen Mesophasen unterscheiden [54], welche die Bezeichnungen B_1 , B_2 und B_5 bis B_7 besitzen. Die von anderen Gruppen zugeordneten Phasen B_3 und B_4 ordneten sie als kristallin ein. Die Phasenbezeichnung bezieht sich dabei auf den Workshop „Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules“, der im Dezember 1997 in Berlin stattfand. Probleme bereitet die Orientierung der Proben, so daß die strukturelle Charakterisierung der Phasen sich als schwierig erwies. LINK und Mitarbeiter [55] sowie BRAND et al. [56] zeigten, daß es verschiedene Möglichkeiten der Anordnung solcher Moleküle, einschließlich chiraler, gibt. So können ferroelektrische oder antiferroelektrische Phasen erwartet und helikale Überstrukturen ausgebildet werden. Mit Hilfe der Röntgenmethode wurde bisher als grundlegende strukturelle Eigenschaft eine Ähnlichkeit zu smektischen C-Phasen erkannt [57]. Wichtig für unsere Untersuchungen ist, daß der Weitwinkelreflex diffus ist. Die Fluktuation in den lateralen Abständen sollte eine Reorientierung der Moleküle um ihre Längsachsen zulassen. Aus methodischer Sicht gibt es jedoch für die Röntgenuntersuchungen Probleme, antiferroelektrische Anordnungen oder größere Überstrukturen zu erkennen. Es sind daher weitere Methoden zur Charakterisierung der B_n -Phasen erforderlich, wobei sich aufgrund der strukturellen Eigenschaften dynamische Untersuchungen anbieten.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden unterschiedliche Substanzen mit bananenförmiger Molekülgestalt untersucht. So standen Verbindungen mit und ohne Azomethineinheiten im Blickpunkt des Interesses. Eine Unterscheidung der Substanzen

durch die $-C=N$ -Gruppe ist aus dielektrischer Sicht sinnvoll, da *Schiff*'sche Basen thermisch instabil sind.

1. Bananenförmige Moleküle mit Azomethingruppen

(Synthese in der Arbeitsgruppe WEISSFLOG / HALLE)

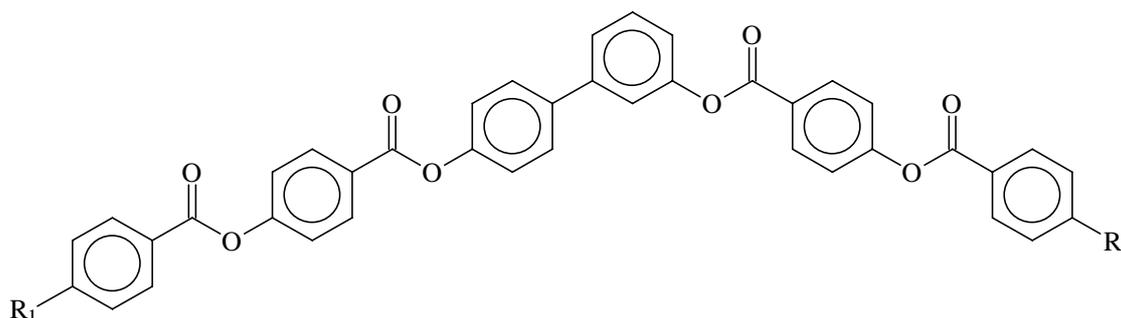


| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | Phasenumwandlungstemperaturen in K nach [54,57] |
|-----------|-----------------------------------|------------------|----------------|----------------|---|
| S1 | -OC ₈ H ₁₇ | -H | -Cl | -H | Kr 393 B ₂ 406 I |
| S2 | -C ₁₄ H ₂₉ | -H | -Cl | -H | Kr 341 B ₂ 400 I |
| S3 | -OC ₁₀ H ₂₁ | -H | -Cl | -Cl | Kr 384 (Sm \tilde{C} 370) N 413 I |
| S4 | -OC ₇ H ₁₅ | -NO ₂ | -H | -H | Kr 358 B ₇ 449 I |
| S5 | -OC ₈ H ₁₇ | -NO ₂ | -H | -H | Kr 389 B ₇ 450 I |
| S6 | -OC ₁₂ H ₂₅ | -NO ₂ | -H | -H | Kr 358 B ₇ 446 I |

Tabelle 1

2. Bananenförmige Moleküle ohne Azomethingruppen

(Synthese in der Arbeitsgruppe TSCHERSKE / HALLE)



| | R1 | Phasenumwandlungstemperaturen in K nach [53] |
|-----------|-----------------------------------|--|
| S7 | -OC ₁₂ H ₂₅ | Kr ₁ 355 Kr ₂ 379 B ₂ 432 I |
| S8 | -C ₁₂ H ₂₅ | M 351 B ₂ 429 I |

Tabelle 2

Es war erforderlich, die zum Teil sehr hohe Leitfähigkeit der Proben zu reduzieren. Um dies zu erreichen, wurden alle Substanzen zweifach aus einem Gemisch von Toluol/Heptan im Verhältnis 1:5 umkristallisiert. Die in Ethylacetat gelöste Verbindung **S2** wurde zusätzlich über eine kurze (ca. 3 cm) Aluminiumoxid-Säule (neutral, Aktivitätsstufe I, Firma MERCK) gereinigt und anschließend durch einen Microfilter vom Rest des Trennungsmittels befreit. Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden nach jeder Messung überprüft. Die Meßdaten wurden nur akzeptiert, wenn die Klärtemperatur nach der Messung nicht mehr als 3 K von der eingesetzten Probe abwich.

Die Substanzen mit einer B_n -Phase konnten weder durch ein externes elektrisches (35V) noch durch ein Magnetfeld (0,7 T) orientiert werden. Im Gegensatz dazu war es möglich, Probe **S3** in den Haupttrichtungen zu vermessen. So zeigt Abb.8 die Meßwerte und die nach Gleichung (17) gefitteten Kurven, wobei die Terme **3** und **5** nicht berücksichtigt wurden.

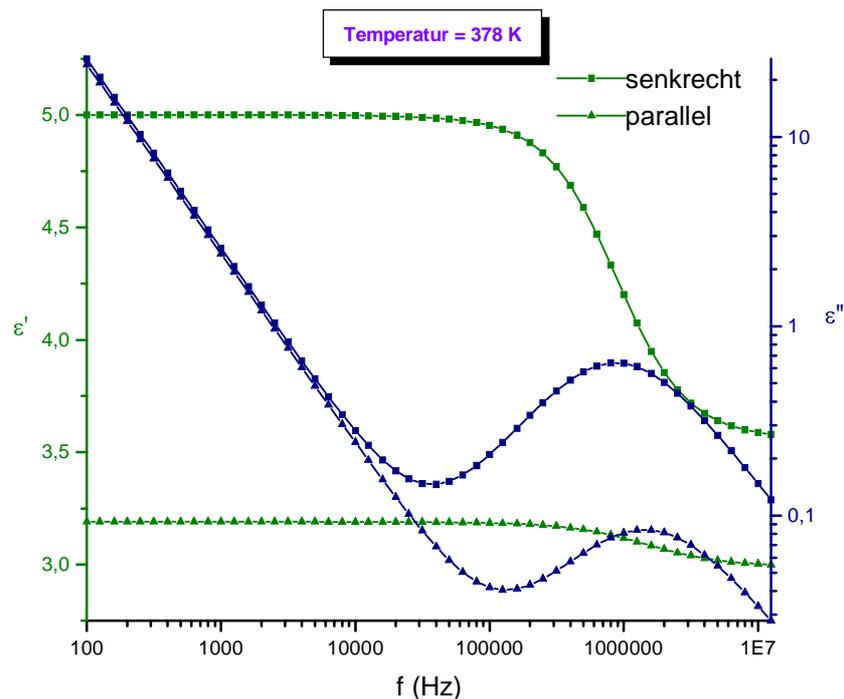


Abb.8: Absorptions- und Dispersionskurven der Substanz **S3** bei paralleler und senkrechter Orientierung (nematische Phase). Die Fitwerte können dem Anhang entnommen werden.

Die Ergebnisse der Analyse dielektrischen Daten sind in Abb. 9 und 10 dargestellt. Abb.9A zeigt den für nematische Phasen mit negativer dielektrischer Anisotropie

typischen Verlauf von $\epsilon_{0\parallel}$ und $\epsilon_{0\perp}$. Der Abfall von $\epsilon_{0\perp}$ in der $S_{\tilde{C}}$ -Phase deutet auf eine Umorientierung der Molekülachsen bezüglich des Magnetfeldes hin. Es wurde ein COLE-COLE-Verteilungsparameter von $\alpha \approx 0,1$ erhalten. Da es sich bei Verbindung S3 um symmetrische Moleküle handelt, sollte bei tiefen Frequenzen keine Absorptionsstufe, die auf die Rotation um die kurze Molekülachse zurückzuführen ist, auftreten.

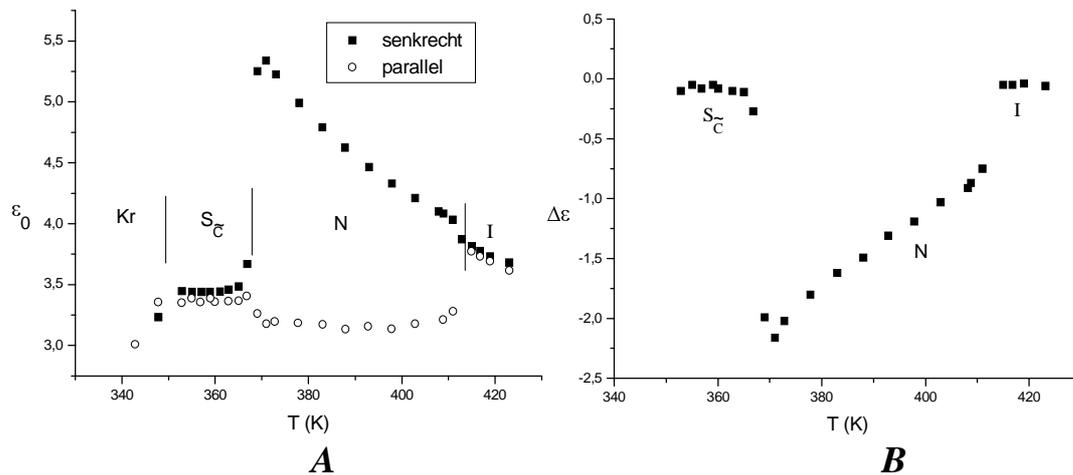


Abb.9: Statische Dielektrizitätskonstanten (A) und dielektrische Anisotropie (B) von S3

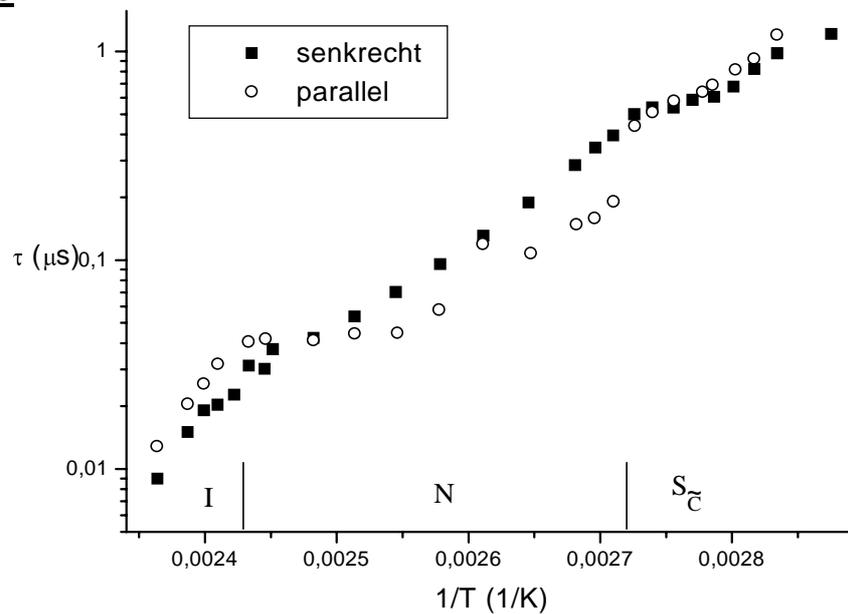


Abb.10: Relaxationszeiten von Substanz S3. Wegen der geringen Intensität ist der Fehler in paralleler Richtung größer.

Das kann, wie in Abb.8 gezeigt, bis zu $f=100\text{Hz}$ experimentell bestätigt werden. Außerdem sollte für die Reorientierung um die kurze Molekülachse an reinen niedermolekularen Substanzen ein DEBYE-Prozeß mit $\alpha=0$ gefunden werden. Die

beobachtete Relaxation kann also nur der Reorientierung um die Moleküllängsachse zugeordnet werden. Es spricht auch für diese Zuordnung, daß in senkrechter Richtung ein bedeutend höheres dielektrisches Inkrement nachzuweisen ist. Das ist nach dem Modell von MAIER und MEIER [58] zu erwarten. Die Absorption in paralleler Richtung kann durch die Fluktuation der Längsrichtung der Moleküle, ausgedrückt durch den Ordnungsgrad, erklärt werden. Aus dem Verhältnis der zugehörigen Inkremente $\Delta_{\parallel}=0,20$ und $\Delta_{\perp}=1,38$ kann nach [59] ein nematischer Ordnungsgrad von $S=0,80$ abgeschätzt werden. Die verhältnismäßig hohen Relaxationszeiten sind ein Resultat der hohen Viskosität. Vergleichbare Untersuchungen, bei denen außerdem noch die Reorientierung um die kurze Molekülachse beobachtet wurde, ergaben für die Reorientierung um die Moleküllängsachse ähnliches Verhalten [60_{a,b}].

4.2 Untersuchungen an Substanzen mit B_2 -Phasen

4.2.1 Dielektrische Untersuchungen an Substanz S1

Als erste Probe mit einer B_2 -Phase wurde die mono-Chlor-substituierte Verbindung S1 untersucht. Die Substanz zeigt antiferroelektrisches Schalten [54].

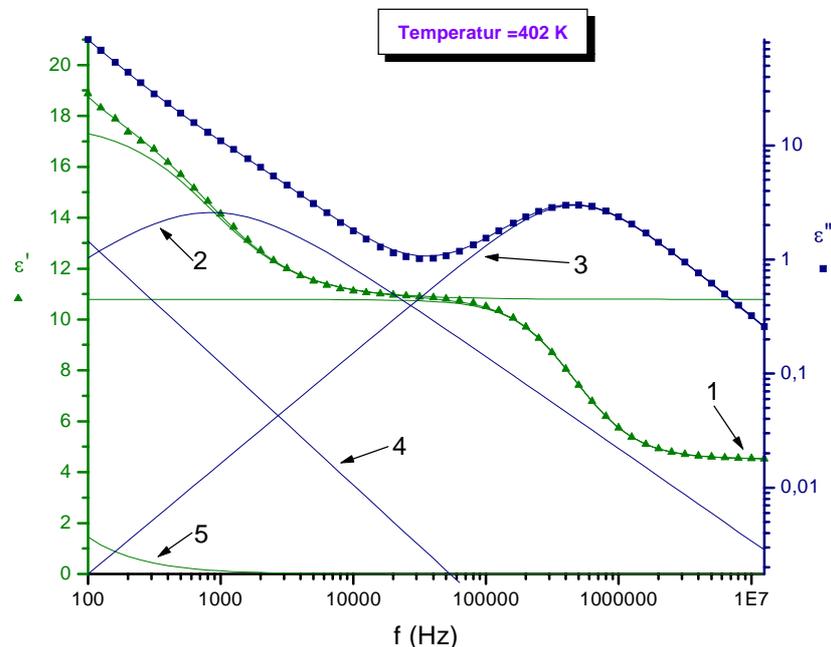


Abb.11: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz S1. Die Zahlen beziehen sich auf die Terme in Gleichung (17)

Die dielektrischen Meßdaten in der B₂-Phase, ein Beispiel ist in Abb.11 dargestellt, können mit zwei COLE-COLE-Mechanismen, einen Leitfähigkeitsterm und einen Term für die dielektrische Doppelschicht bei niederen Frequenzen nach Formel (17) beschrieben werden. Ein Versuch, die Auswertung einfacher zu gestalten, indem der tieffrequente Mechanismus nicht berücksichtigt wurde, scheiterte. Es traten größere systematische Abweichungen zwischen Meßdaten und gefitteter Kurve auf. Das galt für alle Meßwerte in der B₂-Phase.

Die statischen Dielektrizitätskonstanten sind in Abb.12A dargestellt, ebenso wie die zugehörigen Relaxationszeiten (Abb.12B).

Es konnten COLE-COLE-Verteilungsparameter von $\alpha_1 \approx 0,2$ (niederfrequent) sowie $\alpha_2=0,10$ in der B₂-Phase und 0,17 (I) bestimmt werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen an **S3** ergibt, daß es sich bei dem hochfrequenten Mechanismus um die Reorientierung um die lange Molekülachse handeln muß. GRANDE [54] konnte durch NMR-Messungen zeigen, daß die nahezu stäbchenförmige Molekülgestalt der Dichlorverbindung im Unterschied zu den bananenförmigen Verbindungen zu einer ungehinderteren und damit schnelleren Reorientierung führt.

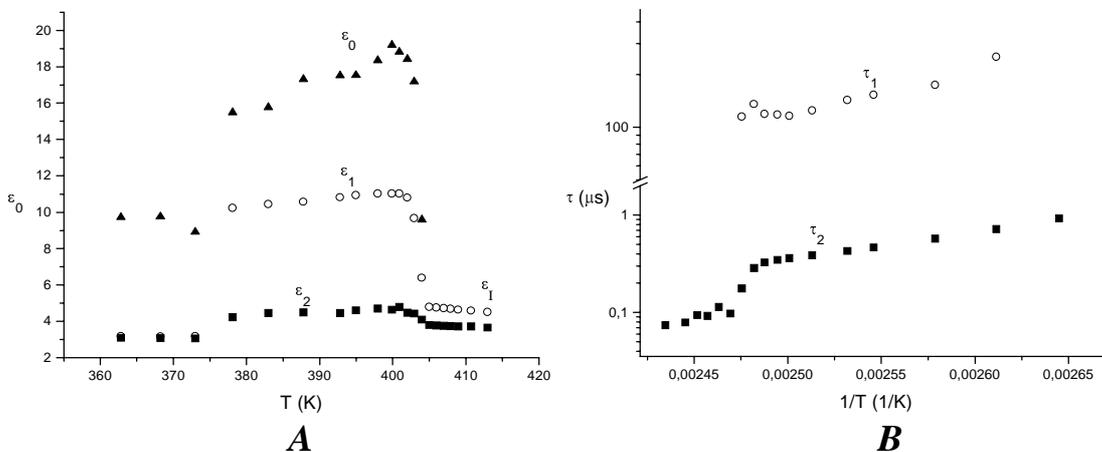


Abb.12: Statische Dielektrizitätskonstanten (A) und Relaxationszeit für den nieder- und hochfrequenten Mechanismus von **S1**

Es wurden für den hochfrequenten Mechanismus Aktivierungsenergien von 50 ± 1 kJ/mol in isotroper Phase und 95 ± 1 kJ/mol in der B₂-Phase ermittelt. Neu ist, daß am Übergang I/B₂ eine sprunghafte Erhöhung von τ_2 auftritt. Es konnte ein Retardationsfaktor $p = \tau_2(B_2)/\tau_2(I)$ von 3,8 ermittelt werden. Vergleichbare

Hochtemperaturphasen (N, S_A, S_C) zeigen ein derartiges Verhalten nicht. Als Beweis kann auch Abb.10 herangezogen werden.

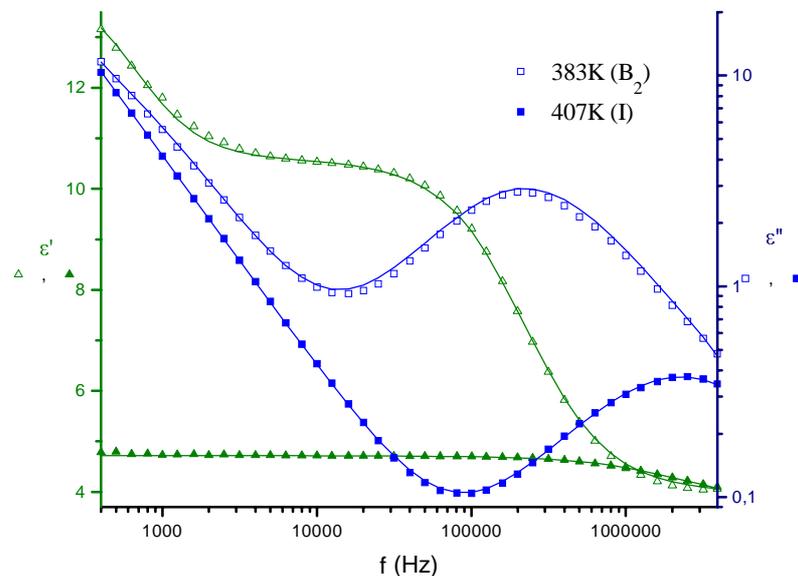


Abb.13: Meßwerte und Fitkurven in isotroper (407 K) und B₂-Phase (383 K)

Überraschend ist auch der starke Anstieg des dielektrischen Inkrementes an der Phasengrenze I/B₂. Vorausgesetzt, ein einachsiges System hat in isotroper Phase eine statische Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_I=4,8$ und die minimalen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{1a} und ϵ_{1b} von 2,5, so ist nach $(\epsilon_{1a}+\epsilon_{1b}+\epsilon_{1c})/3=\epsilon_I$ mit einem Wert für ϵ_{1c} von 9,4 zu rechnen. Die experimentellen Daten ergaben jedoch an einer nicht-orientierten Probe einen Wert von über 11, was als klares Indiz für eine starke positive Dipolkorrelation zu werten ist. Diese Aussage muß sich auf die Richtung senkrecht zur Moleküllängsachse beziehen, da nur dieses Dipolmoment bei der Drehung um die Längsachse geändert wird. Man kann also davon ausgehen, daß zum Teil parallel angeordnete Dipole als „Molekülpaare“ in der B₂-Phase rotieren. Das beweist eine ferroelektrische Anordnung im Nahordnungsbereich. Der niederfrequente Mechanismus weist eine Relaxationszeit τ_1 mit einer geringen Aktivierungsenergie von $E_A=44\pm 4\text{kJ/mol}$ und ein dielektrisches Inkrement $\Delta_1=\epsilon_0-\epsilon_1$ bis zu 6 auf. Mit diesen Ergebnissen kann die Reorientierung um die kurze Molekülachse nicht beschrieben werden, da in diesem Fall höhere E_A -Werte und kleinere Inkremente erwartet werden [61]. Ebenso spricht gegen diesen Prozeß, daß der Mechanismus nicht in isotroper Phase gefunden wurde. Wie nämlich Abb.13 zeigt, ist bei der mit vollen grünen Dreiecken gekennzeichnete Dispersionskurve in isotroper Phase unterhalb des bereits

diskutierten Dispersionsgebietes bei ca. 2 MHz kein weiteres im Bereich von 1-10 kHz zu erkennen. Es ist anzunehmen, daß ein kollektiver dynamischer Prozeß für das Erscheinen dieses Absorptionsgebietes verantwortlich ist.

4.2.2 Dielektrische Untersuchungen an Substanz S2

Wie in Tabelle 1 ersichtlich, unterscheiden sich S1 und S2 nur in den Flügelgruppen R_1 .

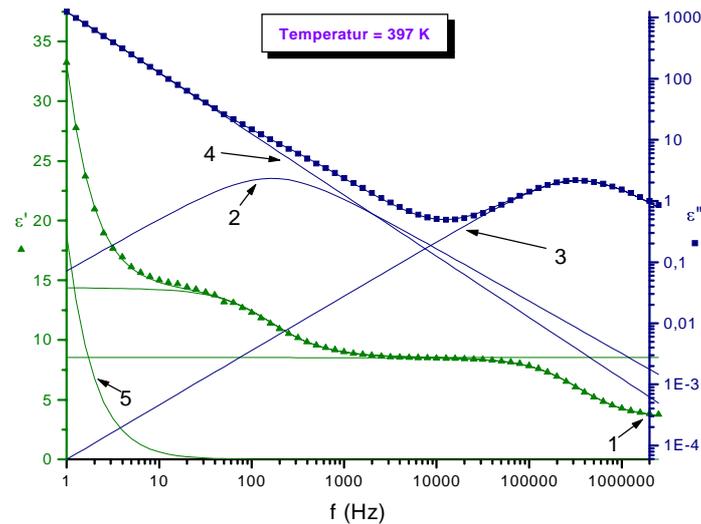


Abb.14: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz S2

Die spezielle Reinigung von S2 ergab ein deutliches Absinken des Leitfähigkeitsanteiles. Das führte dazu, daß der niederfrequente Mechanismus sichtbar wurde und mit höherer Zuverlässigkeit ausgewertet werden konnte. Die Auswertung und Zuordnung der dielektrischen Daten erfolgte wie bei Verbindung S1.

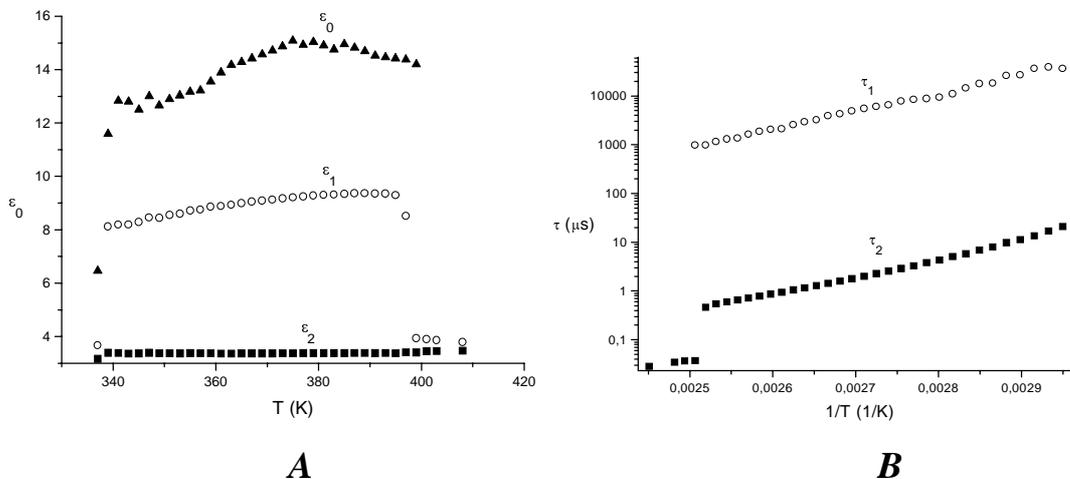


Abb.15: Statische Dielektrizitätskonstanten (A) und Relaxationszeit (B) für den nieder- und hochfrequenten Mechanismus von S2

Es wurden COLE-COLE-Verteilungsparameter von $\alpha_1=0,16$ (nur B₂-Phase) und $\alpha_2=0,10$ (isotrope und B₂-Phase) ermittelt. Die Aktivierungsenergien betragen für den hochfrequenten Prozesses 43 ± 7 kJ/mol in isotroper Phase und 70 ± 1 kJ/mol in der B₂-Phase. Der Retardationsfaktor p für die Phasenumwandlung I/B₂ hat einen Wert von 12,2. Der Anstieg von ϵ_1 am Übergang I/B₂ läßt sich wie bei Verbindung **S1** erklären. Die statische Dielektrizitätskonstante in der isotropen Phase wurde zu $\epsilon_f=3,9$ ermittelt. Als Minimalwerte für ϵ_{1a} und ϵ_{1b} kann die Dielektrizitätskonstante in fester Phase von 2,9 angenommen werden. Das führt nach $(\epsilon_{1a}+\epsilon_{1b}+\epsilon_{1c})/3=\epsilon_f$ zu einem Wert für ϵ_{1c} von 5,9. Experimentell wurde aber ein Wert von 9 gefunden. Dies kann wiederum als starke positive Dipolkorrelation in senkrechter Richtung gewertet werden. Noch deutlicher ist dieses Verhalten an den dielektrischen Inkrementen für die Reorientierung um die Moleküllängsachse Δ_2 in Abb.16A sichtbar. Der niederfrequente Mechanismus wurde ebenfalls nur in der B₂-Phase mit einer Aktivierungsenergie von 71 ± 1 kJ/mol und einem dielektrischen Inkrement von 6, wie in Abb.16 (A) dargestellt, gefunden. Auffallend ist die Differenz der ϵ_2 -Werte von Substanz **S1** und **S2**, wie in Abb.16 (B) dargestellt. Es sei daran erinnert, daß ϵ_2 den hochfrequenten Grenzwert von ϵ' nach Formel (1) darstellt. Nach der von uns gegebenen Interpretation des hochfrequenten Mechanismus kann ϵ_2 die Reorientierung von Dipolen um die Moleküllängsachse nicht mehr enthalten. Experimentell wurde jedoch gefunden, daß $\epsilon_2(\mathbf{S1}) > \epsilon_2(\mathbf{S2})$ in der B₂-Phase ist. Für den Unterschied um ca. 1 DK-Einheit dürfte die längere unpolare Alkylgruppe von **S2** nicht ausschlaggebend sein. Es ist daher anzunehmen, daß die endständigen Alkyloxygruppen von **S1** ein weiteres dielektrisches Absorptionsgebiet um 100MHz hervorrufen. Sie können also bei 10 MHz auch in der B₂-Phase der Frequenz des äußeren Feldes noch folgen. Es ist somit davon auszugehen, daß die von uns gefundene hochfrequente Absorptionsstufe nur durch die Reorientierung des relativ starren Mittelteils des Moleküls entsteht. Das führt zu der Aussage, daß nur der Mittelteil für die starke positive Dipolkorrelation verantwortlich ist oder in anderen Worten: **Die ferro- und antiferroelektrischen Eigenschaften entstehen durch spezielle Packungen der Mittelteile von bananenförmigen Molekülen.**

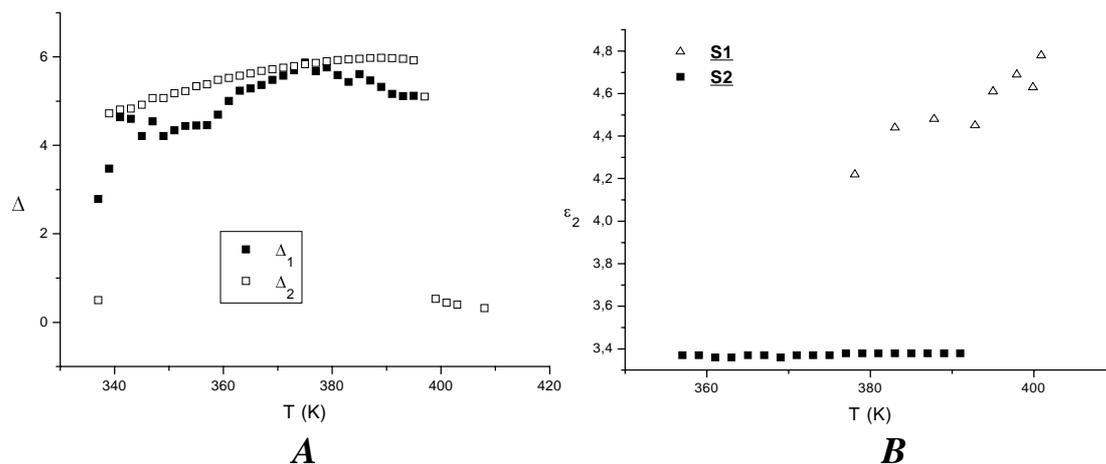


Abb.16: Dielektrische Inkremente (A) von **S2** und Vergleich der ϵ_2 -Werte (B) von **S1** und **S2**

4.2.3 Dielektrische Untersuchungen an Substanz **S7**

Die dielektrischen Absorptions- und Dispersionskurven in der B_2 -Phase sowie die zugehörigen Fitkurven sind in Abb.17 dargestellt. Ebenso wie bei den Substanzen **S1** und **S2** könne die Meßdaten durch zwei COLE-COLE-Mechanismen, einen Leitfähigkeitsterm und einen Term für die dielektrische Doppelschicht bei niederen Frequenzen beschrieben werden. Die Substanz **S7** wurde beim Aufheizen und beim Abkühlen mit verschiedenen Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten vermessen. Derartige Untersuchungen waren hier erstmals möglich, da die Proben thermisch stabiler waren. Abb.18 zeigte die statischen Dielektrizitätskonstanten und Abb.19 die zugehörigen Relaxationszeiten. Die dielektrischen Daten von **S7** lassen folgende Schlußfolgerungen zu. Die gute Übereinstimmung der hochfrequenten Relaxationszeiten τ_2 kann als Beweis angesehen werden, daß es sich immer um ein und den selben Mechanismus handelt, nämlich die Reorientierung des zentralen Molekülteiles um die lange Molekülachse.

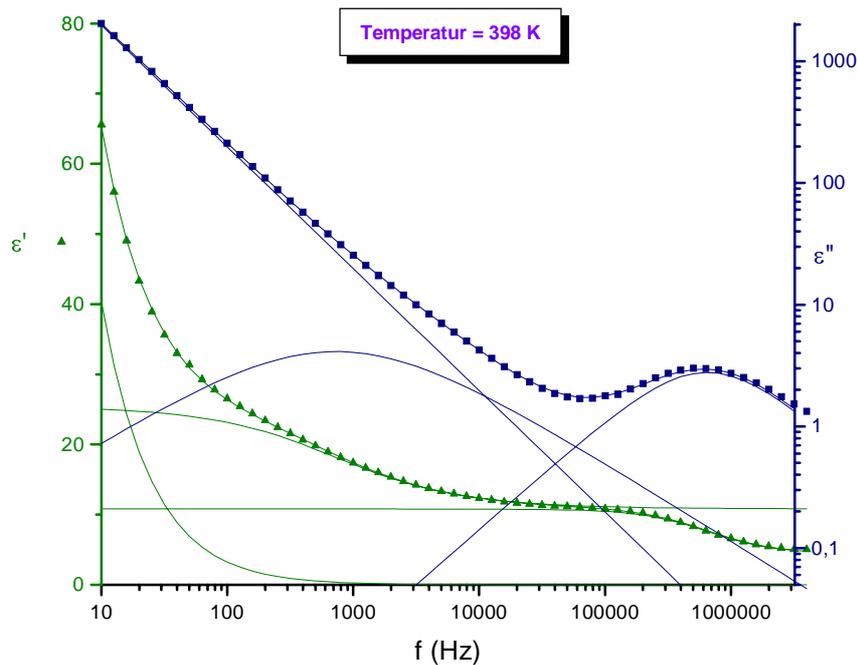


Abb.17: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz **S7**

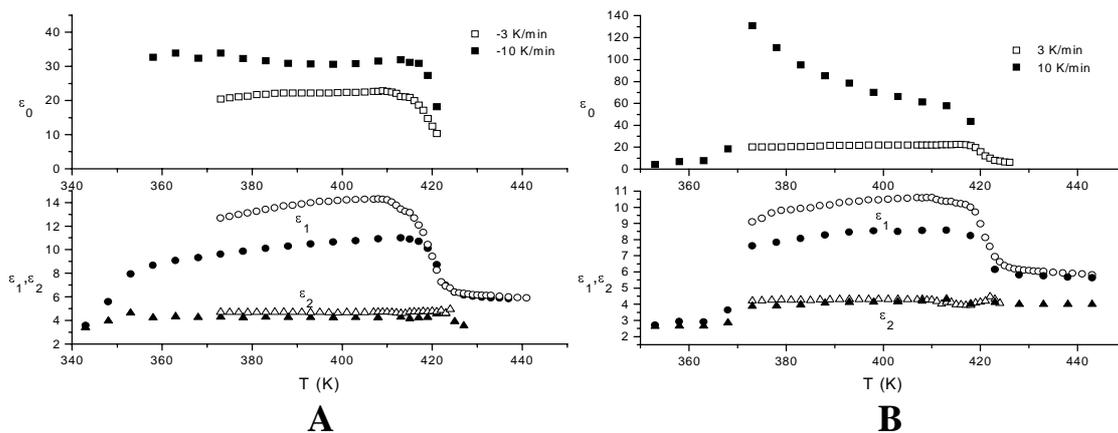


Abb.18: Statische Dielektrizitätskonstanten von **S7** während des Abkühlens (**A**) und Aufheizens (**B**) bei verschiedenen Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten

Der beobachtete Sprung der Relaxationszeiten am Übergang I/B_2 lag bei 6,9. Der niederfrequente Prozeß kann wie bei den vorangegangenen beiden Proben nicht mit der Reorientierung um die kurze Molekülachse erklärt werden. Auffallend ist, daß bei schnellerem Abkühlen die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 größer als bei langsamerem Abkühlen ist (Abb.18A). Ursache dafür könnten die große Fehlerbreite bei der Ermittlung von ϵ_0 , Zersetzung der Probe, unterschiedliche Orientierung oder verschiedene Größe der ferroelektrischen Cluster sein. Wiederholungsmessungen

bestätigen diesen Befund, so daß wir als Ursache für diesen Mechanismus die Reorientierung ferroelektrischer Cluster ansehen. Die Unterschiede in der Intensität und der Relaxationszeit des niederfrequenten Mechanismus bei den unterschiedlich schnellen Aufheiz- und Abkühlvorgängen kann mit verschiedenen Orientierungen und Größen der ferroelektrischen Cluster erklärt werden.

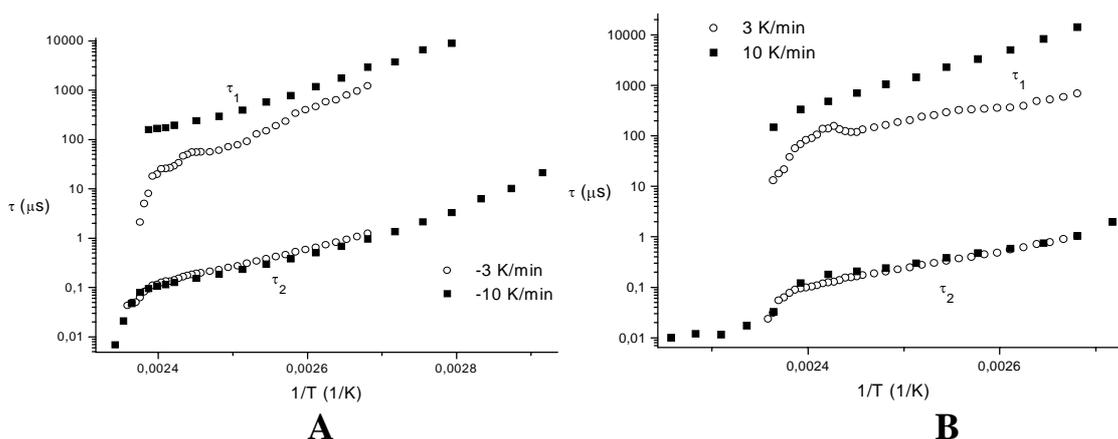


Abb.19: Relaxationszeiten von **S7** während des Abkühlens (**A**) und Aufheizens (**B**) bei verschiedenen Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten

4.2.4 Dielektrische Untersuchungen an Substanz **S8**

Die Verbindung **S8** zeigte ähnliches dielektrisches Verhalten wie **S2**. Es können wiederum in der B_2 -Phase, wie in Abb.20 dargestellt, zwei COLE-COLE-Mechanismen, ein Term für Leitfähigkeit und ein Term für die dielektrische Doppelschicht den Meßdaten zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Datenanalyse sind in Abb.21 graphisch dargestellt.

Die Differenz der ϵ_2 -Werte bei Verbindung **S7** und **S8** ist, wie in Abb.22 dargestellt, analog zu denen der Substanzen **S1** und **S2** und läßt sich ebenso erklären. Die Alkyloxy-Verbindung **S7** weist höhere ϵ_2 -Werte gegenüber **S8** auf. Der Vergleich an Proben gleicher Alkylkettenlänge unterstreicht die bereits getroffenen Aussagen, daß die Alkyloxygruppe sich unabhängig vom „starren“ Molekülmitteilmittelteil reorientiert und daß folglich nur die „starren“ Mittelteile für die Ausbildung der ferroelektrischen Eigenschaften verantwortlich ist.

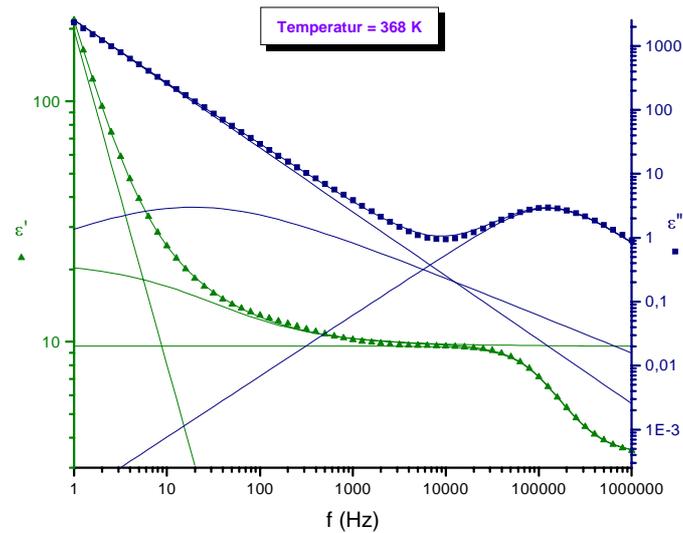


Abb.20: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz **S8**

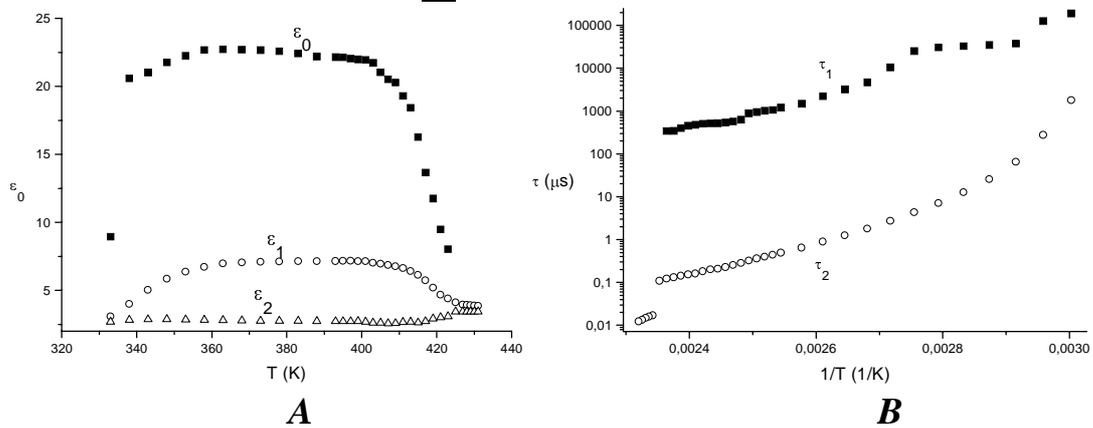


Abb.21: Statische Dielektrizitätskonstanten (**A**) und Relaxationszeit (**B**) für den nieder- und hochfrequenten Mechanismus von **S8**

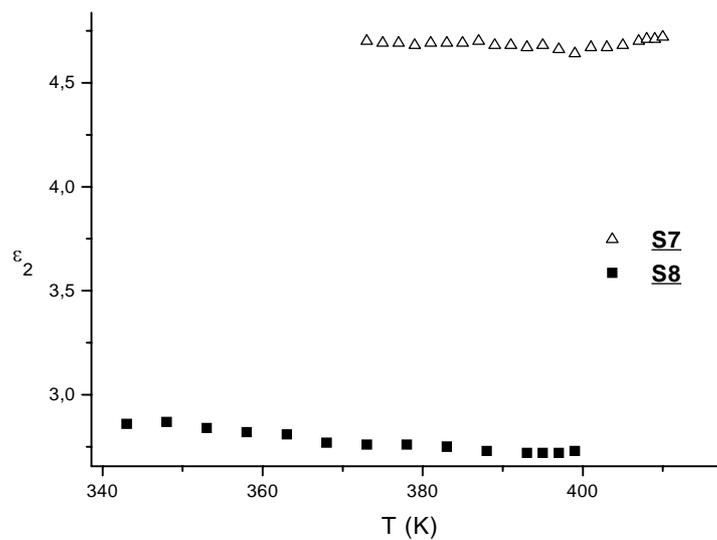


Abb.22: Vergleich der ϵ_2 -Werte von **S7** und **S8**

Abb.21B läßt eine weitere Besonderheit erkennen, und zwar das bereits in Abb. 19A sichtbare Abweichen vom Arrheniusverhalten bei niedrigeren Temperaturen. Es wurde daher bei Verbindung **S8** im Temperaturbereich von 388 K bis 333 K für den hochfrequenten Mechanismus die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung

$$\tau_2 = \tau_{2\infty} \exp[A/(T-T_V)] \quad (18)$$

herangezogen. Dabei wurde eine Vogel-Temperatur von $T_V=307$ K bestimmt.

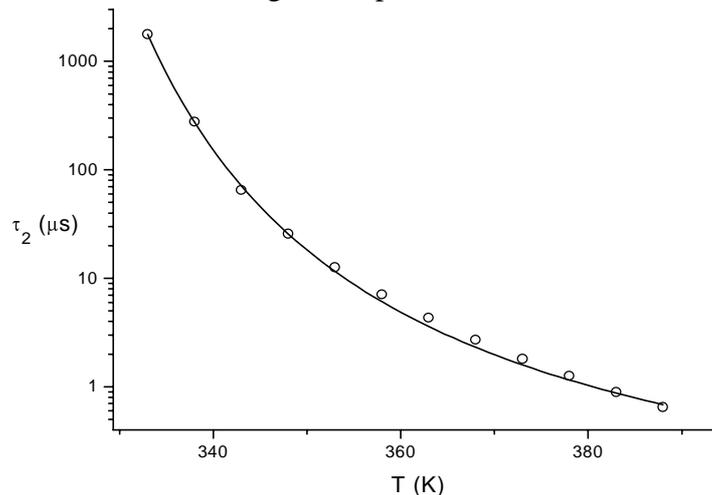


Abb.23: Nach der VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung gefitteter Glasübergang von **S8** im Temperaturbereich von 388 K bis 333 K

Das sollte eine kalorimetrisch ermittelte Glastemperatur T_G von etwa 340 K ergeben, da T_G etwa 30-50K höher als T_V ist [62]. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die Probe eine hohe Viskosität besitzt. Dies führt einerseits dazu, daß die Reorientierung um die Moleküllängsachse nicht wie zu erwarten bei 100 MHz sondern bei 1 MHz auftritt. Andererseits gestattet eine Glastemperatur, die über Raumtemperatur liegt, den Einsatz der *Atomic Force Microscopy* zur Untersuchung der Strukturierung im μ m-Bereich (siehe nächstes Kapitel).

4.2.5 AFM-Untersuchungen an Substanzen mit B₂-Phasen

Von Dr. A. HAUSER wurden Substanzen mit B₂-Phasen mittels Atomic-Force-Microscopy (AFM) untersucht [63]. Die Substanzen wurden dabei wie folgt präpariert. Substanz **S7** wurde in den isotropen Zustand auf 443 K aufgeheizt, anschließend mit 1K/min in die B₂-Phase auf 432 K und dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Verbindung **S8** hingegen wurde aus isotroper Phase mit 0,2 K/min in die B₂-Phase abgekühlt und dann mit 2 K/min auf Raumtemperatur gebracht. Dabei kamen Glas-Sandwich-Zellen zum Einsatz, von welchen nach der beschriebenen Füllprozedur das Deckplättchen abgenommen wurde. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem TMX 2000 Explorer und Discoverer Scanning Probe Mikroskop der Firma Topometrix durchgeführt. Die Proben wurden im kontaktlosen Verfahren untersucht (Cantilever-Resonanz-Frequenz: 280-320 kHz).

In Abb.24-28 sind die sich ergebenden AFM-Aufnahmen dargestellt.

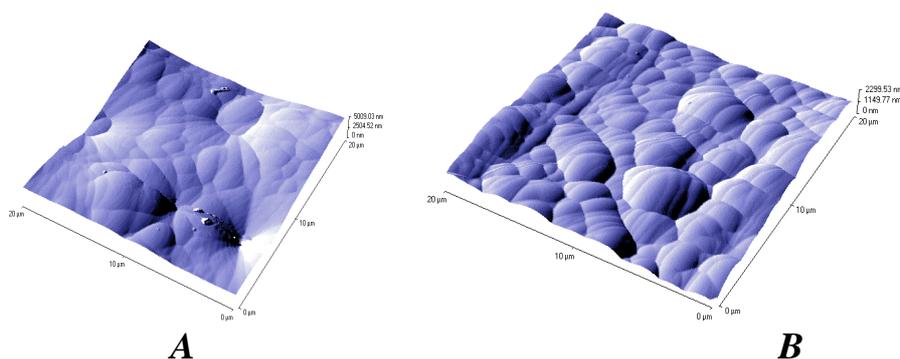


Abb.24: 3D-Darstellung von AFM-Aufnahmen von Substanz **S7** an verschiedenen Stellen der Probe

Die untersuchten Proben zeigen verschiedenartige Domänen. In Abb.24A sind zum Beispiel focal-konische Domänen dargestellt. Sie zeichnen sich durch eine starke Modellierung der Oberfläche aus. Die Höhenunterschiede können dabei bis 1 μm betragen [63]. Das wird auch an S_A-Phasen beobachtet [64, 65]. Im Gegensatz zu den klassischen Bildern der S_A-Phase treten hier zusätzliche Disklinationslinien auf, die das Oberflächenprofil stark verändern (Abb.24B und 25). So wurden auch Aufnahmen erhalten, die an ein „Bruchschollengebirge“ erinnern (Abb.26 bis 28). Die auftretenden Brüche könnten dabei z.B. durch das schnelle Abkühlen oder durch energetische Spannungen entstanden sein. Interessant ist, daß die Abstufungen 4 und 5 in Abb.28 (ca. 12 und 18 nm) etwa der doppelten bzw. dreifachen Moleküllänge entsprechen.

Daraus kann gefolgert werden, daß die B₂-Phase Überstrukturen aufweist. In diesem Fall sind es die dielektrisch nachgewiesenen ferroelektrischen Cluster unterschiedlicher Größe, welche sich im elektrischen Feld orientieren.

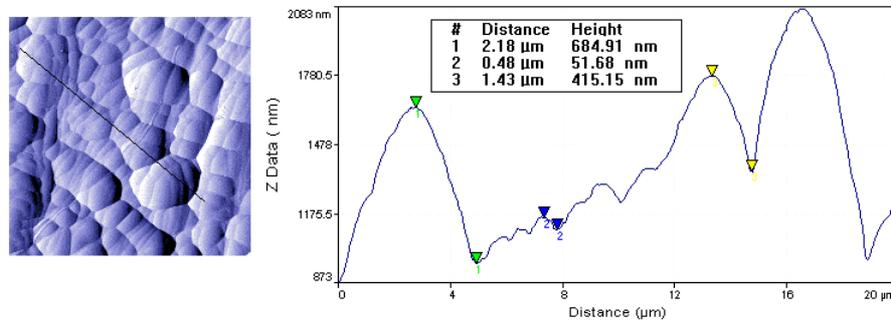


Abb.25: AFM-Aufnahme und ein sich daraus ergebendes Oberflächenprofil von **S7**

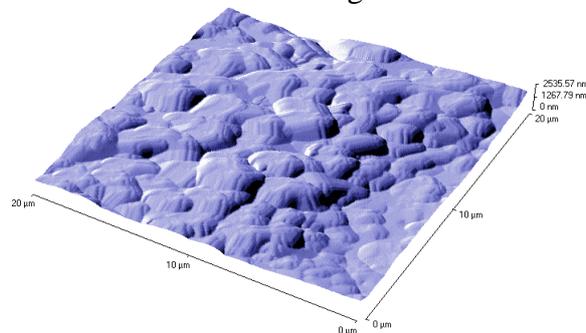


Abb.26: 3D-Darstellung von AFM-Aufnahmen von Substanz **S8** an verschiedenen Stellen der Probe

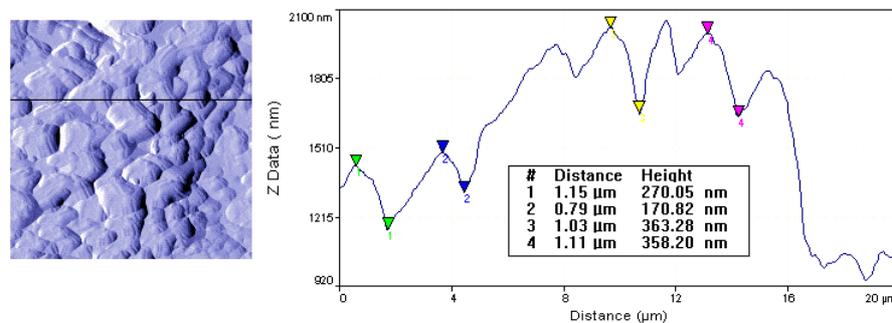


Abb.27: AFM-Aufnahme und ein sich daraus ergebendes Oberflächenprofil von **S8**

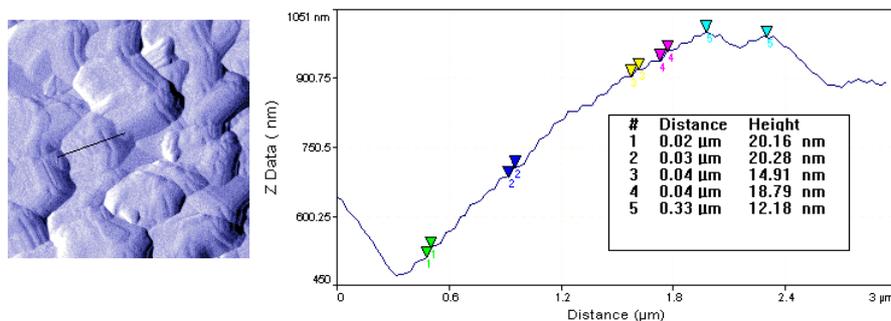


Abb.28: Vergrößerter Ausschnitt einer AFM-Aufnahme und ein sich daraus ergebendes Oberflächenprofil von **S8**

4.2.6 Zusammenfassende Diskussion

Dielektrische Untersuchungen an B_2 -Phasen ergaben an allen hier untersuchten Beispielen analoges Verhalten: ein hochfrequentes und ein niederfrequentes Absorptionsgebiet. Die hochfrequente Absorptionsstufe tritt sowohl in der isotropen wie auch in der B_2 -Phase auf, die niederfrequente nur in der B_2 -Modifikation. Als molekularer Mechanismus der hochfrequenten Absorptionsstufe wird die Reorientierung des „starren“ Mittelteils um die Moleküllängsachse angesehen. Anhand der beobachteten hochfrequenten Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 konnte durch den Vergleich von Proben mit Alkyl- und Alkyloxygruppen gezeigt werden, daß die polaren Alkyloxygruppen ein separates Relaxationsgebiet oberhalb 10 MHz besitzen müssen. Zwei Besonderheiten wurden für die Reorientierung der Querdipolmomente um die Moleküllängsachse beobachtet:

1. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_1 steigt an der Umwandlung I/B_2 stärker an, als für einen einachsigen Kristall bei idealer Orientierung und dem Ordnungsgrad $S=1$ erwartet werden kann. Damit unterscheidet sich diese Umwandlung deutlich vom I/N - oder N/S_C -Übergang an chemisch vergleichbaren Proben. Für die Inkremente gilt $\Delta(B_2) > 3\Delta(I)$. Daraus kann auf eine starke positive dipolare Korrelation geschlossen werden. Wir sehen dieses Ergebnis als ein Beweis für die Ausbildung ferroelektrischer Cluster im Nahordnungsbereich an.
2. In allen Fällen wurde an der Phasenumwandlung I/B_2 eine sprunghafte Zunahme der Relaxationszeit gefunden.

Alle Substanzen lieferten am Phasenübergang I/B_2 ungewöhnliches Verhalten. So zeigte sich beim Abkühlen eine zusätzliche niederfrequente Relaxation, die beim Aufheizen an der Phasengrenze I/B_2 wieder verschwand. Dieses Verhalten sowie die hohen dielektrischen Inkremente und geringen Aktivierungsenergien sprechen gegen die Zuordnung dieses Prozesses als Reorientierung um die kurze Molekülachse. Es ist anzunehmen, daß diese Absorptionsstufe mit einer Bewegung von unregelmäßig geordneten ferroelektrischen Clustern zusammenhängt. Ein Indiz für regelmäßige Überstrukturen ergibt sich aus AFM-Aufnahmen nicht. Auffallend ist das elektrooptische Schaltverhalten in der B_2 -Phase, wie in Abb.29 dargestellt. So kann kein schlagartiges Schalten beobachtet werden. Es fließt über einen großen Zeitbereich ein

Schaltstrom. Beim Null-Durchgang der angelegten Spannung ist ebenfalls ein Schaltstrom zu beobachten, dessen Ursprung die verschieden großen ferroelektrischen Cluster sein können.

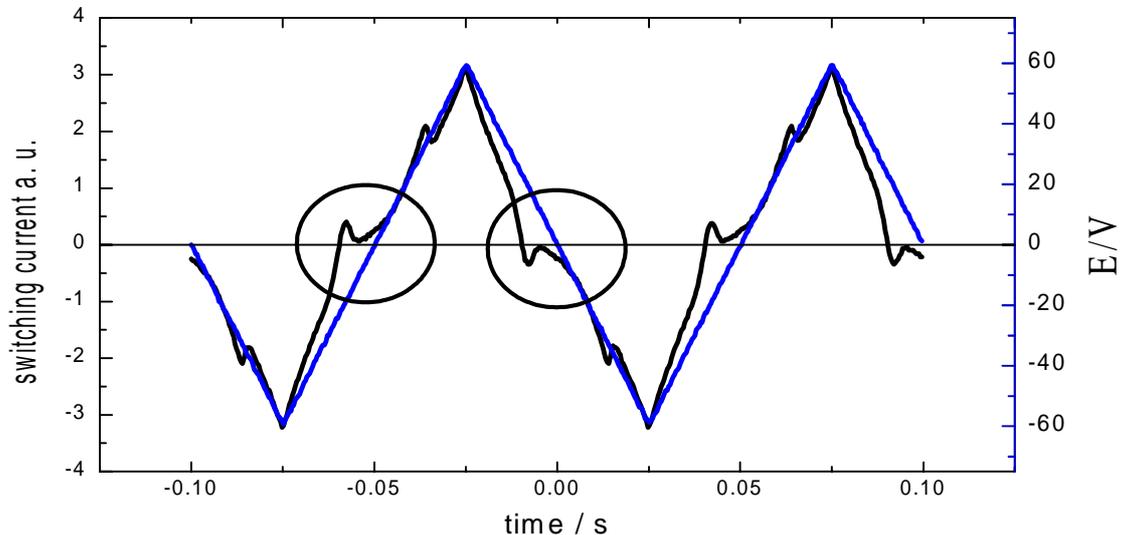


Abb.29: Elektrooptisches Schaltverhalten der B_2 -Phase von **S7** bei angelegter Dreiecksspannung ($V_{pp}=120V$, $10Hz$, $4\mu m$ Polyimid-beschichtete ITO-Zelle) bei $408 K$

Durch Einführen eines zusätzlichen Rechteckpotentials U für die quadrupolare Ordnung mit dem Maximalwert U_0 kann die Verzögerung der Reorientierung des starren Mittelteiles um die lange Molekülachse formal beschreiben werden. Dieses Problem wurde von SCHILLER [66] unter Verwendung der FOKKER-PLANCK-Gleichung (19) für Übergangswahrscheinlichkeiten der Dipolmomente gelöst.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 P}{\partial \varphi^2} + \omega \frac{\partial P}{\partial \varphi} \quad (19)$$

Dabei ist $D_r = kT/\zeta$ der Rotationsdiffusionskoeffizient mit $\omega = \zeta^{-1} dU/d\varphi$. Die numerische Lösung ergab Hinderungspotentiale U_0^R , die in Tabelle 3 angegeben sind. Die Beschreibung der Hinderungspotentiale über eine Dreiecksfunktion mit quadrupolarem Charakter dürfte den tatsächlichen Verhältnissen näherkommen.

| | $p = \tau(B_2)/\tau(I)$ | U_0^R (kT) | U_0^D (kT) |
|-----------|-------------------------|--------------|--------------|
| S1 | 4,1 | 0,90 | 0,80 |
| S2 | 12,3 | 1,48 | 0,95 |
| S7 | 6,9 | 1,18 | 0,88 |
| S8 | 6,4 | 1,14 | 0,87 |

Tabelle 3

Die mathematisch aufwendige Behandlung von Schlacken und Schiller [67] ergab ein Hinderungspotential U_0^D , das ebenfalls in Tabelle 3 angegeben ist. Die unterschiedlichen Werte für U_0^R und U_0^D signalisieren eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Hinderung der Rotation um die Moleküllängsachse unter dem Einfluß der Molekülumgebung.

Bereits diese wenigen untersuchten Beispiele zeigen, daß eine große Variationsbreite in der Beeinflussung der Dynamik, also auch in der Ausbildung der ferroelektrischen Nahordnung, vorhanden sein muß. Diese ist offensichtlich an die chemische Struktur des starren Mittelteils gekoppelt. Da es nicht möglich war, die Moleküllängsachsen senkrecht zum elektrischen Meßfeld zu orientieren, können hier keine Beziehungen zwischen E_0^D und einem Dipolkorrelationskoeffizienten untersucht werden.

4.3 Untersuchungen an Substanzen mit B₇-Phasen

Die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen mit B₇-Phasen zeigten in dem untersuchten Frequenzbereich nur ein niederfrequentes dielektrische Absorptionsgebiet. Da diese Proben trotz der zusätzlichen Reinigung eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzen, war es schwierig, aus den dielektrischen Daten einen Mechanismus abzutrennen. Ein Beispiel ist in Abb. 30 dargestellt. Da die Verbindungen sehr hohe Klärtemperaturen besitzen und, wie oben beschrieben, nicht stabil sind, wurden Messungen in isotroper Phase nur bei Substanz **S6** durchgeführt.

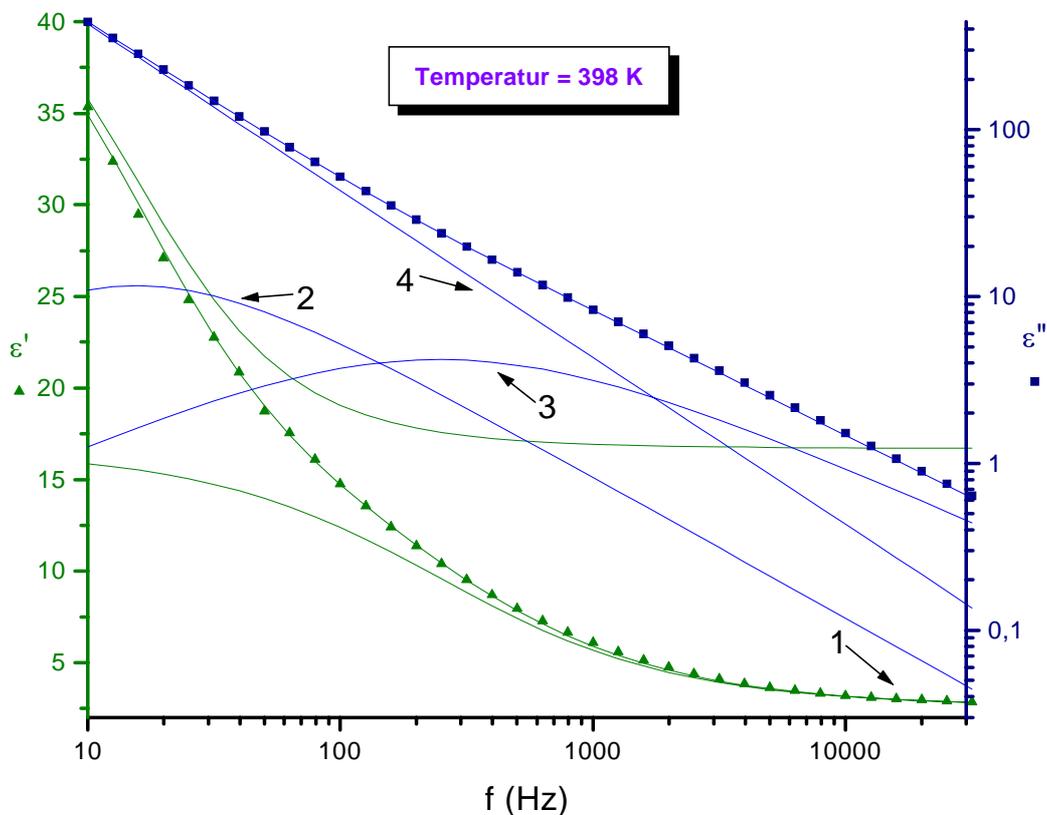


Abb.30: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz **S4** in der B₇-Phase

Den Meßdaten wurden zwei COLE-COLE-Mechanismen, wobei der niederfrequente zur Beschreibung der dielektrischen Doppelschicht (Anstieg der Daten bei niederen Frequenzen) herangezogen und nicht weiter betrachtet wird, und der Leitfähigkeit zugeordnet. Die so ermittelten Werte an **S4** bis **S6** sind in Abb. 31 und 32 dargestellt.

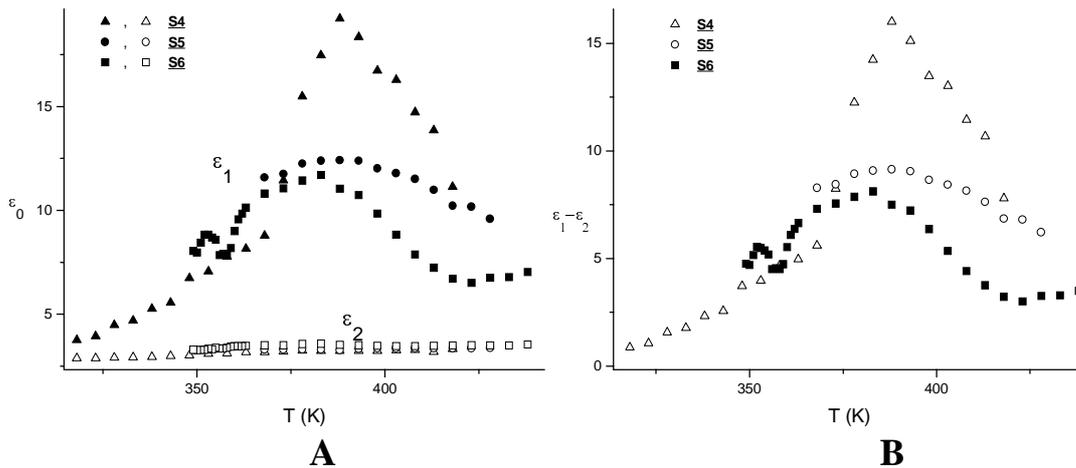


Abb.31: Statische Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 (A) sowie die sich daraus ergebenden dielektrischen Inkremente (B) der Substanzen **S4**, **S5** und **S6** im Vergleich

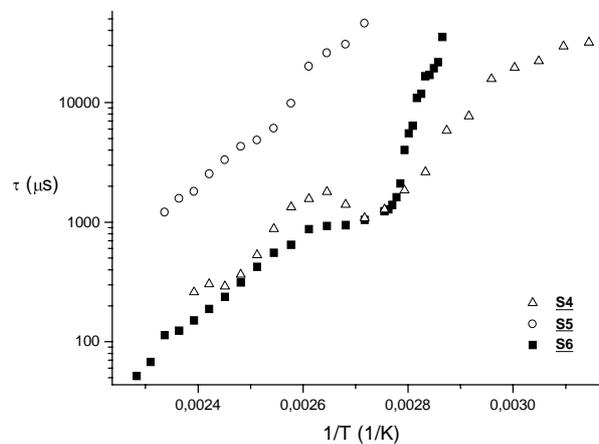


Abb.32: Relaxationszeiten des beobachteten Mechanismus der Substanzen **S4**, **S5** und **S6** im Vergleich

Für die beobachtete Relaxationen wurden folgende Aktivierungsenergien berechnet:

| | | |
|-----------|---------------------|-------------|
| S4 | 55 ± 3 kJ/mol | |
| S5 | 81 ± 3 kJ/mol | |
| S6 | 59 ± 3 kJ/mol | (438-362 K) |
| | 279 ± 17 kJ/mol | (361-349 K) |

Der starke Anstieg der Relaxationszeit und die daraus resultierend hohe Aktivierungsenergie der Verbindung **S6** im Temperaturbereich von 361-349 K kann mit der beginnenden Kristallisation zusammenhängen.

Die ermittelten statischen Dielektrizitätskonstanten erinnern an das „Aufweichen“ von helikalen Strukturen an einer S_C^*/S_A -Umwandlung. Die gefundene Relaxation kann aber auch auf einen MAXWELL-WAGNER-Prozeß [68_{a,b}] zurückgeführt werden. Das ist aber in

dem Fall sehr unwahrscheinlich, da die oben aufgeführten Aktivierungsenergien für einen solchen Prozeß zu hoch liegen. In beiden Fällen sollte ein Phasenübergang vorliegen. Dieser konnte anschließend für die Substanzen **S5** und **S6** kalorimetrisch auch eindeutig nachgewiesen werden (Abb.33). An Verbindung **S4** ist der Phasenübergang nur durch eine kleine Stufe bei etwa 380 K zu beobachten.

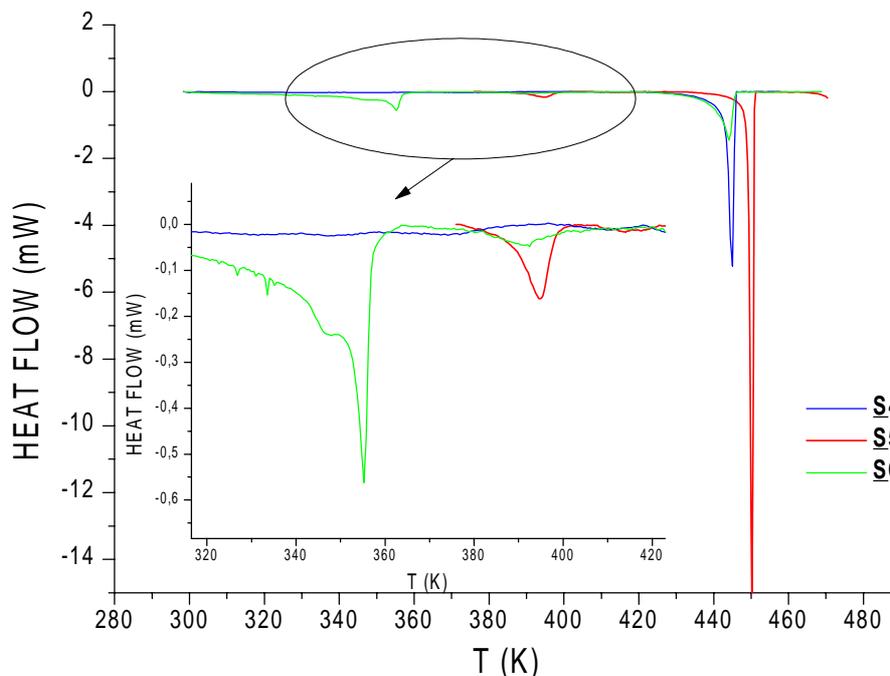


Abb.33: Kalorimetrische Abkühlkurven der Substanzen **S4**, **S5** und **S6** im Vergleich

Aus dieser Sicht ist die abgetrennte Relaxationsstufe nicht das Ergebnis der mathematischen Anpassung der Meßwerte an eine vorgegebene Kurve, sondern Realität.

In Hinblick auf die Interpretation der Meßwerte gibt es zwei Probleme:

1. Worin liegt die Ursache dieses wahrscheinlich kollektiven Absorptionsprozesses?
2. Tritt überhaupt die im vorangegangenen Kapitel beobachtete Reorientierung um die Moleküllängsachse auf ?

Zur Beantwortung der ersten Frage sei daran erinnert, daß bereits PELZL et al. [57] helikale Überstrukturen postulierten, welche durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt wurden. Wir haben daher versucht, regelmäßige Strukturen mittels *Atomic Force Microscopy* nachzuweisen. Sollte eine Reorientierung um die Moleküllängsachse auftreten, so ist ein sehr kleiner Relaxationsbetrag zu erwarten, da sich die Dipolmomente in den hochsymmetrischen Verbindungen kompensieren.

Die AFM-Ergebnisse sind in den Abb. 34 bis 37 dargestellt. Es ist mit dieser Methode gelungen, die regelmäßigen Überstrukturen eindeutig nachzuweisen, sowohl der gleichmäßige Abstand der Erhebungen als auch die regelmäßige Ganghöhe innerhalb eines bestimmten Gebietes, was in den Oberflächenprofilen gut zu erkennen ist, bestätigen das. Die Bilder erinnern an eine sogenannte „fingerprint“-Textur von cholesterinischen Phasen [69].

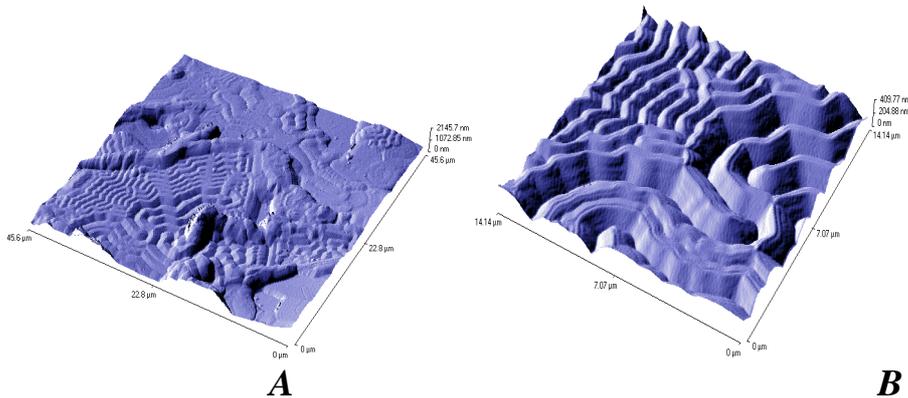


Abb.34: 3D-Darstellung von AFM-Aufnahmen von Substanz **S5** mit verschiedenen Vergrößerungen

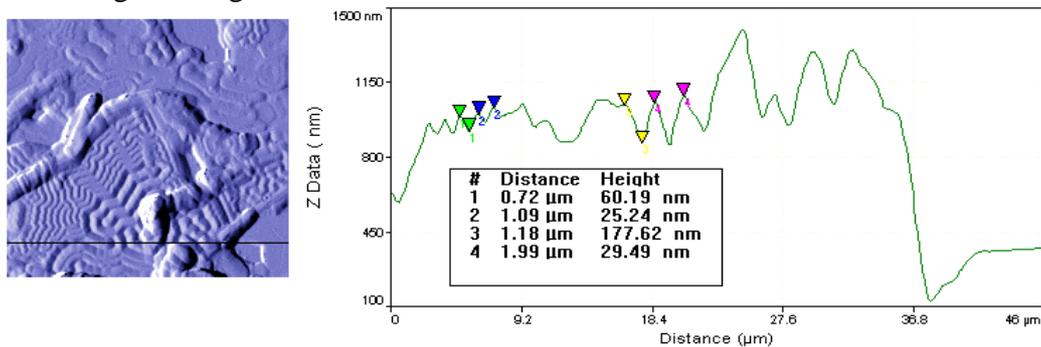


Abb.35: AFM-Aufnahme und ein sich daraus ergebendes Oberflächenprofil von **S5**

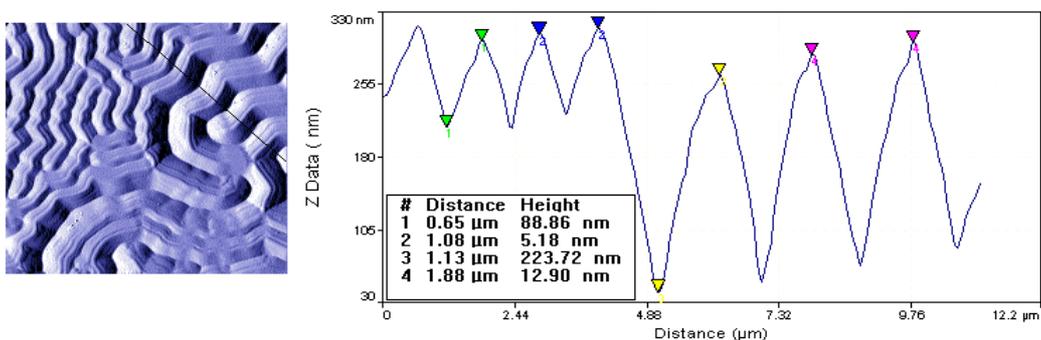


Abb.36: Vergrößerter Ausschnitt einer AFM-Aufnahme und ein sich daraus ergebendes Oberflächenprofil von **S5**

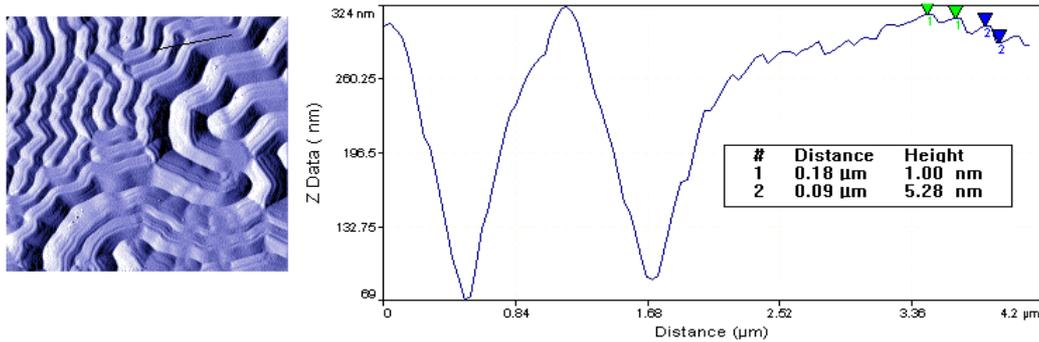


Abb.37: Vergrößerte AFM-Aufnahme von **S5** und ein anderes sich daraus ergebendes Oberflächenprofil

Auffallend ist, daß in unterschiedlichen Gebieten der untersuchten Probe verschiedene Abstände zu beobachten sind. Diese können auf das Ausbilden verschiedener helikaler Überstrukturen zurückgeführt werden. Ein Grund hierfür kann der teilweise Übergang in eine andere Phase (B_8) sein. Dies bestätigt auch die relative Dielektrizitätskonstanten. In Abb.38 ist diese in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 60 kHz dargestellt. Es ist deutlich ein Abfall am B_7/B_8 -Übergang bei ca. 395 K auf $\epsilon' = 4,15$ zu erkennen. Anschließend bleibt ϵ' konstant. Erst bei etwa 350 K fällt der Wert infolge von Kristallisation weiter. Es kann daraus gefolgert werden, daß die hier als B_8 bezeichnete Phase eine Mesophase und keine kristalline Modifikation ist.

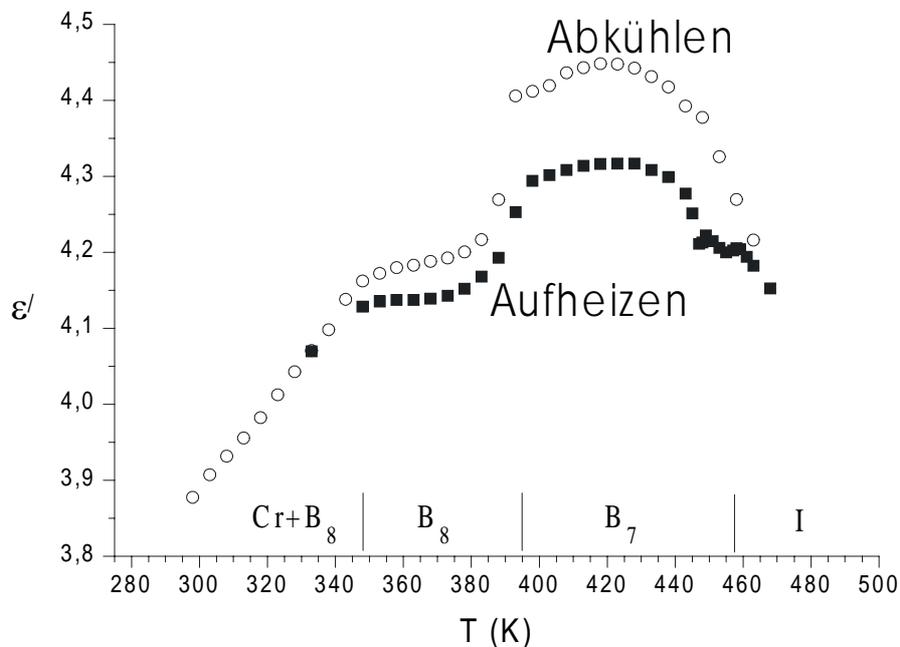


Abb.38: Relative Dielektrizitätskonstante ϵ' von **S5** bei 60 kHz. ϵ' betrug nach zwei Tagen bei Raumtemperatur 3,11

5. Untersuchungen an substituierten Diolen mit columnar hexagonalen und micellar invers kubischen Mesophasen

5.1 Einleitung und Substanzübersicht

Ein klassischer Bestandteil dielektrischer Arbeiten ist die Untersuchung an Glycerol. Diese ergab das Modell der COLE-DAVIDSON-Relaxation [70]. GESTBLOM führte systematische Untersuchungen an Alkyldiolen mit kurzen Alkylketten im GHz-Bereich durch, die interpretierbare Resultate ergaben. Das Relaxationsverhalten kann hier durch symmetrische COLE-COLE-Mechanismen beschrieben werden [71,72]. Die Substanzen zeigen aber keine flüssigkristallinen Phasen. Die Auswertung bei niederen Frequenzen wurde infolge der dielektrischer Doppelschicht, hervorgerufen durch zu hohe Leitfähigkeit, problematisch. Es muß davon ausgegangen werden, daß die untersuchten Proben ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken ausbilden.

1976 wurden erste Messungen an nematischen Alkyloxybenzoesäuren im MHz-Bereich vorgestellt [73]. Aus Symmetriegründen ist keine Absorptionsstufe im MHz-Bereich zu erwarten [74,75]. Im Jahr 1978 konnte an gemischten Assoziaten in binären Systemen aus 4-n-Alkylbenzoesäuren und 4-Cyanbenzoesäure ein tieffrequentes dielektrisches Absorptionsgebiet in Richtung des Direktors nachgewiesen werden [76,77]. Diese dielektrische Relaxation im MHz-Bereich wird durch das Dipolmoment in Längsrichtung der Assoziate bewirkt und ist vergleichbar mit der an stäbchenförmigen Molekülen beobachteten Absorption. Damit wurde erstmals gezeigt, daß wasserstoffverbrückte Assoziate unter günstigen Umständen mit der dielektrischen Methode charakterisiert werden können.

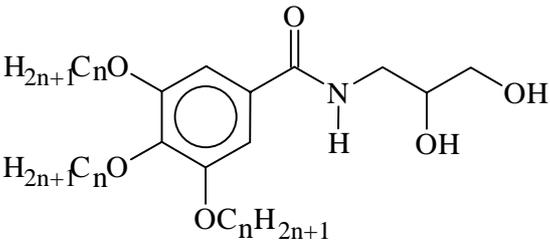
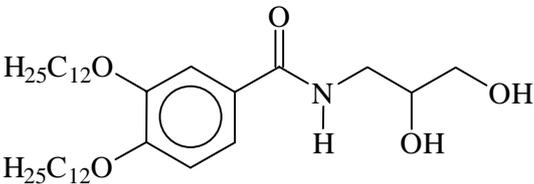
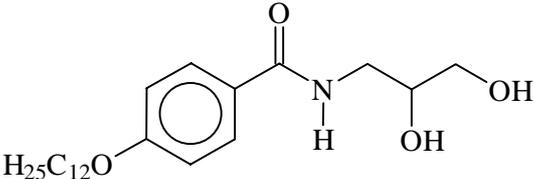
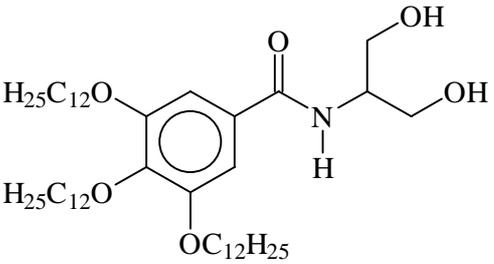
Seit 1993 wurden Untersuchungen an flüssig-kristallinen Diolen durchgeführt [78]. Es konnte gezeigt werden, daß einfache Alkyldiole, welche L_{α} - und L_{β} -Phasen ausbilden, ein hochfrequentes dielektrisches Absorptionsgebiet aufweisen. Dieses läßt sich, ähnlich wie bei den oben zitierten Messungen von GESTBLOM, mittels der COLE-COLE-Gleichung beschreiben. Die Änderung der Relaxationszeiten am Klärpunkt erfolgt nicht sprunghaft, sondern nur die Aktivierungsenergie in isotroper Phase (I) ist verringert. Dieses Verhalten wird bei beiden Umwandlung I/L_{α} und I/L_{β} beobachtet. Tieffrequente Absorptionsgebiete konnten wegen der hohen Leitfähigkeit nicht gefunden werden, da das zweidimensionale Netzwerk der Wasserstoffbrücken eine zu hohe Leitfähigkeit

verursacht. Treten polare Gruppen im hydrophoben Teil des Moleküls auf, so können die Ergebnisse teilweise auch als schnellere Reorientierung der –OH-Gruppen und eine langsamere des hydrophoberen Teils interpretiert werden.

Andere Ergebnisse sind an Flüssigkristallen mit inversen micellaren Baugruppen zu erwarten. Hier liegt, ähnlich wie bei den gemischten Assoziaten der Benzoesäuren, ein lokales Wasserstoffbrückensystem vor, so daß die Leitfähigkeit drastisch verringert ist. Resultate an derartigen Substanzen werden im weiteren ausführlich dargestellt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben konnten für die dielektrischen Messungen weder durch ein externes elektrisches (35V) noch durch ein Magnetfeld (0,7 T) orientiert werden.

Es wurden folgende Substanzen, welche in der Arbeitsgruppe TSCHERSKE von K. BORISCH synthetisiert und charakterisiert wurden [79], dielektrisch vermessen:

| | |
|---|--|
|  | <p>n=7 Kr 317 Col_{H2} 364 I..... D1</p> <p>n=8 Kr 321 Col_{H2} 342 Cub₁₂ 355 I. D2</p> <p>n=9 Kr 322 Cub₁₂ 377 I..... D3</p> |
|  | <p>Kr 371 Col_{H2} 421 I..... D4</p> |
|  | <p>Kr₁ 353 Kr₂ 362 S_A 405 I..... D5</p> |
|  | <p>Kr 338 Col_{H2} 345 Cub₁₂ 377 I. D6</p> |

Die Phasenzuordnung erfolgte mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen [80].

5.2 Dielektrische Untersuchungen an den Substanzen D1 bis D3

Die dielektrischen Absorptionskurven der Substanzen D1 bis D3 sind in Abb. 39 und 40 dargestellt. Im Gegensatz zu den anfangs erwähnten Diolen ist in den micellar kubischen wie in den columnar hexagonalen Phasen eine tieffrequente Relaxation nachweisbar. Diesen Prozessen konnte jeweils ein einfacher COLE-COLE-Mechanismus zugeordnet werden. Die dielektrische Doppelschicht bei tieferen Frequenzen wurde durch einen zweiten COLE-COLE-Mechanismus beschrieben, was den Vorteil realistischer Werte für die statischen Dielektrizitätskonstanten hat. Ein Beispiel ist in Abb. 41 gezeigt.

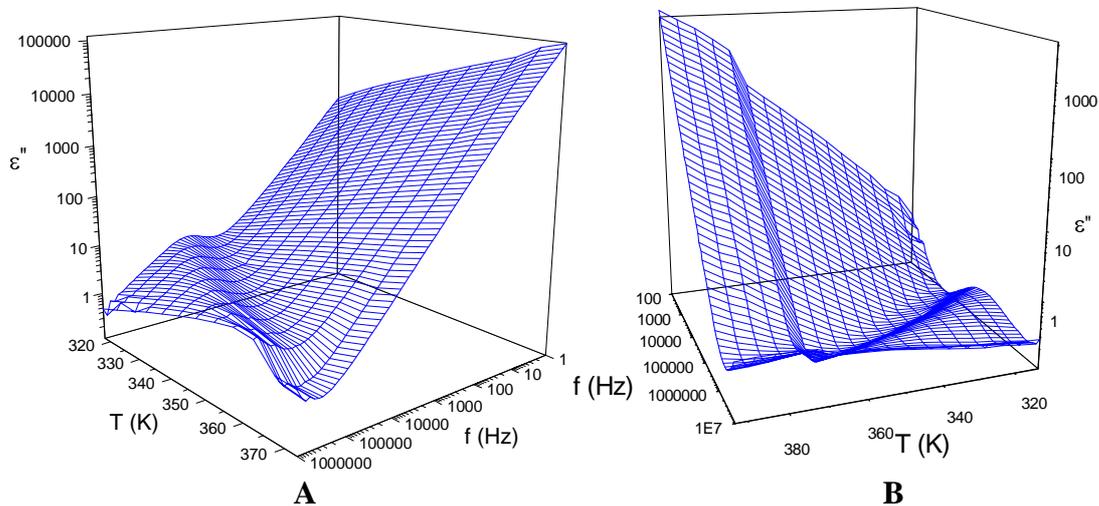


Abb.39: 3D-Darstellung der dielektrischen Absorptionskurven der Proben D1 (A) und D3 (B)

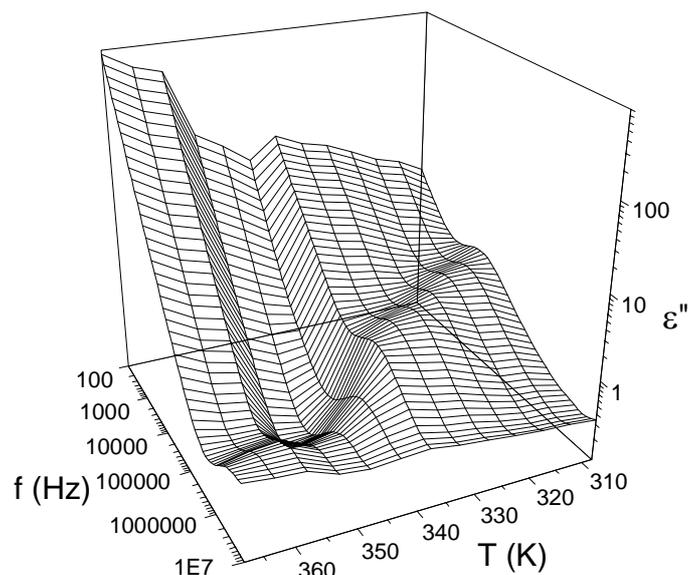


Abb.40: 3D-Darstellung der dielektrischen Absorptionskurven der Proben D2

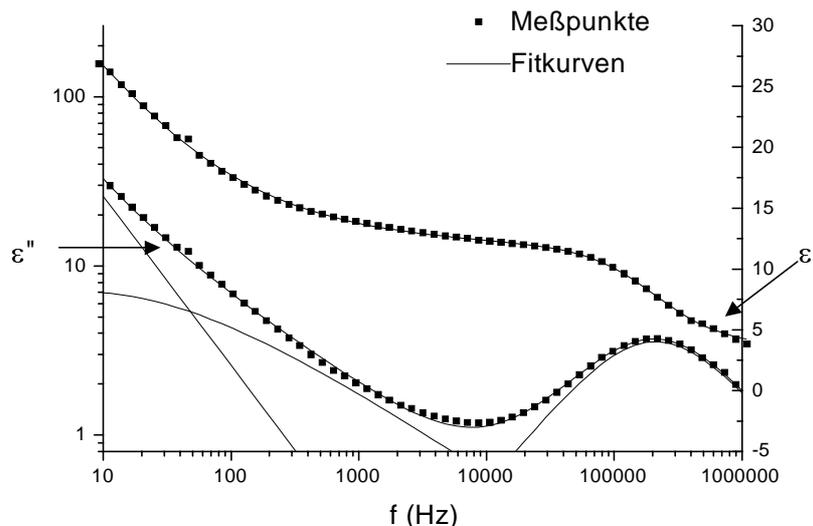


Abb.41: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven bei $T=333\text{ K}$ sowie die zugehörigen Fitkurven der Substanz **D1**

Um die hohe Leitfähigkeit zu unterdrücken, wurden vergleichende dielektrische Messungen mit angelegter BIAS-Spannung durchgeführt, was weder zu einer Verschiebung der Relaxationsfrequenzen noch zu einer Änderung der Intensitäten der Absorptionen führte. Die Abtrennung der dielektrischen Absorptionsstufe von der Leitfähigkeit war nur durch den starken Abfall der Leitfähigkeit an der Umwandlung von der isotropen Phase in eine der Mesophasen möglich, wie in Abb.43 zu sehen. Dieses starke Absinken kann durch das Ausbilden von invers hexagonalen Strukturen, bestehend aus columnaren Aggregaten, in der Col_{H_2} -Phase und invers micellaren Einheiten in der Cub_{I_2} -Phase erklärt werden. Besonders auffallend ist dieser Effekt bei Probe **D2**. Der 3D-Plot der Absorptionskurven dieser Substanz (Abb.40) zeigt im Bereich der Cub_{I_2} -Phase ein „Leitfähigkeitstal“. Das „Leitfähigkeitstal“ entsteht durch die deutlich verminderte Ohmsche Leitfähigkeit in der micellaren kubischen Phase und signalisiert stärker lokalisierte Wasserstoffbrücken. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den aus Röntgendaten postulierten nahezu kugelförmigen inversen Micellen in der kubischen Phase [80]. In Abb. 42 bis 45 sind die Ergebnisse der Auswertung aller drei Substanzen zusammengefaßt.

Es ist zu erkennen, daß die dielektrischen Inkremente von Substanz **D1** und **D3** mit abnehmender Temperatur zunehmen. Außerdem ist neben der Zunahme der Leitfähigkeit (Abb.45B) an der Phasengrenze $\text{Cub}_{\text{I}_2}/\text{Col}_{\text{H}_2}$ auch eine Erhöhung des dielektrischen Inkrementes zu beobachten. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die

ausgebildeten Aggregate in der kubischen Phase bedeutend kleiner als die in der columnar hexagonalen Phasen sind.

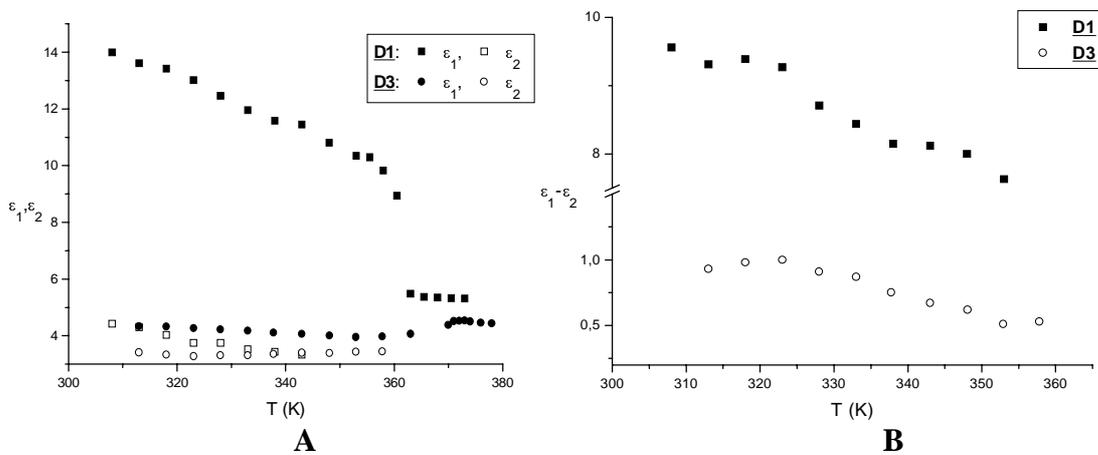


Abb.42: Statische Dielektrizitätskonstanten (A) und dielektrische Inkremente (B) der Proben **D1** und **D3**

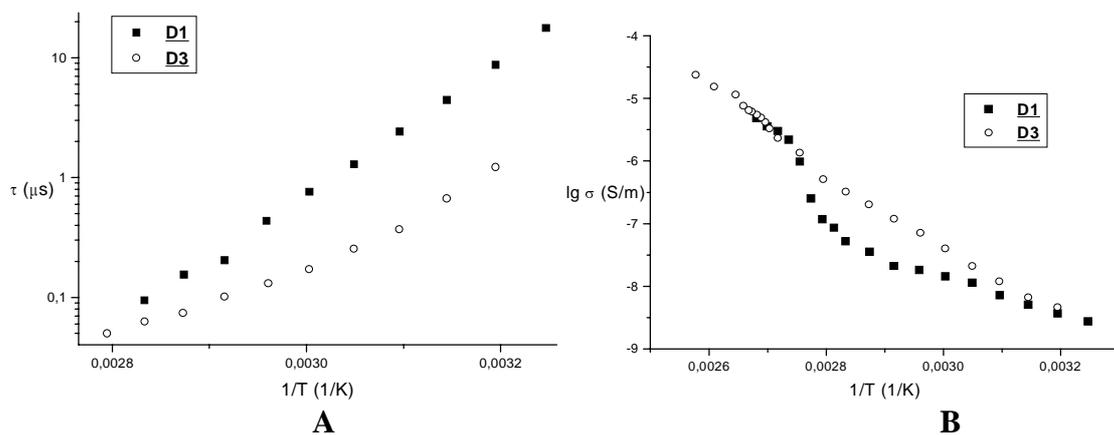


Abb.43: Relaxationszeiten (A) und der dekadischer Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit (B) der Substanzen **D1** und **D3** als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

Es konnten folgende Aktivierungsenergien für die Substanzen **D1** bis **D3** ermittelt werden:

| | | |
|-----------|-------------------|------------------|
| D1 | Col _{H2} | 105,8±1,6 kJ/mol |
| D2 | Cub _{I2} | 77,0±1,5 kJ/mol |
| | Col _{H2} | 103,7±0,8 kJ/mol |
| D3 | Cub _{I2} | 64,3±3,5 kJ/mol |

Die hochfrequente Absorption von Substanz **D2** wurde mittels „time domain spectroscopy“ (TDS) in der Arbeitsgruppe von B. GESTBLOM untersucht, um Informationen über die Dynamik bei hohen Frequenzen zu erhalten (Abb.44). Die

Ergebnisse sind in Abb.45B und Abb.46A mit den anderen dielektrischen Kenndaten dargestellt. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die gefundene Absorptionsstufe in isotroper Phase dem selben Mechanismus wie die Absorption in den Mesophasen zugeordnet werden kann.

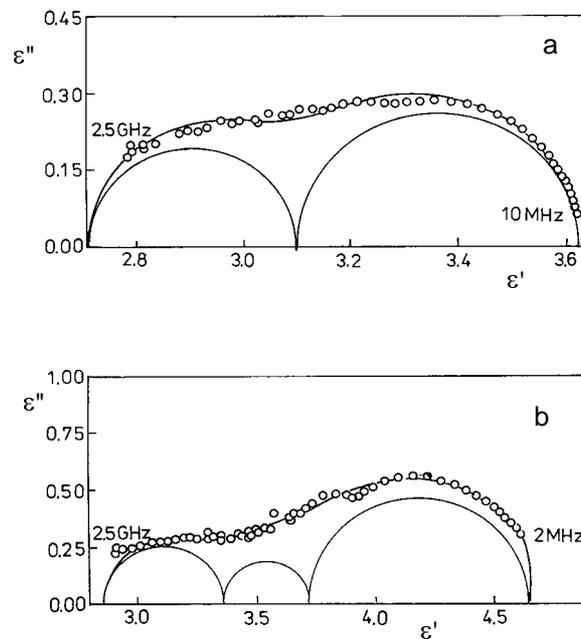


Abb.44: Experimentelle Daten und Fitkurves der TDS-Messungen von Probe **D2** bei verschiedenen Temperaturen a) $332,6 \text{ K (Col}_{\text{H}_2})$ and b) $362,2 \text{ K (I)}$

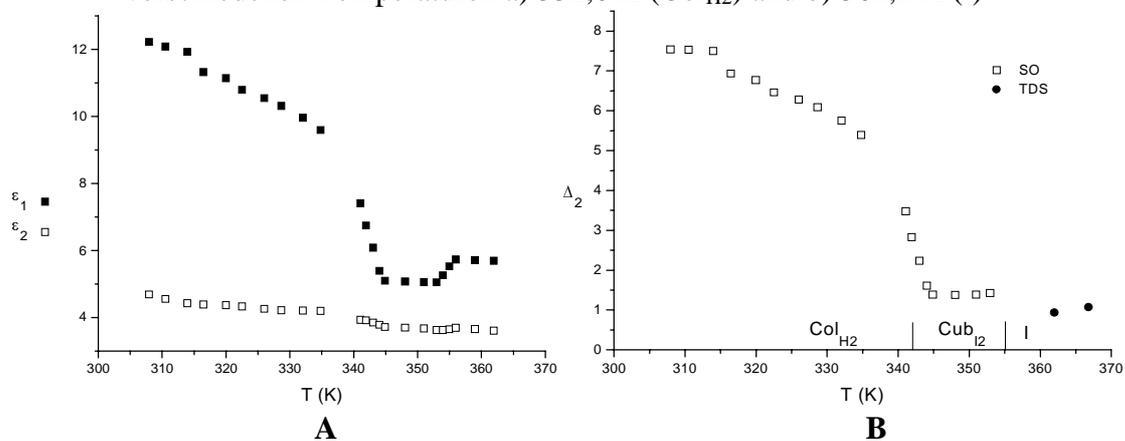


Abb.45: Statische Dielektrizitätskonstanten (A) und dielektrische Inkremente (B) von **D2** (TDS=time domain spectroscopy / SO=Solatron Schlumberger)

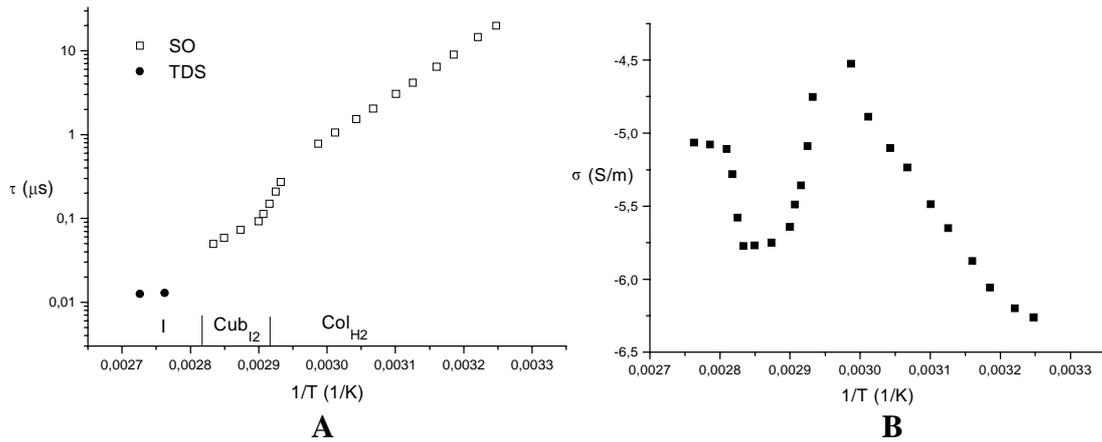


Abb.46: Relaxationszeiten (A) und der dekadischer Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit (B) der Substanz **D2** als Funktion der reziproken absoluten Temperatur (TDS=time domain spectroscopy / SO=Solatron Schlumberger)

5.3 Dielektrische Untersuchungen an den Substanzen **D4** bis **D6**

Abb.47 und 48 zeigen die Absorptionskurven in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz der Substanzen **D4**, **D5** und **D6**. Auffallend ist, daß Substanz **D6** ebenso wie Substanz **D2** ein „Leitfähigkeitstal“ in der kubischen Phase besitzt. Ebenso ist zu erkennen, daß Probe **D5** keine Relaxation aufweist. Die Substanzen **D4** und **D6** wurden wie die Proben **D1** bis **D3** gefittet, das heißt, den Meßwerten wurden zwei COLE-COLE-Mechanismen zugeordnet, wobei der niederfrequente Prozeß zur Beschreibung der dielektrischen Doppelschicht dient.

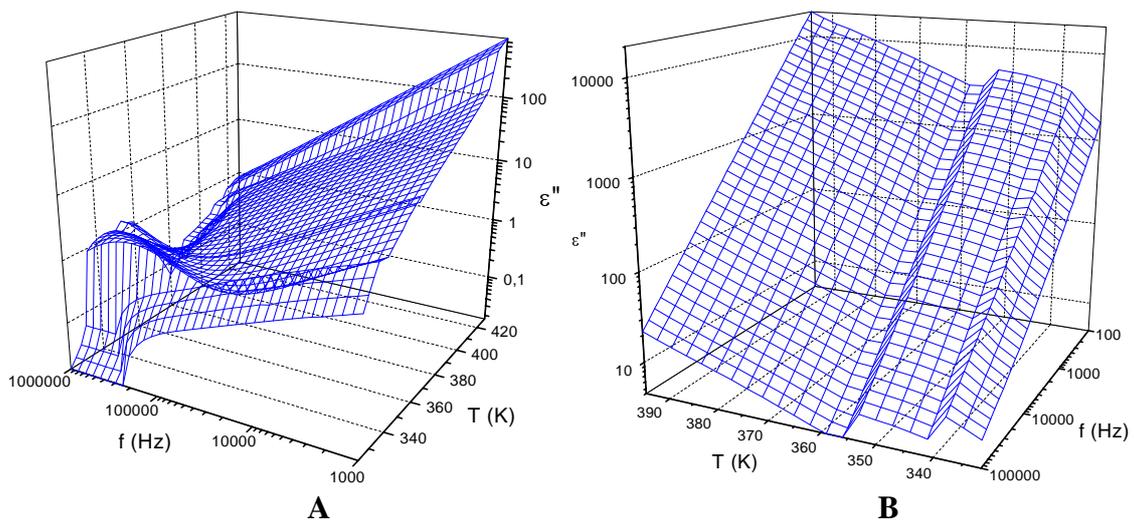


Abb.47: 3D-Darstellung der dielektrischen Absorptionskurven der Proben **D4** (A) und **D5** (B)

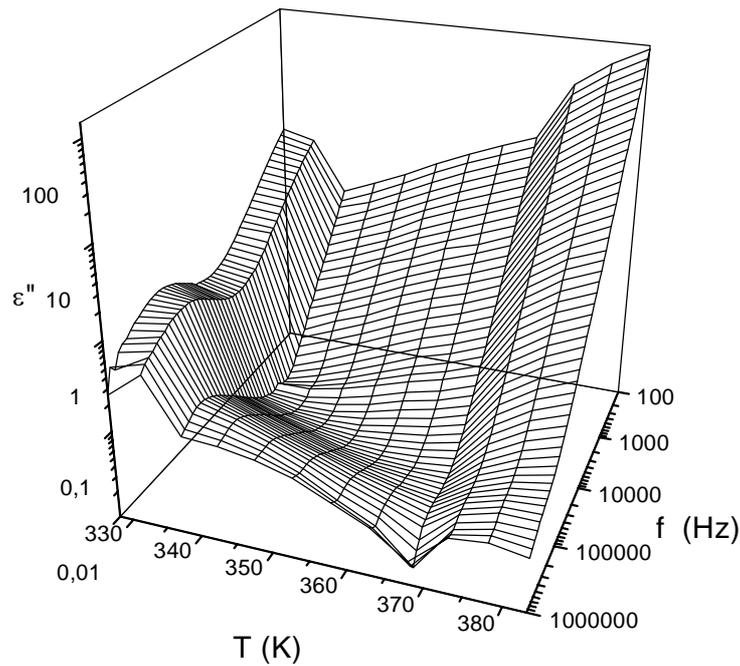


Abb.48: 3D-Darstellung der dielektrischen Absorption von Substanz **D6**

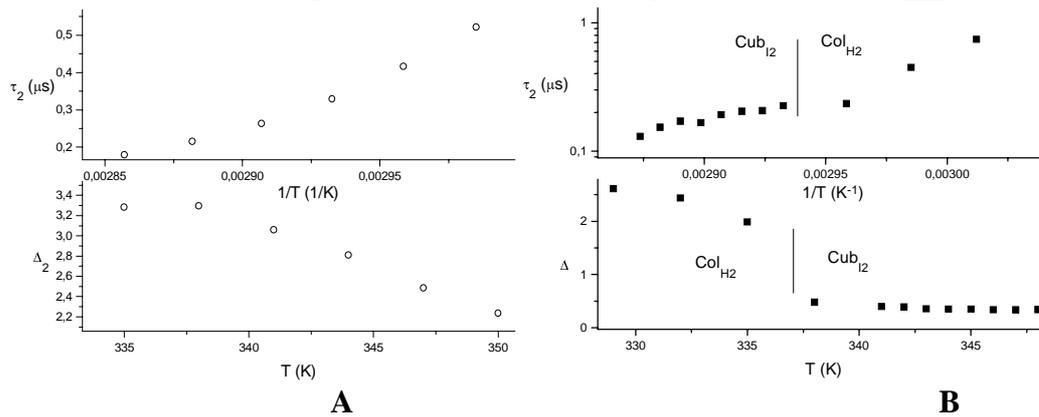


Abb.49: Relaxationszeit und dielektrisches Inkrement von **D4** (A) und **D6** (B)

Die Relaxationszeiten und dielektrischen Inkremente sind in Abb.49 gezeigt.

Es konnten folgende Aktivierungsenergien für die Substanzen **D4** bis **D6** ermittelt werden:

| | | |
|-----------|-------------------|------------------|
| D4 | Col _{H2} | 70,0±1,2 kJ/mol |
| D6 | Cub ₁₂ | 70,6±7,3 kJ/mol |
| | Col _{H2} | 154,4±5,6 kJ/mol |

5.4 Zusammenfassende Diskussion

Die zuvor aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die gefundene niederfrequente Absorptionen nur in den aus inversen Micellen gebildeten Phasen beobachtet wurde. So wurde bei Substanz **D5**, welche eine smektische A-Phase aufweist, in dem untersuchten Frequenzbereich keine Relaxation beobachtet. Die Moleküle dieser Substanz sind allerdings stäbchenförmig und nicht wie die anderen Proben keilförmig. Daher kann **D5** keine zylindrischen oder kugelförmigen Micellen ausbilden. Wir nehmen an, daß die tieffrequente Absorptionsstufe durch den micellaren Aufbau bedingt ist. Es handelt sich um einen Effekt der Überstruktur.

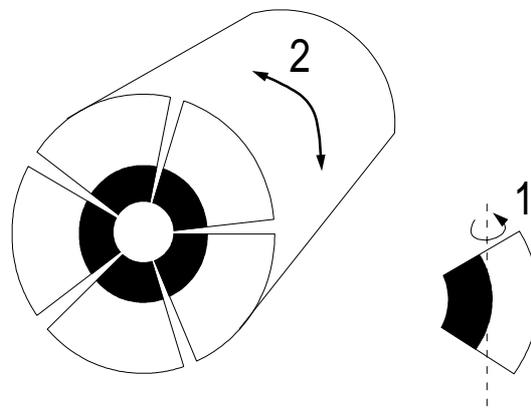


Abb.50: Schematische Darstellung des tieffrequenten Relaxationsmechanismus. Die Moleküle sind durch Kreissegmente dargestellt.

Abb.50 stellt den schematischen Aufbau und die möglichen Relaxationen der gebildeten Säulen dar. Die schnelle Bewegung der Hydroxylgruppen im Inneren des Netzwerkes sollte durch die Strukturierung der Micellen zu flüssig-kristallinen Phasen nicht stark beeinflusst werden. Die Rotation des Moleküls um die kurze Molekülachse **1**, in Abb.50 rechts ist ein solches keilförmiges Molekül dargestellt, wird durch sterische Einschränkungen und das wasserstoffverbrückte Netzwerk verhindert. In diesem Fall sollte das dielektrische Inkrement mit sinkender Temperatur fallen. Als weitere Erklärung kann die Deformation der Zylinder, was zu einer Veränderung der Verteilung der Dipolmomente der Moleküle in den Zylinder führt, herangezogen werden. Wenn wir davon ausgehen, daß die untersuchten Proben eine weitere Wasserstoffbrücke zwischen der >NH-Gruppe des ersten und der C=O-Gruppe des benachbarten Moleküls ausbilden können, so besteht die Möglichkeit, die Segmente der Scheibe zu koppeln. Dadurch wird einerseits der „Molekülzylinder“ stabilisiert und andererseits ein rotierendes

Dipolmoment infolge der fixierten Anordnung der C=O-Dipole erzeugt. Eine Möglichkeit ist in Abb.51 skizziert.

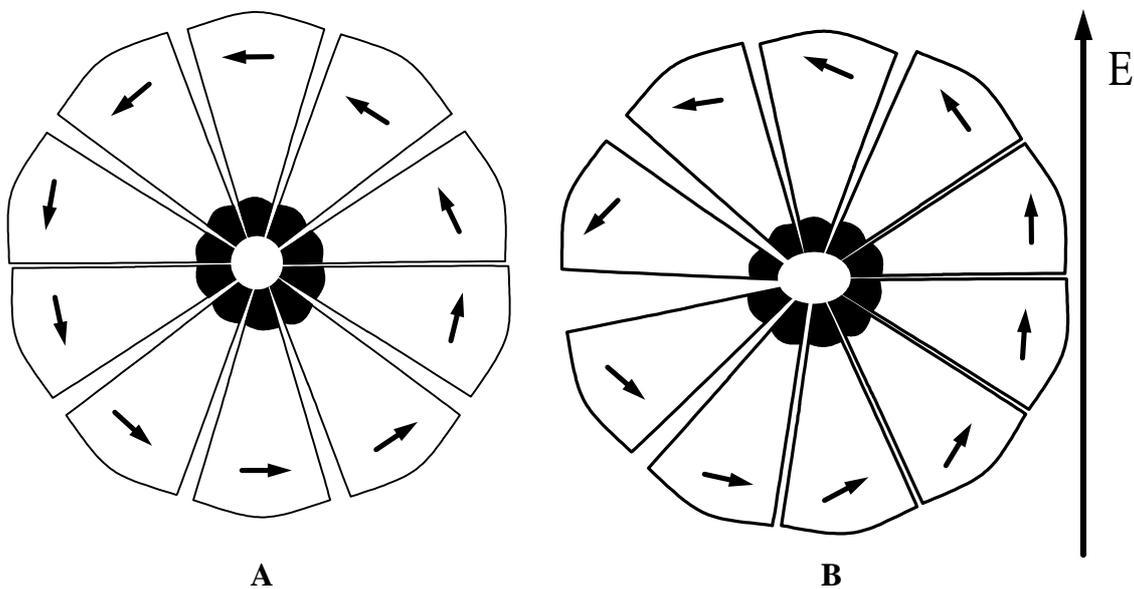


Abb.51: Darstellung der rotierenden Dipolmomente in den gebildeten Scheiben mit (A) und ohne (B) Einwirkung durch ein angelegtes elektrisches Feld

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Richtungen der Dipolmomente geringfügig verändert, so daß ein linearer Response entsteht. Störungen für diesen Mechanismus sollten die beiden Enden des Zylinders sein. An diesen Stellen ist ein geringer Betrag der dipolaren Verschiebung zu erwarten, da die kreisförmige Anordnung der C=O-Dipole gestört ist. Eine Verkürzung der Micellen zu den nahezu kugelförmigen in der kubischen Phase führt daher zu einer deutlichen Verminderung des Relaxationsbetrages. Die Vorstellung einer „Störung“ der Strukturierung durch Wasserstoffbrücken wird auch durch die geringe Aktivierungsenergie in der Cub_{12} -Phase im direkten Vergleich mit der Col_{H2} -Phase von **D6** unterstützt.

Das Auftreten dieses Absorptionsgebietes in der isotropen Phase bedeutet nach unserem Modell, daß hier ebenfalls noch inverse Micellen vorliegen.

6. Untersuchungen an kalamitischen Flüssigkristallen mit S_B -Phasen

6.1 Einleitung

Die Umwandlung der Fernordnung von Kristallen in die Nahordnung von Flüssigkeiten kann stufenweise erfolgen [81]. Derartige Beispiele sind bekannt, wie plastische und flüssige Kristalle. Kalorimetrische Untersuchungen ermöglichen dabei, die sprunghafte Zunahme der Entropie an der Phasenumwandlung zu ermitteln. Nach der statistischen Thermodynamik muß eine derartige Änderung der Entropie im System mit einer Änderung der Dynamik eines Moleküls, durch Rotation und/oder Oszillation, oder des gesamten Moleküls, durch Translation und/oder Rotation, oder mit einer Änderung der Anordnung des Moleküle in der Phase verbunden sein. Dies führte Ende der siebziger Jahre zu einem vereinfachten Bild für die Rotationsmöglichkeiten stäbchenförmiger Moleküle [82]:

1. Die Reorientierung um die kurze Molekülachse stäbchenförmiger Moleküle ist in fester Phase nicht möglich. In einigen Fällen erfolgt aber eine bezüglich des Winkels eingeschränkte Rotation (Libration) kleiner polarer Endgruppen, wie z.B. $-\text{OCH}_3$.
2. Eine Rotationsdiffusion um beide Hauptachsen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten findet in der flüssigen Phase statt.
3. In flüssigkristallinen Phasen werden die beiden Hauptmechanismen unterschiedlich stark durch die Struktur beeinflußt. So wird an den Phasenumwandlungen I/N und S_A/S_B die Rotation um die kurze Molekülachse sprunghaft verlangsamt. Eine deutliche Beeinflussung der Reorientierung um die Moleküllängsachse tritt wahrscheinlich erst an der Umwandlung S_B/S_E auf. Es konnte also geschlußfolgert werden, daß das Vorhandensein beider Reorientierungsmechanismen ein Merkmal des flüssigkristallinen Zustandes ist.

Ein weiteres Problem stellt die Umwandlung von S_A -Phasen in hexatische ($S_{B,\text{hexatisch}}$, S_F , S_I) und von hexatischen in „solid-like“ Phasen dar. Bisher wird davon ausgegangen, daß hexatische Phasen bezüglich der Translation nur im Nahordnungsbereich und bezüglich der „bond orientational order“ eine weitreichende sechszählige Ordnung aufweisen [83]. Die Annahme von BIRGENEAU und LITSTER [84], daß jede smektische Schicht unabhängig von einer anderen ist, führte dazu, daß jede Schicht als 2D-

hexatisches System betrachtet werden kann. Die hexatische Ordnung in dünnen Filmen einer hexatischen S_B -Phase wurde erstmals von MONCTON und PINDAK [85] mittels Synchrotronsteuerung nachgewiesen. BROCK und Mitarbeiter [86] führten erste quantitative Messungen an einzelnen Domänen durch, was eine Bestätigung der Ergebnisse brachte.

Die zwei grundsätzlichen Annahmen zu hexatischen Phasen sind noch einmal zusammengefaßt:

1. In den Schichten ist eine erhöhte Fluktuation.
2. Die Schichten sind untereinander schwächer gekoppelt.

Wird dies vorausgesetzt, kann eine erleichterte Reorientierung der Moleküle um die kurze Achse in der $S_{B, \text{hexatisch}}$ -Phase gegenüber der S_E -Phase vorhergesagt werden. Bei dielektrischen Messungen, die bis dato durchgeführt wurden [87], konnten eine starke Abnahme der Relaxationsfrequenz an der Phasenumwandlung $S_{B, \text{hexatisch}}/S_E$, „solid-like“ und eine im Verhältnis dazu geringe Änderung an der $S_A/S_{B, \text{hexatisch}}$ -Phasengrenze entdeckt werden. Grundsätzlich wurde eine Abnahme der Relaxationsfrequenz um etwa eine Dekade an Phasenübergängen von fluideren Hochtemperaturphasen (N , S_A , S_C) in „solid-like“ Modifikationen beobachtet [88,89,90]. Ebenso wurde gezeigt, daß Phasenumwandlungen mit großen Änderungen in der Dynamik auch vergleichsweise hohe Entropieänderungen aufweisen [91], was für die oben genannten Zusammenhänge spricht.

Nicht in das Bild passen neuere Untersuchungen von GOUDA et al. [92]. Hier wurde ein Einfrieren der Rotation um die kurze Molekülachse nach Umwandlung in die smektische $B_{\text{„solid-like“}}$ -Phase festgestellt. Sollte die Richtigkeit dieses Befundes bewiesen werden, wäre das von grundsätzlicher Bedeutung.

6.2 Synthetische Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Klassen von calamitischen Flüssigkristallen synthetisiert. Das waren zum einen zweikernige Azomethine (Abb.52A) und zum anderen verschiedene Biphenylverbindungen (Abb.52B).

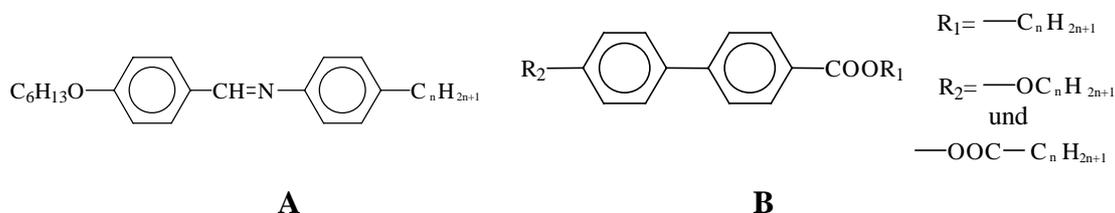
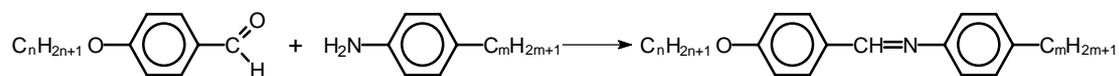


Abb.52: Allgemeine Formeln der synthetisierten und untersuchten Substanzen

Im weiteren soll auf die Synthese und Reinigung der Substanzen näher eingegangen werden. Besonderer Wert wurde auf die Reinigung der Substanzen gelegt, um die Leitfähigkeit für die dielektrischen Untersuchungen so gering wie möglich zu gestalten.

6.2.1 Herstellung und Reinigung von N-(-4-n-Hexyloxybenzyliden)-4-n-alkylanilinen

Diese Substanzen wurden nach folgendem Syntheseprinzip [93] hergestellt:



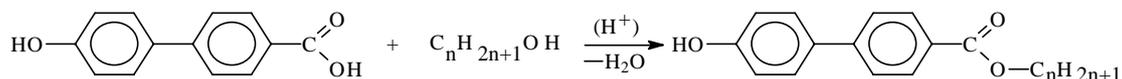
0,01mol der entsprechenden Carbonylverbindung wird mit 0,012mol des jeweiligen Amins, 0,2 g p-Toluolsulfonsäure und 200 ml Toluol versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Wenn kein Reaktionswasser mehr abgeschieden wird, wird nach dem Erkalten zur Beseitigung der p-Toluolsulfonsäure zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Heptan in einem Verhältnis von 1:5. Der letzte Schritt muß besonders sorgsam ausgeführt werden, da er für die Leitfähigkeit von entscheidender Bedeutung ist. Die Rekrystallisation benötigte zum Teil mehrere Tage, da dieser Prozeß nicht durch zusätzliche Kühlung beschleunigt wurde. Das hat den Vorteil, daß beim langsamen Auskristallisieren kaum Verunreinigungen eingeschlossen werden. Es wurde auch versucht, eine zusätzliche Reinigung durch Säulenchromatographie zu erreichen. Dies scheiterte, da die jeweilig

gebildete SCHIFF'sche Base immer zu ca. 30-50% zersetzt wurde. Dabei wurden verschiedene Substanzen in der stationären Phase, z.B. Aluminiumoxid (neutral und basisch) und Kieselgele (alles von der Firma MERCK), ebenso wie verschiedene Laufmittel bzw. Laufmittelgemische, wie z.B. Ethylacetat oder Heptan/Toluol (1:1), getestet.

6.2.2 Herstellung und Reinigung der Biphenylverbindungen

6.2.2.1 Herstellung der 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure-alkylester

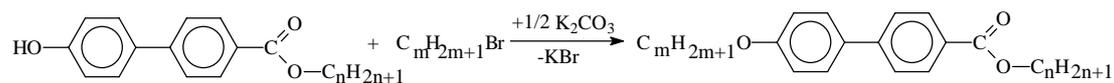
Die 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure wurde uns von der BASF zur Verfügung gestellt. Daraus wurde im ersten Schritt der jeweilige 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure-ester nach dem folgenden Schema [94] gewonnen:



0,01 mol der 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure und 0,05 mol des betreffenden absoluten Alkohols werden mit 0,02 mol konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 10h am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Anschließend wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand in die 5-fache Menge Eiswasser gegeben. Die organische Schicht wird abgetrennt und dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit konzentrierter Sodalösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wird über Calciumchlorid getrocknet und der Ether abdestilliert. Der entstandene Ester wird abwechselnd aus Eisessig und Ethanol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt. Diese Prozedur wird durchgeführt, um die nicht umgesetzte Säure abzutrennen.

6.2.2.2 Herstellung der 4-n-Alkyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkylester

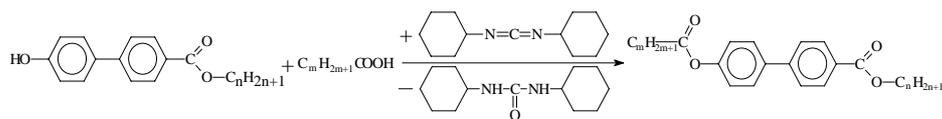
Der oben erhaltene 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure-alkylester (0,01mol) wird für die nächste Stufe in N,N'-Dimethylformamid (200ml) gelöst. Anschließend wird Kaliumcarbonat (0,012mol) und das entsprechende n-Alkylbromid (0,01mol) hinzugefügt und 10 h am Rückfluß gekocht. Der feste Rückstand wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Es liegt folgendes Syntheseprinzip zu Grunde:



Bei dieser Synthese handelt es sich um eine modifizierte WILLIAMSON-Veretherung [95,96]. Auf diesem Wege wurden der Methyl- (Kr 397 S_E 400 S_B 406 I) **B1**, der Ethyl- (Kr 325 S_E 361 S_B 367 S_A 384 I) **B2** und der Propylester (Kr 351(S_E 327S_B 337)S_A 375 I) **B3** der 4-n-Heptyloxybiphenyl-4'-carbonsäure hergestellt. Sie zeigen die gewünschten Umwandlungstemperaturen und Phasensequenzen. Um die Leitfähigkeit der Proben zu reduzieren, wurden sie mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dafür kam eine Säule mit Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I, Firma MERCK) als stationäre Phase und einem Gemisch aus Ethylacetat und Heptan (1:1) als Laufmittel zum Einsatz.

6.2.2.3 Herstellung der 4-n-Alkanoyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkylester

Die Synthese der 4-n-Alkanoyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkylester erfolgt nach folgendem Prinzip [97,98]:



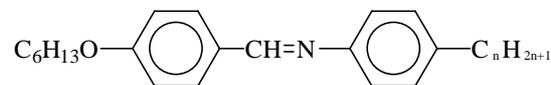
Der in 6.1.2.1 erhaltene 4-n-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure-alkylester (0,01mol) wird mit der entsprechenden n-Alkylcarbonsäure (0,01mol), Dicyclohexylcarbodiimid (0,01mol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (0,2g) in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Das entstandene Harnstoffderivat fällt aus und wird abgesaugt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus dem Gemisch Toluol/Heptan (1:3) mehrfach umkristallisiert. Auf diese Weise wurden zwei Substanzen, 4-n-Pentanoyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-pentylester (Kr 323 S_X 326 S_{B,cryst.} 328 S_A 343 I) **B4** und 4-n-Dekanoyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-oktylester (Kr 322 S_{B,hexat.} 355 S_A 358 I) **B5**, synthetisiert. Diese Substanzen wurden säulenchromatographisch gereinigt, dabei wurde ebenfalls wie bei den 4-n-Alkyloxybiphenyl-4'-carbonsäure-n-alkylester vorgegangen.

6.3 Kalorimetrische und dielektrische Untersuchungen

6.3.1 Untersuchungen an Homologen des N-(-4-n-Hexyloxybenzyliden)-4-n-alkylanilins

6.3.1.1 Polarisationsmikroskopische und kalorimetrische Untersuchungen

Die Phasenumwandlungstemperaturen, welche in Tabelle 4 aufgeführt sind und beim Abkühlvorgang bestimmt wurden, konnten durch mikroskopische Untersuchungen gefundenen und durch Kalorimetrie bestätigt werden. Aus den kalorimetrischen Daten wurden ebenfalls die Umwandlungsenthalpien bestimmt. Es ist eine klare Alternation der Breite des Existenzgebietes der nematischen Mesophase zu erkennen, wie in Abb.53 dargestellt ist.



| n | I | | N | | S _A | | S _B | | S _G | | Kr | Bezeichnung |
|---|---|-----------------|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----|-------------|
| 1 | • | 343,5 (-1,3) | • | | | 322,1 (-8,2) | • | 313,8 (-10,2) | • | 302,0 (-10,6) | • | A1 |
| 2 | • | 336,3 (-0,7) | • | | | | | 325,9 (-7,6) | • | | | A2 |
| 3 | • | 351,8 (-1,1) | • | 335,0 (-0,4) | • | | | 331,7 (-5,1) | • | | | A3 |
| 4 | • | 346,9 (-1,2) | • | 339,1 (-1,6) | • | 328,5 (-1,3) | • | 325,0 (-0,2) | • | | | A4 |
| 5 | • | 353,5 (-0,6) | • | 340,0 (-0,6) | • | 325,7 (-1,5) | • | 307,6 (-0,7) | • | | | A5 |
| 6 | • | 348,4 (-1,2) | • | 344,4 (-1,4) | • | 330,0 (-2,3) | • | 293,6 (-0,1) | • | | | A6 |
| 7 | • | 354,8 (-1,6) | • | 350,9 (-1,0) | • | 335,0 (-2,4) | • | | | 277,4 (-8,5) | • | A7 |

Tabelle 4: Phasenumwandlungstemperaturen (K) und zugehörige Enthalpien (kJ/mol) (in Klammern) der zweikernigen Azomethinverbindungen beim Abkühlen

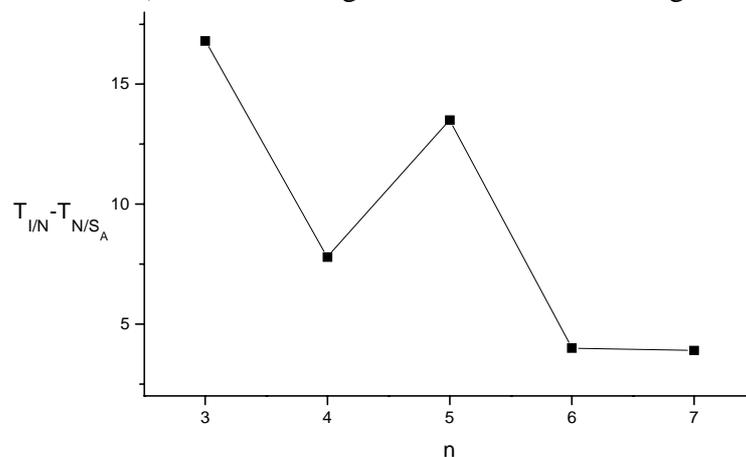


Abb.53: Darstellung der Alternation des Existenzbereiches der nematischen Phase in Abhängigkeit der Kettenlänge der Alkylgruppe

6.3.1.2 Dielektrische Untersuchungen

Bei den untersuchten S_B -Phasen der Azomethinverbindungen handelt es sich ausschließlich um „solid-like“ Phasen [99]. Da dielektrische Messungen bei tiefen Frequenzen recht zeitaufwendig sind und auch bei höheren Temperaturen, d.h. über dem Klärpunkt der jeweiligen Substanz, durchgeführt wurden, kam es zur teilweisen Zersetzung der Proben. Deshalb wurden die Klärtemperaturen der Substanzen vor und nach der Untersuchung bestimmt. Wenn die Differenz nicht größer als 3K war, wurden die Meßdaten akzeptiert. Wurde jedoch ein größerer Unterschied beobachtet, so wurden die Messungen wiederholt. Die so erhaltenen Meßdaten wurden ausgewertet und die Ergebnisse zusammengestellt, die Werte können dem Anhang entnommen werden. Die Proben konnten im Magnetfeld in der nematischen Phasen orientiert werden.

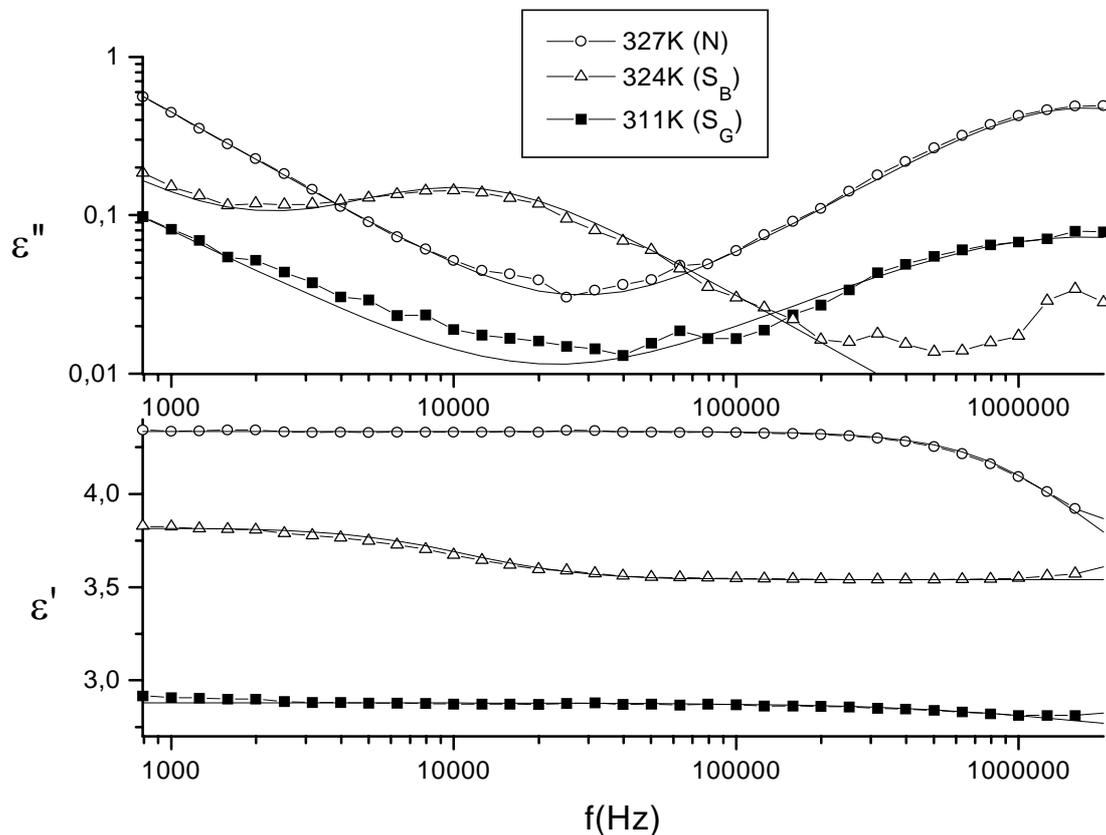


Abb.54: Gemessene Absorptions- und Dispersionskurven sowie die zugehörigen Fitkurven von Substanz A1 bei paralleler Orientierung

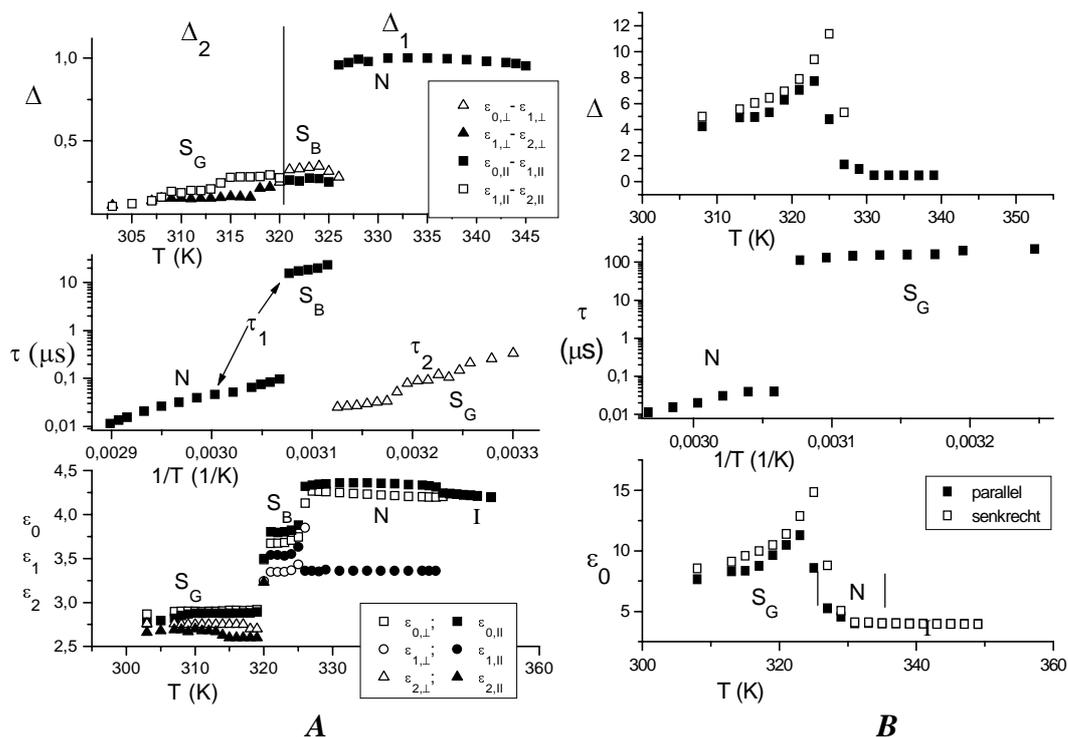


Abb.55: Dielektrische Inkremente und statische Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur und Relaxationszeiten gegen die reziproke absolute Temperatur der Verbindungen A1 (A) und A2 (B)

Abb.55 stellt die Ergebnisse der Anpassung der dielektrischen Meßdaten von Probe A1 und A2 an Gleichung (17) ohne Term 3 und 5 graphisch dar. Probe A1 (Abb.54A) zeigt einen deutlichen Sprung der Relaxationszeiten τ_1 am Übergang von der nematischen zur S_B -Phase, der mit der erwarteten Hinderung der Reorientierung um die kurze Molekülachse in den höhergeordneten Phasen zusammenhängt. Auf die Bedeutung der Sprünge wird an einem späteren Zeitpunkt eingegangen. Es konnte in der nematischen Phase eine gute Orientierung beobachtet werden. Im Gegensatz dazu sank das Inkrement Δ_1 an der N/S_B -Umwandlung deutlich. Wir deuten das als Änderung der Orientierung infolge der Phasenumwandlung (siehe auch Abb.54, die Kurven bei 327K und 324K). Am S_B/S_G -Übergang in A1 ist ebenfalls eine sprunghafte Zunahme von τ_1 zu erwarten, die aber von uns wegen der hohen Leitfähigkeit nicht beobachtet werden konnte (Abb.54, Kurve bei 311K). Es wurde jedoch in der smektischen G-Phase eine weitere Absorptionsstufe bei höheren Frequenzen beobachtet. Diese entsteht durch die Reorientierung um die Moleküllängsachse.

Die in Abb.54B dargestellten Größen für Probe **A2** zeigen eine sprunghafte Änderung der Relaxationszeiten am Übergang N/S_G. Es ist aber ein zusätzlicher Effekt zu beobachten. Die statische Dielektrizitätskonstante und auch das dielektrische Inkrement steigen an der N/S_G-Umwandlung stark an. Dieses Verhalten ist in Abb.56 an den Meßwerten veranschaulicht.

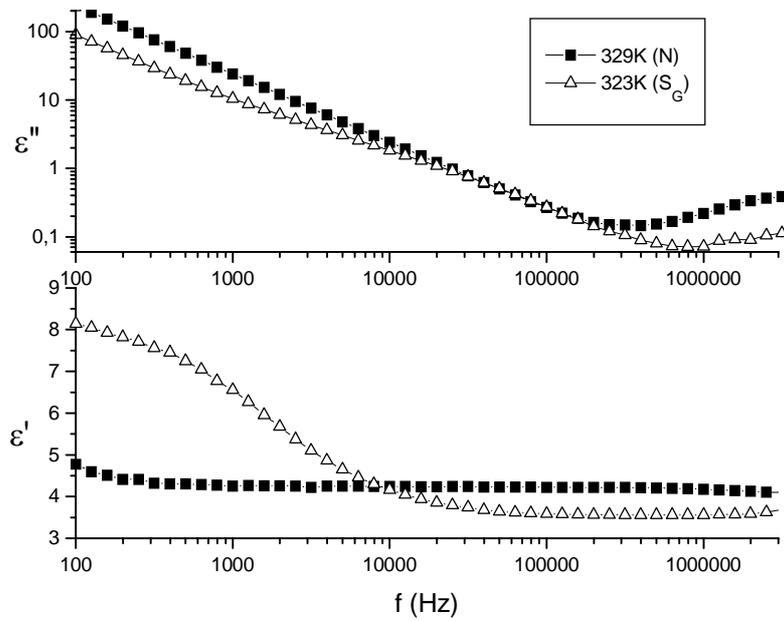
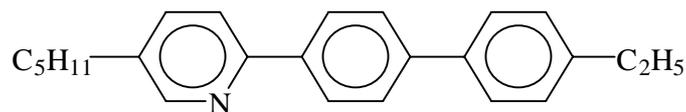


Abb.56: Vergleich der Absorptions- und Dispersionskurven von Probe **A2** in nematischer und smektischer G-Phase bei paralleler Orientierung

Um diesen Effekt zu verifizieren, wurde eine weitere Probe mit analoger Polymorphie untersucht. Es kam dabei Substanz **R1** mit der Formel



der Firma CHISSO Inc. zum Einsatz. **R1** besitzt folgende Phasenumwandlungstemperaturen: Kr 390 S_H 397 S_G 423 N 461 I. Die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchung dieser Substanz sind in Abb.57 dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß am Übergang N/S_G ebenfalls ein Anstieg der statischen Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Inkrements auftritt. Dieser Anstieg kann nicht durch molekulare Prozesse erklärt werden, da die Dipolmomente in isotroper und nematischer Phase größere Rotationsfreiheit besitzen sollten. Keine der beiden Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{0,\parallel}$ und $\epsilon_{0,\perp}$ ist in nematischer Phase größer als 3,5. Der Sprung auf $\epsilon_0(S_G) > 7$ kann auch nicht durch einen Sprung im Ordnungsgrad S erklärt

werden, da die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon_0=0,1$ ist und bei einer Temperatur 40K unterhalb der Klärtemperatur S sicher größer als 0,5 ist, kann ein maximaler Sprung von $\Delta\epsilon_0=0,2$ erwartet werden kann [58].

Dieser Anstieg kann möglicherweise auf einen kollektiven Mechanismus zurückgeführt werden, bei dem es zu einer Aufaddierung der Dipolmomente der Einzelmoleküle kommt. Es konnte keine Relaxation in der nematischen Phase beobachtet werden, was den Schluß zuläßt, daß die Relaxationszeiten kleiner als $0,02 \mu\text{s}$ sind.

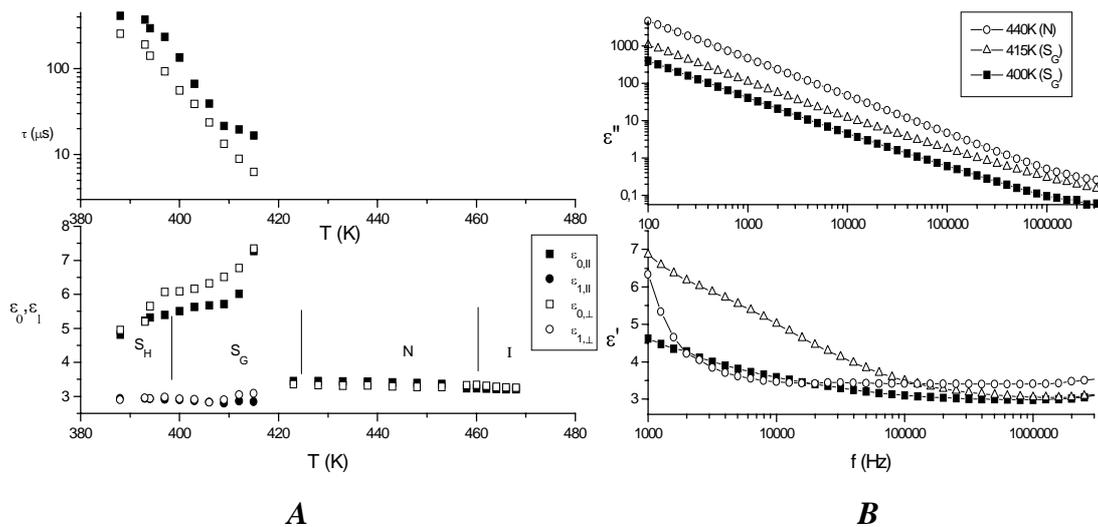


Abb.57: Relaxationszeiten und Dielektrizitätskonstanten von **R1** als Funktion der Temperatur (A) und Vergleich der Absorptions- und Dispersionskurven in nematischer und smektischer G-Phase bei paralleler Orientierung

Die Probe **A3** besitzt ebenfalls eine S_G -Phase. Allerdings befindet sich zwischen dieser und der nematischen noch eine S_A -Phase. Wie aber in Abb.58A zu erkennen ist, können hier die gleichen Schlußfolgerungen für die S_G -Phase gezogen werden.

Substanz **A4** zeigt ebenfalls, wie in Abb.58B zu erkennen ist, den Sprung der Relaxationszeiten beim Übergang zur S_B -Phase. Allerdings ist bei dieser Probe ein relativ großes Zweiphasengebiet im Bereich der S_A/S_B -Umwandlung zu beobachten. Am Beispiel dieser Probe soll kurz auf die Fitprozedur eingegangen werden. Es kam wiederum Formel (17) ohne die Terme **3** und **5** zum Einsatz, zwei Beispiele sind in Abb.59 dargestellt. Problematisch waren die zum Teil sehr geringen Absorptionsintensitäten, deren Ursache in den kleinen Dipolmomenten der Moleküle zu suchen ist.

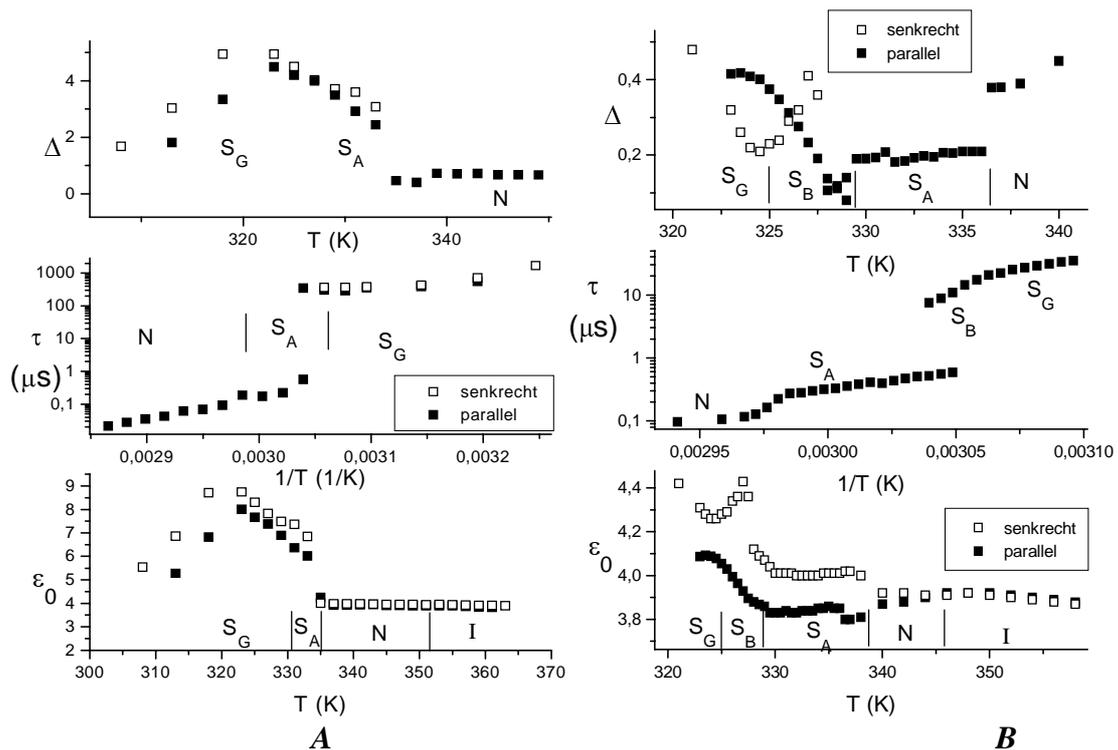


Abb.58: Dielektrische Inkremente und statische Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur und Relaxationszeiten gegen die reziproke absolute Temperatur der Proben **A3** (A) und **A4** (B)

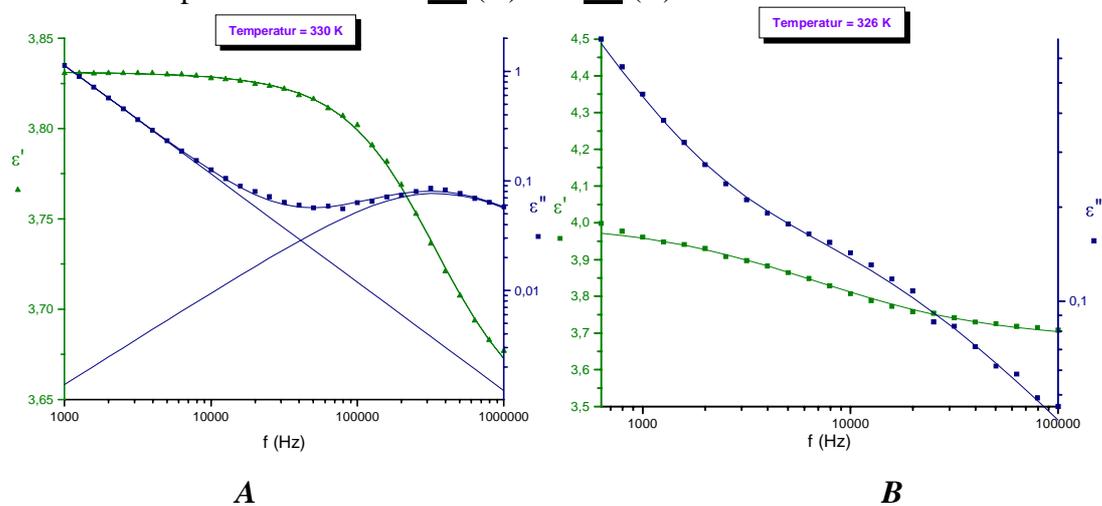


Abb.59: Vergleich der dielektrischen Meßwerte und Fitkurven von Probe **A4** in der S_A - (A) und der S_B -Phase (B)

Die dielektrischen Spektren in Abb.59 sind dicht an der Phasengrenze S_A/S_B aber außerhalb des Zweiphasengebietes aufgenommen worden. Es ist deutlich die Verschiebung der Absorptionsgebiete von $3,4 \cdot 10^5$ Hz auf $1,1 \cdot 10^4$ Hz beim Vergleich der Spektren zu erkennen, was hauptsächlich auf den Sprung der Relaxationszeiten zurückzuführen ist. Wegen der unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen konnten die

Absorptionen koexistierender Phasen ausgewertet werden. Das ist in Abb.60B am Beispiel von Probe **A6** demonstriert. In dem Maße, in dem das Inkrement des niederfrequenten S_B -Mechanismus steigt, fällt das der hochfrequenten S_A -Absorption. Diese gegenseitige Abhängigkeit beweist auch, daß die molekulare Ursache, die Reorientierung um die kurze Molekülachse, für beide Mechanismen die gleiche ist. Ansonsten zeigen τ und ϵ_0 in diesem Fall das erwartete klassische Verhalten.

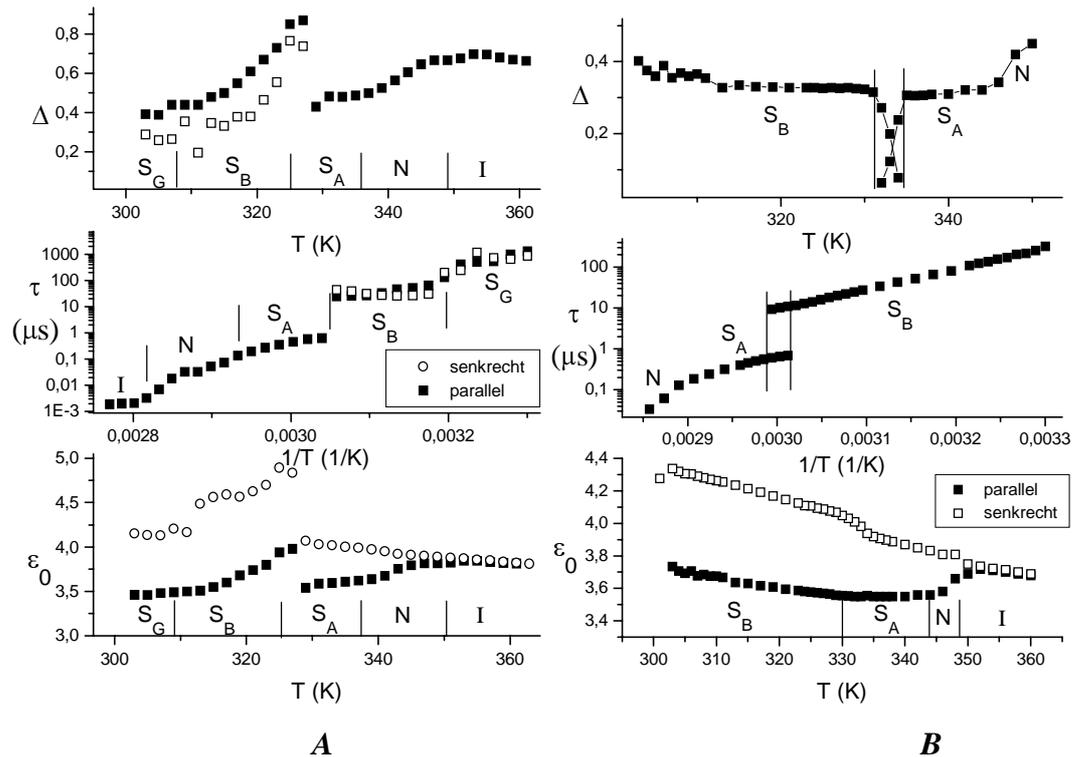


Abb.60: Dielektrische Inkremente und statische Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur und Relaxationszeiten gegen die reziproke absolute Temperatur der Proben **A5** (A) und **A6** (B)

In Abb.60 sind die Ergebnisse von den Substanzen **A5** und **A6** zusammengestellt. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie die vorangegangenen. Bei Probe **A5** tritt überraschenderweise ein Sprung in $\epsilon_{0,\parallel}$ und $\epsilon_{0,\perp}$ bei 330K auf. Durch Wiederholung dieser Messungen wurden die Ergebnisse bestätigt.

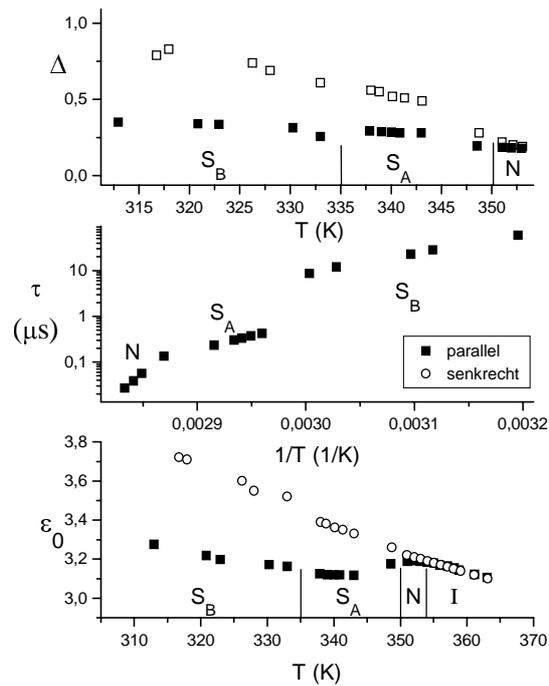


Abb.61: Dielektrische Inkremente und statische Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur und Relaxationszeiten gegen die reziproke absolute Temperatur der Probe A7

Die in Abb.61 dargestellten Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen der Substanz A7 zeigen vergleichbares Verhalten zu Probe A6. Es treten keine Besonderheiten auf.

6.3.1.3 Zusammenfassende Diskussion

Die zuvor aufgeführten Ergebnisse lassen eine Reihe von Schlußfolgerungen zu. So kann gesagt werden, daß in den nematischen und smektischen A Phasen meistens eine gute Orientierung vorlag, da in diesen Phasen nur in einer Richtung eine Relaxation beobachtet wurde. Diese gute Orientierung konnte in den Phasen unterhalb der S_A -Phase nicht mehr erhalten werden. Auffallend ist das Verhalten der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon_0$. Wie in Abb.60 dargestellt, ist die zu erwartende Alternation der dielektrischen Anisotropie in der nematischen Phase vorhanden, zeigt aber eine Besonderheit. Es kommt zu einer Änderung des Vorzeichens vom Positiven zum Negativen mit Verlängerung der Alkylkette. Die kleinen Werte von $|\Delta\epsilon_0|$ zeigen, daß der negative Beitrag der Dipolmomente und der positive der Polarisationsanisotropie einander fast kompensieren. In solch einem Fall kann eine geringe Abnahme des Winkels zwischen Dipolmoment und Moleküllängsachse das Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie vom Negativen zum Positiven ändern. Deshalb ist anzunehmen, daß die Verkürzung der Alkylkette vom Ethyl- zum Methylderivat zu einer ausreichenden Änderung dieses Winkels führt, um das Vorzeichen zu ändern. Dieser Effekt ist unseres Wissens vorher nicht in der Literatur beschrieben worden.

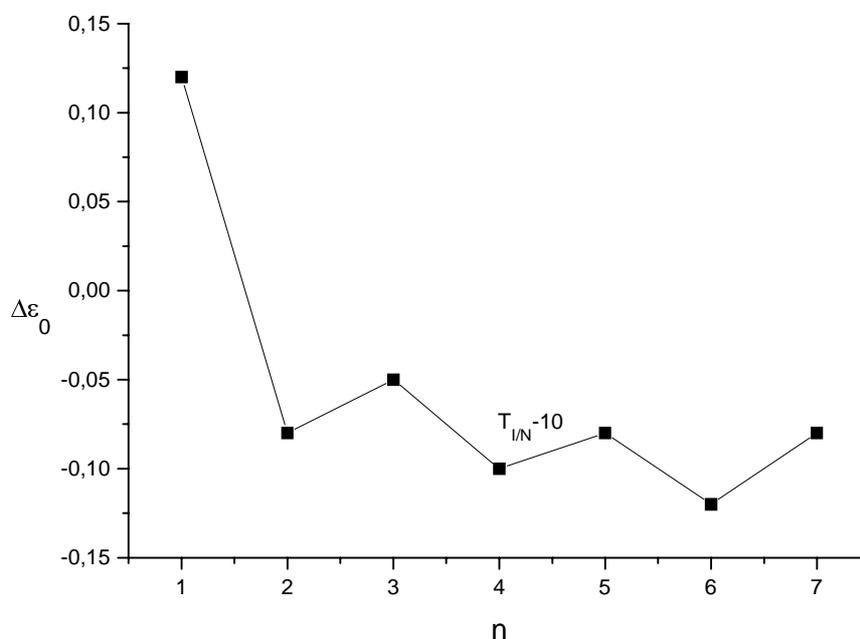


Abb.60: Dielektrische Anisotropie 10 K unter dem Klärpunkt als Funktion der Alkylkettenlänge

| E_A (kJ/mol) | n | | | | | | |
|-------------------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| N | 142±5 | 148±12 | 116±4 | 112±5 | 200±11 | 296±27 | 373±9 |
| S_A | -- | -- | 107±6 | 101±3 | 151±12 | 83±6 | 106±2 |
| S_B | 90±3 | -- | -- | 385±19 | 71±11 | 91±2 | 82±2 |
| S_G | 83±8 | 75±16 | 116±4 | 129±6 | 114±20 | 102±4 | -- |

Tabelle 5: Aktivierungsenergien der beobachteten Relaxationen in verschiedenen Phasen

Ein weiterer Effekt trat an Übergängen von Hochtemperaturphasen (N, S_A) zu Tieftemperaturphasen (S_B, S_G) auf. In diesem Bereich fand stets eine sprunghafte Änderung der Relaxationszeiten statt. Dieser Sprung konnte nach $p = \tau(\text{Tieftemperaturphase}) / \tau(\text{Hochtemperaturphase})$ berechnet werden und wird als Retardationsfaktor bezeichnet. Die berechneten Aktivierungsenergien sowie die Retardationsfaktoren sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt. In den nematischen Phasen nimmt die Aktivierungsenergie zu, wenn das Existenzgebiet des nematischen Gebietes abnimmt (Abb.53). Wahrscheinlich ändert sich dann infolge von Vor- und Nachumwandlungseffekten auch der Ordnungsgrad stark (siehe auch Abb.9 in [100]).

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------|-----|------|------|----|----|----|----|
| $p = \tau(S_A) / \tau(N)$ | | | | 2 | | | |
| $p = \tau(S_B) / \tau(N)$ | 161 | | | | | | |
| $p = \tau(S_G) / \tau(N)$ | | 1690 | | | | | |
| $p = \tau(S_G) / \tau(S_A)$ | | | 1670 | | | | |
| $p = \tau(S_B) / \tau(S_A)$ | | | | 15 | 38 | 15 | 20 |
| $p = \tau(S_G) / \tau(S_B)$ | | | | | 4 | | |

Tabelle 6: Retardationsfaktoren bei verschiedenen Phasenübergängen der homologen Reihe

Der Sprung der Relaxationszeiten an den Phasenübergängen zeigt die Änderung des „nematischen Potentials“ an den entsprechenden Übergängen [101]. Dieser Effekt ist verbunden mit der Änderung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Es kann also eine Korrelation zwischen den Retardationsfaktoren p und den entsprechenden Phasenumwandlungsentropien erwartet werden. In Abb. 61 ist die Abhängigkeit des

Retardationsfaktors von der Phasenumwandlungsentropien für die hier betrachtete homologe Reihe graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei Phasenübergängen mit hohen Umwandlungsentropien auch ein großer Retardationsfaktor auftritt. Die Schlußfolgerung von Kresse et al. in [91], daß größere Sprünge in der Relaxationszeit bei Übergängen von nematischen Phasen (ohne Schichtstruktur) oder smektischen Phasen ohne ausgeprägte Korrelation zwischen den Schichten (S_A, S_C) zu smektischen Phasen mit Korrelation zwischen den Schichten (S_B , "solid-like", S_E, S_G) auftreten, kann für diese homologe Reihe bestätigt werden.

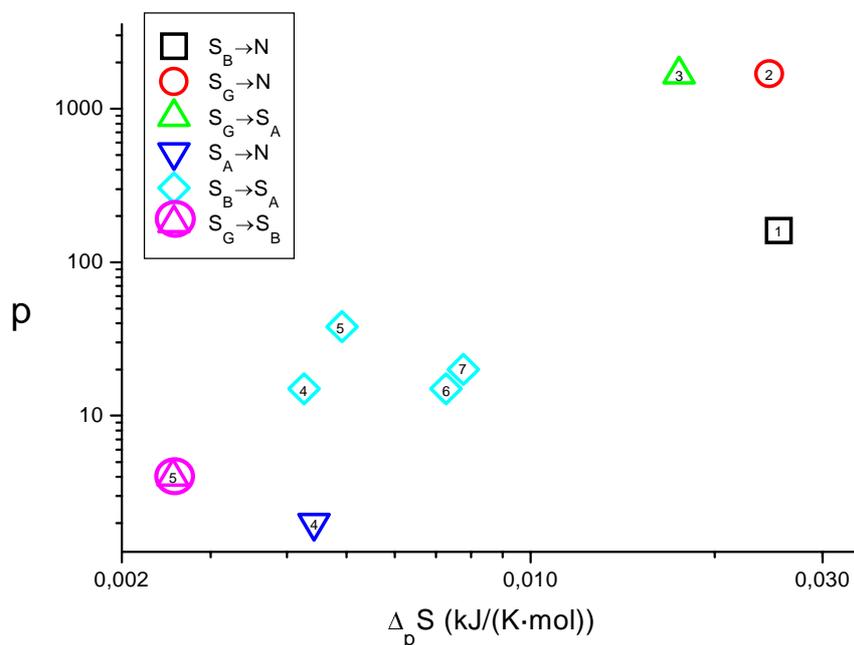


Abb. 61: Retardationsfaktor als Funktion der Phasenumwandlungsentropie (während des Abkühlens) für die homologe Reihe {Die in den Symbolen angegebenen Zahlen entsprechen der Anzahl der Kohlenstoffatome in der variierten Seitenkette}

Anders sieht es aus, wenn chemisch verschiedene Substanzen mit unterschiedlichen Phasenübergängen miteinander verglichen werden. Dies erfolgt in Abb. 62 in Kombination mit Tabelle 7. Es ist zu erkennen, daß keine gute Korrelation vorliegt. Daraus kann gefolgert werden, daß die substanzspezifischen Eigenschaften beim Vergleich von p und $\Delta_p S$ einen starken Einfluß haben und somit eine solche Korrelation zwischen $\Delta_p S$ und p nur an Substanzen ähnlicher Strukturen besteht.

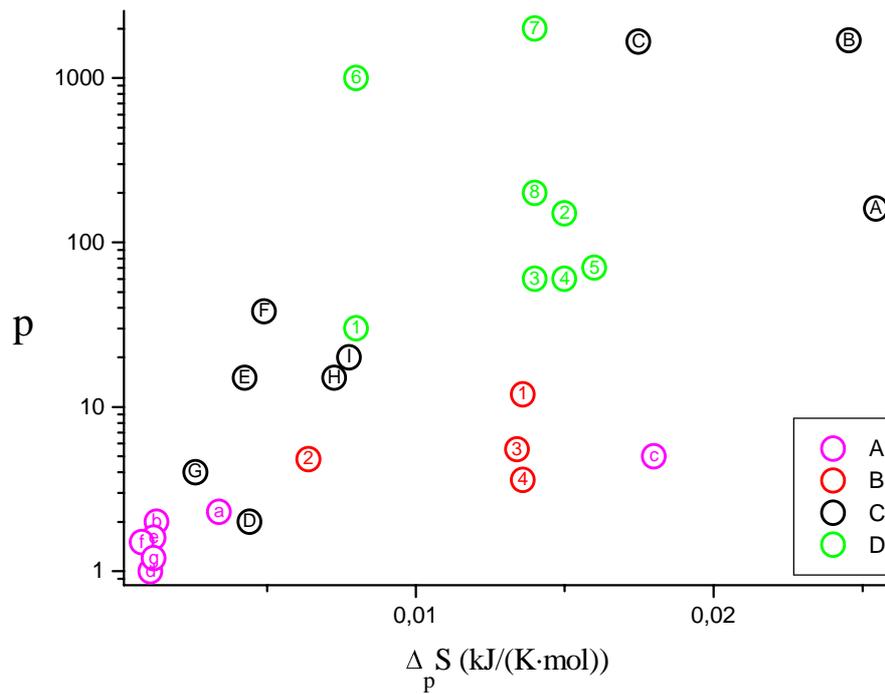


Abb.62: Retardationsfaktor als Funktion der Phasenumwandlungsentropie verschiedener Substanzen mit unterschiedlichen Phasenübergängen (Zuordnung von Substanzen und Phasenübergängen nach Tabelle 7)

| Nr. | Phasenübergang | Literatur |
|------------------------------------|--|-----------|
| 1-8 | S_B/N | [102] |
| 1 und 3 2 und 4 | S_B/S_A S_E/S_B | [103] |
| a und c b und d-g | S_C/N S_F/S_C | [104] |
| A B C D E-H und I G | S_B/N S_G/N S_G/S_A S_A/N S_B/S_A S_G/S_B | [105] |

Tabelle 7: Zuordnung der Phasenübergänge und Literaturangaben zu Abb.62

6.3.2 Untersuchungen an den Biphenyl-Verbindungen

Die in Abschnitt 6.2.2 angegebenen Phasenumwandlungstemperaturen wurden mittels Kalorimetrie und Heitzisch-Polarisationsmikroskopie bestimmt.

Diese Proben konnten nicht im Magnetfeld orientiert werden. Große Probleme bei der Auswertung der dielektrischen Daten bereitete die extrem hohe Leitfähigkeit der Proben. Diese konnte durch spezielle Reinigung wie zum Beispiel mittels Säulenchromatographie nicht vermindert werden. Deshalb soll hier nur kurz auf die Ergebnisse eingegangen werden.

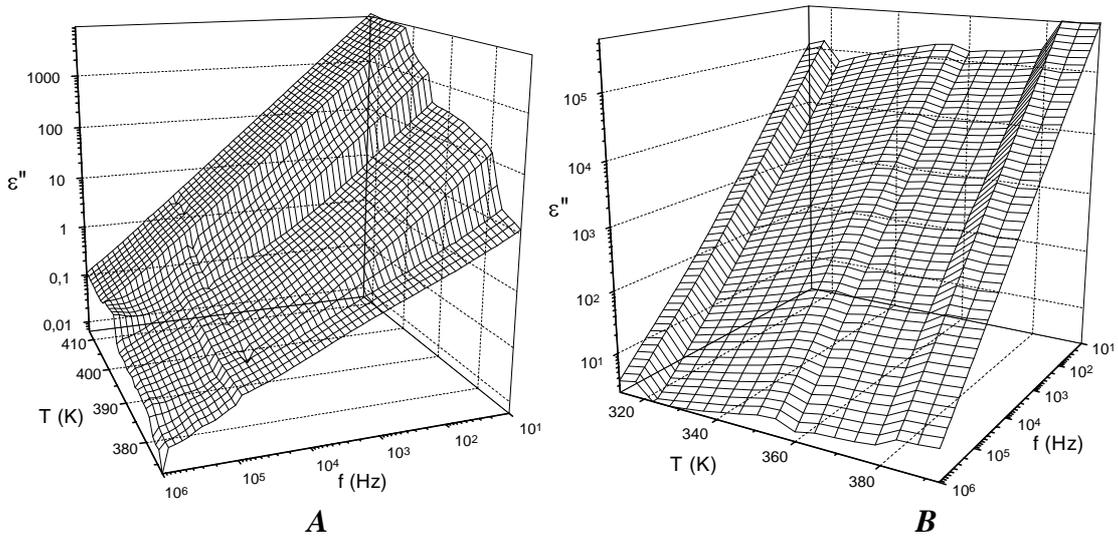


Abb.63: 3D-Darstellung des dielektrischen Verlustes als Funktion von Frequenz und Temperatur der Substanzen **B1** (A) und **B2** (B)

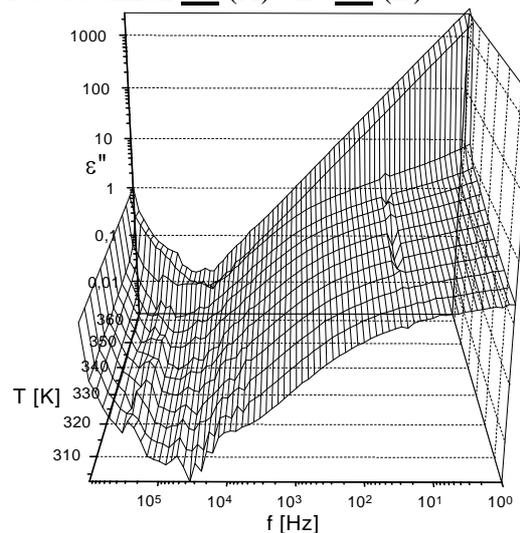


Abb.64: 3D-Darstellung des dielektrischen Verlustes als Funktion von Frequenz und Temperatur der Substanzen **B5**

In den Abb.63 und 64 ist der dielektrische Verlust der Proben **B1**, **B2** und **B5** in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur dargestellt. Bei diesen Proben war es auf Grund der hohen Leitfähigkeit unmöglich, eine Relaxation zu beobachten. In den Abbildungen sind die Phasenübergänge durch Zu- bzw. Abnahme der Leitfähigkeit zu erkennen. Die Phasenumwandlungstemperaturen stimmen mit den aus Kalorimetrie und Polarisationsmikroskopie gefundenen Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Bei den Proben **B3** und **B4** war eine Auswertung der Meßdaten erfolgreich. Die Ergebnisse sind in Abb.65 dargestellt.

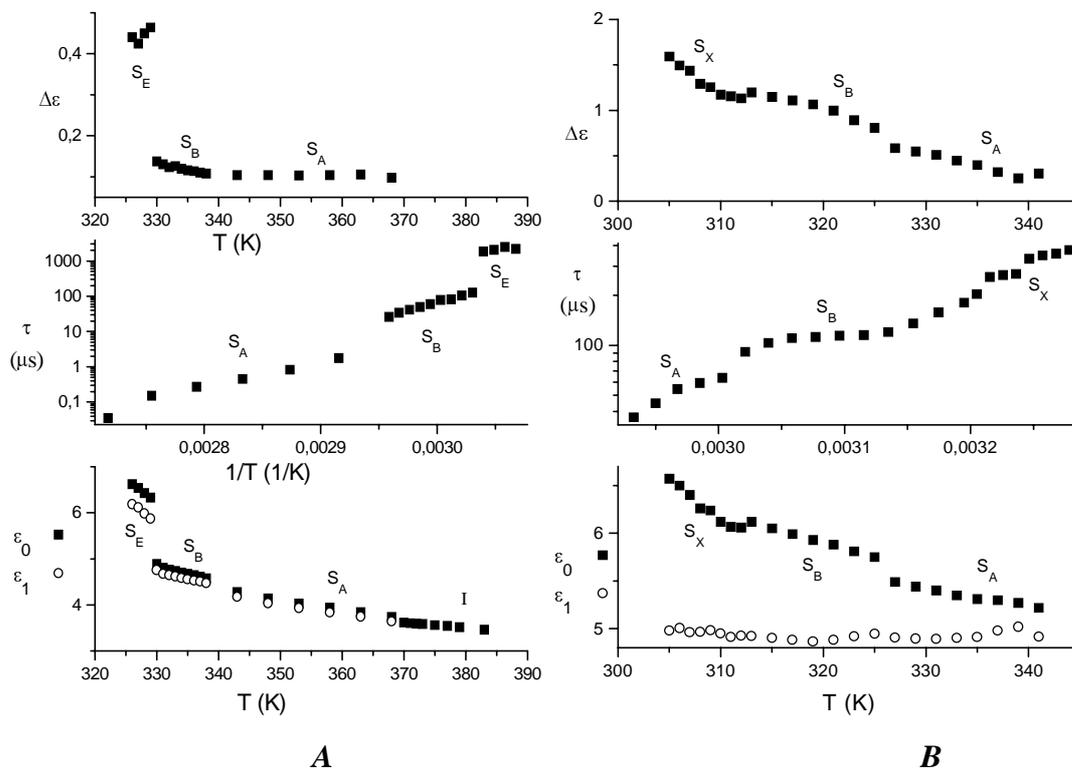


Abb.65: Dielektrische Inkremente und statische Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur und Relaxationszeiten gegen die reziproke absolute Temperatur der Proben **B3** (A) und **B4** (B)

Bei Substanz **B3** war es möglich, die Retardationsfaktoren für die Übergänge S_A/S_B und S_B/S_E mit 15 bzw. 8 zu bestimmen. Der größere Sprung von $\tau_{||}$ an der Umwandlung S_A/S_B weist auf eine „solid-like“ S_B-Phase hin. Der nicht zu vernachlässigende Retardationsfaktor beim Übergang S_B/S_E deutet an, daß das ursprünglich von Kresse und Gajewska [89] vorgestellte Konzept mit einem großen und einem geringen Sprung von $\tau_{||}$ bei der Phasensequenz S_A, S_B, S_E modifiziert werden muß. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß beide Sprünge etwa gleich groß sein können und damit die

Struktur der S_B -Phase variabler ist, als ursprünglich angenommen. In Tabelle 8 sind die Aktivierungsenergien der beobachteten Relaxationen für beide Substanzen zusammenzutragen.

| E_A (kJ/mol) | S_A | $S_{B,\text{hexatisch}}$ | $S_{B,\text{“solid-like“}}$ | S_E | S_X |
|------------------|--------|--------------------------|-----------------------------|--------|-------|
| <u>B3</u> | 151±15 | -- | 177±6 | 131±24 | -- |
| <u>B4</u> | 65±8 | 27±3 | -- | -- | 55±7 |

Tabelle 8: Aktivierungsenergien der beobachteten Relaxationen

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben mit unterschiedlichen Mesophasen charakterisiert. Es wurden dabei Substanzen mit bananenförmiger Molekülgestalt, substituierte Diole und einfache flüssigkristalline, calamitische Substanzen eingesetzt. Als Untersuchungsmethoden wurden hauptsächlich die dielektrische Spektroskopie, Kalorimetrie, Heitzisch-Polarisationsmikroskopie und „Atomic Force Microscopy“ (AFM) verwendet.

Von der neuen Substanzklasse der bananenförmigen Verbindungen wurden hier nur Proben vorgestellt, die B₂- und B₇-Phasen aufweisen.

Als typisch für B₂-Phasen wurde folgendes erkannt. Es konnten bei den dielektrischen Untersuchungen in allen Proben in dem betrachteten Frequenzbereich von 10⁻³ bis 10⁷ Hz zwei Absorptionsgebiete erfaßt werden. Dabei trat der hochfrequente Mechanismus sowohl in der B₂-Phase als auch im isotropen Zustand auf. Diese Absorption wurde als Reorientierung des „starren“ Mittelteils um die Moleküllängsachse, also einem molekularen Mechanismus, zugeordnet. Dabei ist aber zu beachten, daß in der B₂-Phase eine starke positive Dipolkorrelation vorliegt, was der sprunghafter Anstieg des dielektrischen Inkrements beim Übergang I/B₂ zeigt. Das kann als Beweis für ferroelektrische Cluster im Nahordnungsbereich angesehen werden. Auffallend ist ebenfalls die sprunghafte Zunahme der Relaxationszeit dieses Mechanismus, was mit einer verstärkten Hinderung der Rotation um die Moleküllängsachse in der B₂-Phase verbunden ist.

Der beobachtete niederfrequente Mechanismus zeigte ein ungewöhnliches Verhalten. So konnte dieser in isotroper Phase nicht beobachtet werden. Die hohen dielektrischen Inkremente und die geringen Aktivierungsenergien lassen keine Zuordnung als Reorientierung um die kurze Molekülachse zu. Daher wurde dieses Absorptionsgebiet durch die Bewegung ferroelektrischer Cluster erklärt. Es konnten in B₂-Phase keine regelmäßigen Überstrukturen mittels AFM-Untersuchungen beobachtet werden. Die gefundenen Profile der freien Oberflächen gleichen einem „Bruchschollengebirge“ mit focal-konischer Grundstruktur, wobei „Brüche“ von ganzzahligen molekularen Schichten direkt sichtbar waren. Substanzen mit einer B₂-Phase zeigen auch ein ungewöhnliches elektrooptisches Verhalten. So erfolgt das Schalten nicht schlagartig.

Beim Nulldurchgang der Spannung war auch ein Schaltstrom zu erkennen, was auf die unterschiedlich großen Cluster zurückgeführt werden kann. Das wiederum korreliert zu den verhältnismäßig großen Verteilungsparametern des zugehörigen dielektrischen Absorptionsgebietes von 0,1 bis 0,4.

Weiterhin konnte anhand der Sprünge der Relaxationszeiten an der Phasengrenze I/B₂ gezeigt werden, daß eine große Variationsbreite in der Beeinflussung der Dynamik, also auch in der Ausbildung ferroelektrischer Nahordnung, vorhanden sein muß. Das hängt offensichtlich von der chemische Struktur des Molekülmitteleils ab.

Bei den Proben mit B₇-Phasen konnte bei den dielektrischen Untersuchungen nur ein Absorptionsgebiet beobachtet werden, welches wahrscheinlich auf einen kollektiven Mechanismus zurückführen ist. Dabei konnte teilweise ein ähnliches Verhalten wie bei helikalen Strukturen am S_C^{*}/S_A-Übergang beobachtet werden. Es wurden bei den AFM-Untersuchungen eindeutig regelmäßige Überstrukturen nachgewiesen, welche mit der helikalen Überstruktur, die bis dahin nur postuliert wurden, zusammenhängen. Bei dielektrischen und genaueren kalorimetrischen Untersuchungen konnte eine weiter flüssigkristalline Mesophase, welche hier mit B₈ bezeichnet ist, gefunden werden. Ein molekularer Mechanismus wurde an der charakterisierten Substanzklasse nicht gefunden werden, weil wahrscheinlich die Querdipolmomente der Moleküle sich kompensieren.

Als weitere Substanzklasse wurden substituierte Diole untersucht, die inverse micellare Strukturen ausbilden. Diese Micellen ordneten sich zu columnar hexagonalen und/oder kubischen Phasen. Es wurde aber auch eine substituiertes Diol mit smektischer A-Phase zu Vergleichszwecken untersucht. Ziel war es, ein tieffrequentes dielektrisches Signal zu finden, das durch Micellen hervorgerufen wird und strukturelle Änderungen widerspiegelt. Bei den dielektrischen Messungen wurde nur dann im betrachteten Frequenzbereich bis 10⁷ Hz eine Absorption beobachtet, wenn micellare Phasen gebildet werden (Col_{H2}, Cub₁₂). Eine hochfrequente Absorptionsstufe im GHz-Bereich war bereits vorher an Diolen gefunden wurde. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß das tieffrequente Absorptionsgebiet durch den micellaren Aufbau bedingt ist und damit einen Effekt der Überstruktur darstellt. Die gefundene Absorptionsstufe kann durch die Deformation der Micellen im elektrischen Feld, die zu einer geänderten

Verteilung der Dipolmomente der Moleküle in der Micelle führt, erklärt werden. Die Abnahme des Relaxationsbetrages beim Übergang von der columnar hexagonalen zur kubischen Phase kann auf die Verkürzung der in der Col_{H2} -Phase gebildeten Zylinder zu fast kugelförmigen Micellen in der Cub_{12} -Phase zurückgeführt werden. Da das tieffrequente Absorptionsgebiet auch in der isotropen Phase gefunden wurde, wird nach unserem Modell die micellare Struktur beim Klären nicht zerstört.

Die dritte Gruppe von Substanzen sind klassische calamitische Flüssigkristalle. Hier sollte untersucht werden, ob die Korrelation der Schichten bzw. die bond orientational order die Dynamik beeinflusst. Es wurden zwei Substanzklassen synthetisiert und charakterisiert.

Die SCHIFF'schen Basen zeigten nur eine gute Orientierung in der nematischen und der S_A -Phase. Es trat die erwartete Alternation der dielektrischen Anisotropie in der nematischen Phase in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge auf. Dabei kam es überraschender Weise zu einem Wechsel des Vorzeichens vom Methyl- zum Ethylderivat. Ursache für dieses Verhalten ist die Kompensation der Beiträge von Dipolmoment und Polarisationsanisotropie, so daß eine Änderung des Winkels zwischen Dipolmoment und Moleküllängsachse auftritt. Beim Übergang von Hochtemperaturphasen (N , S_A) zu Tieftemperaturphasen (S_B , S_G) konnte eine sprunghafte Änderung der Relaxationszeiten bis zu mehr als drei Dekaden beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, daß eine Korrelation von Retardationfaktoren und Phasenumwandlungsentropie nur bei Substanzen ähnlicher Struktur besteht. Weiterhin wurde eine Zunahme der Aktivierungsenergien der beobachteten Prozesse mit Abnahme des Existenzgebietes der nematischen Phase beobachtet. Eine Erklärung dafür sollten Vor- und Nachumwandlungseffekte mit Auswirkungen auf den Ordnungsgrad liefern. Neu ist der experimentelle Befund, daß Proben, die eine smektische G-Phase besitzen, eine unerwartet hohe statische Dielektrizitätskonstante im Phasenumwandlungsgebiet zur S_G -Phase zeigen. Das kann nur durch polare Überstrukturen erklärt werden. Auf diesem Gebiet sollten weitere Untersuchungen erfolgen.

Bei den Biphenyl-Verbindungen stellte die extrem hohe Leitfähigkeit ein großes Problem dar. So war eine Auswertung der dielektrischen Daten bei drei der fünf synthetisierten Substanzen nicht möglich. Aus den Ergebnissen konnte gefolgert

werden, daß die Struktur der S_B -Phase variabler ist als bisher angenommen wurde. So treten größere Sprünge in den Relaxationszeiten sowohl am Übergang S_A/S_B als auch am Übergang S_B/S_E auf.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die dielektrische Methode geeignet ist, Beiträge zur Dynamik und Struktur von flüssigkristallinen Phasen zu liefern, Überstrukturen zu erkennen und Phasenumwandlungen aufzufinden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] REINITZER, F., *Monatsh. Chem.*, **9** (1888) 421
- [2] VORLÄNDER, D., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **40** (1907) 1415,1970,4527
- [3] VORLÄNDER, D., *Zeitschr. f. Physik. Chemie*, **105** (1923) 211
- [4] CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B.K.; SURESH, K.A.; *Pramana*, **7** (1977) 471
- [5] NORI, T., SEKINE, J., WATANABE, T., FURUKAWA, T. UND TAKEZOE, H., *16th Internat. Liquid Crystal Conf. Kent/USA*, **C2.005** (1996)
- [6] NORI, T., SEKINE, J., WATANABE, T., FURUKAWA, T. UND TAKEZOE, H., *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 1231
- [7] HEILMEIER, G.H., GOLDMACHER, J.E., *Appl. Phys. Lett.*, **13** (1968) 132
- [8] SCHADT, M., HELFRICH, W., *Appl. Phys. Lett.*, **18** (1971) 127
- [9] EICH, M., WENDORFF, J.H., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8** (1987) 467
- [10] EICH, M., RECK, B., RINGSDORF, H., WENDORFF, J.H., *SPIE*, **682** (1986) 93
- [11] BAESSLER, H., *Advance in Solid State Physics*, **XI** (1971) 99
- [12] BATURIN, A.A., AMERIK, Y.B., KRENTSEL, B.A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16** (1972) 117
- [13] SCHMALFUß, H., *Diplomarbeit*, MLU Halle (1996)
- [14] FRIEDEL, G., *Physique* **18** (1922) 273
- [15] MAIER, W., MEIER, G., *Z. Naturforschung*, **16a** (1961) 262
- [16] TSCHERSKE, C., *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996) 775
- [17] TIDDY, G.J.T., *Phys. Rep.*, **57** (1980) 1
- [18] CHELKOWSKI, A., *Dielectric Physics*, Polish Scientific Publishers, Warszawa (1980)
- [19] ATKINS, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [20] STIERSTADT, K., *Physik der Materie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989)
- [21] SMYTH, C.P., *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York (1955)
- [22] DEBYE, P., *Polare Molekeln*, Leipzig 1929
- [23] ONSAGER, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486

-
- [24] KIRKWOOD, J.G., *Chem. Phys.*, **7** (1939) 911
- [25] FRÖHLICH, H., *Theorie of Dielectrics*, Oxford (1958)
- [26] MAIER, W., MEIER G., *Z. Naturforschung*, **16a** (1961) 262
- [27] DE JEU, W.H., GOOSENS, W.J.A., BORDEWIJK, P., *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 1985
- [28] BORDEWIJK, P., DE JEU, W.H., *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 109
- [29] ATKINS, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschafts mbH, Weinheim (1990)
- [30] KRESSE, H., *Dissertation B*, MLU Halle (1980)
- [31] KRESSE, H., *Liq. Cryst.*, **6** (1983) 109
- [32] COLE, K.S., COLE, R.H., *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 341
- [33] DAVIDSON, D.W., COLE, R.H., *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 1417
- [34] DAVIDSON, D.W., COLE, R.H., *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 1484
- [35] HAVRILIAK, S., NEGAMI, S.; *J. Polym. Sci.*, **C14** (1966) 89
- [36] HAVRILIAK, S., NEGAMI, S.; *Polymer*, **8** (1967) 161
- [37] HILL, N.E., VAUGHAN, W.E., PRICE, A.H., DAVIS, M., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Elsevier S.P.Co., London (1969)
- [38] a) VOGEL, H., *Phys. Z.*, **22** (1921) 645
b) FULCHER, G.S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **8** (1925) 339, 789
c) TAMMANN, G., HESSE, G., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **154** (1926) 245
- [39] DONTI, E.J., *Glasübergang*, Akademie-Verlag, Berlin (1981)
- [40] MEYER, R.B., LIEBERT, L., STRZELECKI, L., KELLER, P., *J. Phys. Lett. (Paris)*, **36** (1975) L-96
- [41] CLARK, N.A., LAGERWALL, S.T., *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 899
- [42] GAROFF, S., MEYER, R.B., *Phys. Rev. Lett.*, **38** (1977) 848
- [43] CHANDANI, A.D.L., HAGIWARA, T., SUZUKI, Y., OUCHI, Y., TAKEZOE, H., FUKUDA, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L729
- [44] TAKEZOE, N., LEE, J., OUCHI, Y., FUKUDA, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **202** (1991) 85
- [45] HIRAOKA, K., TAKEZOE, H., FUKUDA, A., *Ferroelectrics*, **147** (1993) 13

-
- [46] BUIVYDAS, M., *Dissertation*, Göteborg University and Chalmers University of Technology, Schweden (1997)
- [47] BUIVYDAS, M., GOUDA, F., ANDERSSON, G., LAGERWALL, S.T., STEBLER, B., BÖMELBURG, J., HEPPKE, G., GESTBLOM, B., *Liquid Crystals*, **23** (1997) 723
- [48] LAGERWALL, S.T., in *Handbook of Liquid Crystals* **2B** (1998) 570, 623
- [49] Schlumberger Technologies, *Operating Manual 1260 Impedance / Gain-Phase Analyser*, Farnborough (Hampshire) 1991
- [50] Hewlett Packard, *Operation and Service Manual 4192A LF Impedance Analyser*, Tokyo, 1984
- [51] NORI, T., SEKINE, J., WATANABE, T., FURUKAWA, T. UND TAKEZOE, H., *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 1231
- [52] PELZL, G., DIELE, S., WEISSFLOG, W.; „Banana-shaped Compounds - A New Field of Liquid Crystals“; 1999 in press
- [53] SHEN, D., DIELE, S., WIRTH, I., AND TSCHIRSKE, C., *Chem. Commun.*, 2573 (1998)
- [54] PELZL, G., DIELE, S., GRANDE, S., JAKLI, A., LISCHKA, CH., KRESSE, H., SCHMALFUSS, H., WIRTH, I., WEISSFLOG, W., *Liquid Crystals*, **26** (1999) 401
- [55] LINK, D. R., NATALE, G., SHAO, R., MCLENNAN, J.E., CLARK, N.A., KÖRBLOVA, E., WALBA, D. M., *Science*, **278** (1997) 1924
- [56] BRAND, H. R., CLADIS, P. E., AND PLEINER, H., *Eur. Phys. J. B*, **6** (1998) 347
- [57] PELZL, G., DIELE, S., JÁKLI, A., LISCHKA, CH., WIRTH, I., WEISSFLOG, W., *Liquid Crystals*, **26** (1999) 135
- [58] MAIER, W., MEIER G., *Z. Naturforschung*, **16a** (1961) 262
- [59] KRESSE, H., WORM, K., SCHÄFER, W., STETTIN, H., DEMUS, D., OTOWSKI, W., *Cryst. Res. Technol.*, **21/2** (1986) 293
- [60] a) KRESSE, H., WORM, K., WEIBFLOG, W., *Z. Chem.*, **25** (1985) 64
b) KRESSE, H., ERNST, S., WEDLER, W., DEMUS, D., KREMER, F., *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*, **94** (1990) 1478
- [61] KRESSE, H.; „Dielectric Behavior of Liquid Crystals“; *Adv. Liq. Cryst.*; **6** (1983)

-
- [62] SCHÖNHALS, A. UND KREMER, F.;; *J. Non-Cryst. Solids*; **172-174** (1994) 336
- [63] HAUSER, A., SCHMALFUSS, H., KRESSE, H., ., *Liquid Crystals*, in Vorbereitung
- [64] SAUPE, A., WEISSFLOG, W., JAKLI, A., HAUSER, A., *Max-Planck-Gesellschaft Jahrbuch 1995*, Vandenhoeck & Ruprecht Verlag (1995) 739
- [65] THIEME, M., *Dissertation*, Halle (1997)
- [66] SCHILLER, P., *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*; **98** (1994) 1579
- [67] SCHILLER, P., SCHLACKEN, H., *Molecular Physics*, in Vorbereitung
- [68] a) WAGNER, K.W., *Arch. Elektrotechn.*, **2** (1914) 371
b) MAXWELL, J.C., *Electricity and Magnetism*, 3.Aufl., Oxford University Press (1892) 452
- [69] MEISTER, R., DUMOULIN ,H., HALLE, M.-A., PIRANSKI, P., *J. Phys. II France*, **6** (1996) 827
- [70] DAVIDSON, D., COLE, R. H., *J. Chem. Phys.*, **18** (1951) 1417
- [71] GESTBLOM, B., SJÖBLOM, J., *Acta Chem. Scand.*, **A 38** (1984) 47
- [72] EL-SAMAHI, A., GESTBLOM, B., SJÖBLOM, J., *J. Finn. Chem. Lett.*, (1984) 54
- [73] KRESSE, H. LÜCKE, K.-H., SCHMIDT, P., DEMUS, D., *Wiss. Z. Univ. Halle*, **26** (1977) 147
- [74] KRESSE, H. LÜCKE, K.-H., DEUTSCHER, H.-J., *Z. Chem.*, **16** (1976) 55
- [75] KRESSE, H. RETTIG,R., K.-H., DEUTSCHER, H.-J., *Z. Chem.*, **18** (1978) 182
- [76] KRESSE, H., KÖNIG, S., DEMUS, D., *Wiss. Z. Univ. Halle*, **27** (1978) 47
- [77] KRESSE, H., SHARMA, N. K., WEISSFLOG, W., *Kristall u. Technik*, **16** (1981) 101
- [78] GESTBLOM, B., KRESSE, H., TSCHERSKE, C., URBAN, S., WROBEL, S., *Liquid Crystals*, **15** (1993) 409
- [79] BORISCH, K., DIELE, S., GÖRING, P., KRESSE, H., TSCHERSKE, C, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 529
- [80] GÖRING, P., *Dissertation*, Halle (1999)
- [81] KRESSE, H., *Fortschr. Phys.*, Berlin, **30** (1982) 507
- [82] KRESSE, H., *Liquid Crystals*, **6** (1983) 109
- [83] STRANDBURG, K.J., *Bond-Orientational Order in Condensed Matter Systems*, Springer Verlag, New York (1992) 33

-
- [84] BIRGENEAU, R.J., LITSTER, T.D., *J. Phys. Lett.*, **38** (1978) 1399
- [85] MONCTON, D.E., PINDAK, R., *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979) 701
- [86] BROCK, J.D., AHARONY, A.H., BIRGENEAU, R.J., EVANS-LUTTERODT, K.W., LITSTER, T.D., HORN, P.M., STEPHENSON, G.B., TAJBAKHS, A.R., *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 98
- [87] BUKA, A., BATA, L., PINTER, K., SZABON, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **72** (1982) 285
- [88] KRESSE, H., SELBMANN, CH., DEMUS, D., BUKA, A., BATA, L., *Kristall und Technik*, **16** (1981) 1439
- [89] GAJEWSKA, B., KRESSE, H., WEISSFLOG, W., *Cryst. Res. Technol.*, **17** (1982) 897
- [90] KRESSE, H., STETTIN, H., TENNSTEDT, E., *Cryst. Res. Technol.*, **21** (1986) 1109
- [91] KRESSE, H., WIEGELEBEN, A., GAJEWSKA, B., *Z. Phys. Chem., Leipzig*, **266** (1985) 193
- [92] GOUDA, F., LAGERWALL, S.T., SKARP, K., STEBLER, B., KREMER, F., VALLERIEN, S.U., *Liquid Crystals*, **17** (1994) 367
- [93] BAYER, O., in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag Stuttgart **VII/1** (1954) 413
- [94] Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 8.Aufl. (1968) 385
- [95] Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 8.Aufl. (1968) 188
- [96] ALLEN, C.F.H., GATES JR., J.W., *Org. Syntheses*, **25** (1943) 9
- [97] KLAUSNER, S., BODANSKY, M., *Synthesis*, (1972) 453
- [98] HAUPTMANN, S., *Organische Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 2.Aufl. (1988) 466, 597, 662
- [99] DATE, R.W., LUCKHURST, G.R., SHUMAN, M., SEDDON, J.M., *J. Phys. II France*, **5**, (1995) 587
- [100] KRESSE, H., in *EMIS Datareviews Series* „Physical Properties of Liquid Crystals“, Editoren: Dunmur, D.A., Fukuda, A., Luckhurst, G.R., Vol. 1, in print
- [101] MAIER, W., SAUPE, A., *Z. Naturforsch. A* **13A**, (1961) 564
- [102] HEINEMANN, S., KRESSE, H., URBAN, S., DABROWSKI, R., *Z. Naturforsch.*, **51a** (1996) 1203

-
- [103] SCHACHT, J., BUIVYDAS, M., GOUDA, F., KOMITOV, L., STEBLER, B.,
LAGERWALL, S.T., ZUGENMAIER, P., HORII, F., *Liquid Crystals*, **26** (1999) 835
- [104] HEINEMANN, S., KRESSE, H., SAITO, S., DEMUS, D., *Z. Naturforsch.*, **51a** (1996)
1019
- [105] SCHMALFUß, H., KRESSE, H., *Poster **B25** Kryniza (Polen)*

8.Anhang**S1**

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 413,0 | 5,33 | 4,51 | 3,66 | $8,654 \cdot 10^{-4}$ | $4,580 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $5,149 \cdot 10^3$ |
| 410,8 | 4,90 | 4,59 | 3,71 | $7,086 \cdot 10^{-4}$ | $5,495 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $4,732 \cdot 10^3$ |
| 409,0 | 4,93 | 4,64 | 3,72 | $4,082 \cdot 10^{-4}$ | $5,911 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $4,535 \cdot 10^3$ |
| 407,9 | 4,71 | 4,68 | 3,74 | $8,851 \cdot 10^{-5}$ | $6,463 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $4,265 \cdot 10^3$ |
| 407,0 | 4,74 | 4,72 | 3,76 | $7,193 \cdot 10^{-5}$ | $6,989 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $4,164 \cdot 10^3$ |
| 406,0 | 4,80 | 4,76 | 3,78 | $1,459 \cdot 10^{-4}$ | $7,526 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $4,023 \cdot 10^3$ |
| 405,0 | 4,84 | 4,80 | 3,78 | $1,409 \cdot 10^{-4}$ | $8,020 \cdot 10^{-8}$ | 0 | 0,17 | $3,932 \cdot 10^3$ |
| 404,0 | 9,57 | 6,39 | 4,08 | $4,571 \cdot 10^{-4}$ | $1,932 \cdot 10^{-7}$ | 0,26 | 0,08 | $5,818 \cdot 10^3$ |
| 402,9 | 17,18 | 9,67 | 4,44 | $2,357 \cdot 10^{-4}$ | $3,059 \cdot 10^{-7}$ | 0,18 | 0,02 | $8,071 \cdot 10^3$ |
| 402,0 | 18,42 | 10,81 | 4,47 | $1,987 \cdot 10^{-4}$ | $3,426 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | 0,03 | $8,281 \cdot 10^3$ |
| 400,9 | 18,81 | 11,02 | 4,78 | $2,205 \cdot 10^{-4}$ | $3,818 \cdot 10^{-7}$ | 0,22 | 0,01 | $8,142 \cdot 10^3$ |
| 399,9 | 19,19 | 11,04 | 4,63 | $2,550 \cdot 10^{-4}$ | $3,843 \cdot 10^{-7}$ | 0,24 | 0,01 | $7,879 \cdot 10^3$ |
| 397,9 | 18,34 | 11,03 | 4,69 | $2,409 \cdot 10^{-4}$ | $4,204 \cdot 10^{-7}$ | 0,21 | 0,01 | $7,396 \cdot 10^3$ |
| 395,0 | 17,54 | 10,93 | 4,61 | $2,476 \cdot 10^{-4}$ | $4,621 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | 0,02 | $6,625 \cdot 10^3$ |
| 392,8 | 17,52 | 10,83 | 4,45 | $2,889 \cdot 10^{-4}$ | $4,886 \cdot 10^{-7}$ | 0,20 | 0,03 | $6,036 \cdot 10^3$ |
| 387,8 | 17,31 | 10,58 | 4,48 | $4,003 \cdot 10^{-4}$ | $6,023 \cdot 10^{-7}$ | 0,22 | 0,03 | $4,784 \cdot 10^3$ |
| 383,0 | 15,77 | 10,44 | 4,44 | $3,900 \cdot 10^{-4}$ | $7,549 \cdot 10^{-7}$ | 0,17 | 0,04 | $3,858 \cdot 10^3$ |
| 378,1 | 15,47 | 10,24 | 4,22 | $5,303 \cdot 10^{-4}$ | $9,324 \cdot 10^{-7}$ | 0,18 | 0,05 | $3,001 \cdot 10^3$ |
| 373,0 | 8,89 | 3,16 | 3,05 | $2,654 \cdot 10^{-3}$ | $3,259 \cdot 10^{-7}$ | 0,47 | 0,20 | $6,690 \cdot 10^1$ |
| 368,2 | 9,74 | 3,15 | 3,07 | $4,693 \cdot 10^{-3}$ | $2,648 \cdot 10^{-7}$ | 0,46 | 0,20 | |
| 362,8 | 9,70 | 3,17 | 3,10 | $6,143 \cdot 10^{-3}$ | $3,293 \cdot 10^{-7}$ | 0,44 | 0,20 | |

S4

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 418 | 11,13 | 3,33 | $2,593 \cdot 10^{-4}$ | 0,43 | $5,214 \cdot 10^4$ |
| 413 | 13,86 | 3,19 | $3,032 \cdot 10^{-4}$ | 0,42 | $3,449 \cdot 10^4$ |
| 408 | 14,72 | 3,28 | $2,903 \cdot 10^{-4}$ | 0,36 | $1,908 \cdot 10^4$ |
| 403 | 16,29 | 3,26 | $3,637 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $9,407 \cdot 10^3$ |
| 398 | 16,73 | 3,25 | $5,305 \cdot 10^{-4}$ | 0,32 | $4,956 \cdot 10^3$ |
| 393 | 18,35 | 3,24 | $8,799 \cdot 10^{-4}$ | 0,32 | $2,786 \cdot 10^3$ |
| 388 | 19,23 | 3,24 | $1,330 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $1,635 \cdot 10^3$ |
| 383 | 17,46 | 3,24 | $1,560 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $1,031 \cdot 10^3$ |
| 378 | 15,49 | 3,25 | $1,790 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $6,809 \cdot 10^2$ |
| 373 | 11,45 | 3,21 | $1,399 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $5,099 \cdot 10^2$ |
| 368 | 8,78 | 3,17 | $1,085 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $3,836 \cdot 10^2$ |
| 363 | 8,15 | 3,18 | $1,277 \cdot 10^{-3}$ | 0,32 | $2,491 \cdot 10^2$ |
| 358 | 7,77 | 3,11 | $1,840 \cdot 10^{-3}$ | 0,37 | $1,673 \cdot 10^2$ |
| 353 | 7,07 | 3,09 | $2,622 \cdot 10^{-3}$ | 0,39 | |
| 348 | 6,73 | 3,02 | $5,845 \cdot 10^{-3}$ | 0,45 | |
| 343 | 5,55 | 2,99 | $7,670 \cdot 10^{-3}$ | 0,48 | |
| 338 | 5,27 | 2,95 | $1,575 \cdot 10^{-2}$ | 0,53 | |
| 333 | 4,71 | 2,92 | $1,961 \cdot 10^{-2}$ | 0,55 | |
| 328 | 4,49 | 2,92 | $2,218 \cdot 10^{-2}$ | 0,52 | |
| 323 | 3,95 | 2,89 | $2,952 \cdot 10^{-2}$ | 0,56 | |
| 318 | 3,76 | 2,89 | $3,193 \cdot 10^{-2}$ | 0,53 | |

S2

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 339,0 | 11,59 | 8,12 | 3,39 | 0,037 | $2,107 \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | 0,10 | $3,383 \cdot 10^1$ |
| 341,0 | 12,84 | 8,20 | 3,38 | 0,039 | $1,700 \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | 0,10 | $4,146 \cdot 10^1$ |
| 343,0 | 12,80 | 8,20 | 3,36 | 0,037 | $1,362 \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | 0,10 | $4,843 \cdot 10^1$ |
| 345,0 | 12,50 | 8,29 | 3,36 | 0,027 | $1,135 \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | 0,10 | $5,669 \cdot 10^1$ |
| 347,0 | 13,00 | 8,46 | 3,39 | 0,026 | $9,829 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $6,537 \cdot 10^1$ |
| 349,0 | 12,65 | 8,44 | 3,37 | 0,018 | $8,024 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $7,601 \cdot 10^1$ |
| 351,0 | 12,89 | 8,55 | 3,37 | 0,018 | $6,897 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $8,765 \cdot 10^1$ |
| 353,0 | 13,03 | 8,59 | 3,37 | 0,015 | $5,808 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,008 \cdot 10^2$ |
| 355,0 | 13,17 | 8,72 | 3,38 | 0,011 | $5,089 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,154 \cdot 10^2$ |
| 357,0 | 13,21 | 8,75 | 3,37 | 0,009 | $4,345 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,316 \cdot 10^2$ |
| 359,0 | 13,55 | 8,86 | 3,37 | 0,009 | $3,830 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,499 \cdot 10^2$ |
| 361,0 | 13,89 | 8,89 | 3,36 | 0,008 | $3,305 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,706 \cdot 10^2$ |
| 363,0 | 14,17 | 8,93 | 3,36 | 0,008 | $2,892 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $1,936 \cdot 10^2$ |
| 365,0 | 14,28 | 8,99 | 3,37 | 0,007 | $2,578 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $2,188 \cdot 10^2$ |
| 367,0 | 14,42 | 9,05 | 3,37 | 0,006 | $2,277 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $2,461 \cdot 10^2$ |
| 369,0 | 14,56 | 9,08 | 3,36 | 0,006 | $2,015 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $2,771 \cdot 10^2$ |
| 371,0 | 14,71 | 9,13 | 3,37 | 0,005 | $1,793 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $3,117 \cdot 10^2$ |
| 373,0 | 14,86 | 9,16 | 3,37 | 0,004 | $1,603 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $3,505 \cdot 10^2$ |
| 375,0 | 15,08 | 9,21 | 3,37 | 0,004 | $1,435 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $3,927 \cdot 10^2$ |
| 377,0 | 14,93 | 9,24 | 3,38 | 0,003 | $1,294 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $4,391 \cdot 10^2$ |
| 379,0 | 15,04 | 9,27 | 3,38 | 0,003 | $1,165 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $4,912 \cdot 10^2$ |
| 381,0 | 14,90 | 9,31 | 3,38 | 0,003 | $1,057 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | 0,10 | $5,482 \cdot 10^2$ |
| 383,0 | 14,75 | 9,32 | 3,38 | 0,002 | $9,499 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $6,069 \cdot 10^2$ |
| 385,0 | 14,95 | 9,34 | 3,38 | 0,002 | $8,649 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $6,772 \cdot 10^2$ |
| 387,0 | 14,83 | 9,36 | 3,38 | 0,002 | $7,885 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $7,508 \cdot 10^2$ |
| 389,0 | 14,68 | 9,36 | 3,38 | 0,002 | $7,192 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $8,310 \cdot 10^2$ |
| 391,0 | 14,52 | 9,35 | 3,38 | 0,001 | $6,560 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $9,167 \cdot 10^2$ |
| 393,0 | 14,46 | 9,34 | 3,39 | 0,001 | $6,030 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,10 | $1,006 \cdot 10^3$ |
| 395,0 | 14,42 | 9,30 | 3,37 | 0,001 | $5,505 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | 0,11 | $1,094 \cdot 10^3$ |
| 397,0 | 14,38 | 8,52 | 3,41 | 0,001 | $4,657 \cdot 10^{-7}$ | 0,14 | 0,11 | $1,245 \cdot 10^3$ |
| 399,0 | 14,20 | 3,93 | 3,40 | 0,001 | $3,754 \cdot 10^{-8}$ | 0,15 | 0,10 | $1,722 \cdot 10^3$ |
| 401,0 | | 3,90 | 3,45 | | $3,712 \cdot 10^{-8}$ | | 0,10 | $3,539 \cdot 10^2$ |
| 403,0 | | 3,86 | 3,46 | | $3,477 \cdot 10^{-8}$ | | 0,10 | $4,336 \cdot 10^2$ |
| 408,0 | | 3,79 | 3,47 | | $2,859 \cdot 10^{-8}$ | | 0,10 | $8,693 \cdot 10^1$ |

S3 parallel

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 423,1 | 3,62 | 2,80 | $1,287 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $1,366 \cdot 10^4$ |
| 419,0 | 3,69 | 2,97 | $2,049 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $1,188 \cdot 10^4$ |
| 416,8 | 3,73 | 3,04 | $2,564 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $1,120 \cdot 10^4$ |
| 415,0 | 3,77 | 3,10 | $3,192 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $1,046 \cdot 10^4$ |
| 411,0 | 3,28 | 2,97 | $4,070 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $9,784 \cdot 10^3$ |
| 408,8 | 3,21 | 2,95 | $4,195 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $8,753 \cdot 10^3$ |
| 402,9 | 3,18 | 2,92 | $4,140 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $7,255 \cdot 10^3$ |
| 397,8 | 3,14 | 2,92 | $4,456 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $6,016 \cdot 10^3$ |
| 392,8 | 3,16 | 2,93 | $4,478 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $5,323 \cdot 10^3$ |
| 388,0 | 3,13 | 2,93 | $5,788 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $4,508 \cdot 10^3$ |
| 383,0 | 3,17 | 2,97 | $1,196 \cdot 10^{-7}$ | 0,12 | $3,219 \cdot 10^3$ |
| 377,8 | 3,19 | 2,99 | $1,081 \cdot 10^{-7}$ | 0,12 | $2,681 \cdot 10^3$ |
| 372,8 | 3,20 | 2,97 | $1,484 \cdot 10^{-7}$ | 0,12 | $2,069 \cdot 10^3$ |
| 371,0 | 3,18 | 2,96 | $1,589 \cdot 10^{-7}$ | 0,18 | $1,802 \cdot 10^3$ |
| 369,0 | 3,26 | 2,95 | $1,910 \cdot 10^{-7}$ | 0,28 | $1,302 \cdot 10^3$ |
| 366,8 | 3,40 | 2,92 | $4,398 \cdot 10^{-7}$ | 0,17 | $5,882 \cdot 10^2$ |
| 365,0 | 3,37 | 2,93 | $5,119 \cdot 10^{-7}$ | 0,15 | $4,509 \cdot 10^2$ |
| 362,8 | 3,36 | 2,94 | $5,788 \cdot 10^{-7}$ | 0,16 | $3,212 \cdot 10^2$ |
| 360,0 | 3,36 | 2,94 | $6,405 \cdot 10^{-7}$ | 0,17 | $2,544 \cdot 10^2$ |
| 359,0 | 3,39 | 2,95 | $6,907 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $1,718 \cdot 10^2$ |
| 356,8 | 3,36 | 2,94 | $8,194 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $1,569 \cdot 10^2$ |
| 355,0 | 3,39 | 2,98 | $9,238 \cdot 10^{-7}$ | 0,20 | $1,065 \cdot 10^2$ |
| 352,8 | 3,35 | 3,00 | $1,201 \cdot 10^{-6}$ | 0,13 | $1,299 \cdot 10^2$ |
| 347,8 | 3,36 | 3,01 | $1,688 \cdot 10^{-6}$ | 0,15 | $8,315 \cdot 10^1$ |
| 342,9 | 3,01 | 2,83 | $1,762 \cdot 10^{-6}$ | 0,09 | $7,404 \cdot 10^1$ |

S3 senkrecht

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 423,0 | 3,68 | 2,60 | $8,987 \cdot 10^{-9}$ | 0,17 | $1,073 \cdot 10^4$ |
| 419,0 | 3,73 | 2,82 | $1,502 \cdot 10^{-8}$ | 0,17 | $9,583 \cdot 10^3$ |
| 416,8 | 3,78 | 2,90 | $1,907 \cdot 10^{-8}$ | 0,18 | $9,126 \cdot 10^3$ |
| 415,0 | 3,82 | 2,90 | $2,033 \cdot 10^{-8}$ | 0,21 | $8,645 \cdot 10^3$ |
| 412,9 | 3,87 | 2,91 | $2,269 \cdot 10^{-8}$ | 0,24 | $8,257 \cdot 10^3$ |
| 411,0 | 4,03 | 3,22 | $3,125 \cdot 10^{-8}$ | 0,10 | $8,548 \cdot 10^3$ |
| 409,0 | 4,08 | 3,21 | $3,020 \cdot 10^{-8}$ | 0,10 | $7,691 \cdot 10^3$ |
| 407,9 | 4,10 | 3,32 | $3,754 \cdot 10^{-8}$ | 0,06 | $7,635 \cdot 10^3$ |
| 402,8 | 4,21 | 3,34 | $4,244 \cdot 10^{-8}$ | 0,06 | $6,446 \cdot 10^3$ |
| 397,9 | 4,33 | 3,39 | $5,372 \cdot 10^{-8}$ | 0,06 | $5,592 \cdot 10^3$ |
| 393,0 | 4,47 | 3,44 | $7,029 \cdot 10^{-8}$ | 0,06 | $4,773 \cdot 10^3$ |
| 387,8 | 4,62 | 3,50 | $9,600 \cdot 10^{-8}$ | 0,06 | $3,957 \cdot 10^3$ |
| 383,0 | 4,79 | 3,55 | $1,309 \cdot 10^{-7}$ | 0,06 | $3,307 \cdot 10^3$ |
| 378,0 | 4,99 | 3,61 | $1,890 \cdot 10^{-7}$ | 0,06 | $2,652 \cdot 10^3$ |
| 373,0 | 5,22 | 3,69 | $2,851 \cdot 10^{-7}$ | 0,06 | $2,125 \cdot 10^3$ |
| 370,9 | 5,34 | 3,73 | $3,458 \cdot 10^{-7}$ | 0,06 | $1,900 \cdot 10^3$ |
| 369,0 | 5,25 | 3,65 | $3,967 \cdot 10^{-7}$ | 0,07 | $1,685 \cdot 10^3$ |
| 366,9 | 3,67 | 3,11 | $5,000 \cdot 10^{-7}$ | 0,18 | $6,447 \cdot 10^2$ |
| 365,0 | 3,48 | 3,06 | $5,399 \cdot 10^{-7}$ | 0,22 | $4,042 \cdot 10^2$ |
| 362,9 | 3,46 | 3,04 | $5,385 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $3,209 \cdot 10^2$ |
| 361,0 | 3,44 | 3,06 | $5,860 \cdot 10^{-7}$ | 0,24 | $2,909 \cdot 10^2$ |
| 358,9 | 3,44 | 3,06 | $6,061 \cdot 10^{-7}$ | 0,26 | $2,536 \cdot 10^2$ |
| 357,0 | 3,44 | 3,07 | $6,774 \cdot 10^{-7}$ | 0,26 | $2,340 \cdot 10^2$ |
| 355,0 | 3,44 | 3,10 | $8,226 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $2,152 \cdot 10^2$ |
| 352,8 | 3,45 | 3,12 | $9,794 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $1,898 \cdot 10^2$ |
| 347,8 | 3,23 | 3,00 | $1,210 \cdot 10^{-6}$ | 0,11 | $1,288 \cdot 10^2$ |

S5

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 428 | 9,59 | 3,38 | $1,207 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $1,477 \cdot 10^3$ |
| 423 | 10,18 | 3,37 | $1,579 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $1,158 \cdot 10^3$ |
| 418 | 10,23 | 3,37 | $1,804 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $9,171 \cdot 10^2$ |
| 408 | 11,52 | 3,37 | $3,319 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $5,524 \cdot 10^2$ |
| 413 | 10,99 | 3,36 | $2,528 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $7,099 \cdot 10^2$ |
| 403 | 11,79 | 3,37 | $4,305 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $4,358 \cdot 10^2$ |
| 398 | 12,02 | 3,37 | $4,851 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $3,336 \cdot 10^2$ |
| 393 | 12,38 | 3,33 | $6,096 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $2,437 \cdot 10^2$ |
| 388 | 12,42 | 3,27 | $9,853 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | $1,553 \cdot 10^2$ |
| 383 | 12,40 | 3,31 | $2,005 \cdot 10^{-2}$ | 0,40 | $1,036 \cdot 10^2$ |
| 378 | 12,24 | 3,30 | $2,597 \cdot 10^{-2}$ | 0,40 | $7,133 \cdot 10^1$ |
| 373 | 11,76 | 3,31 | $3,070 \cdot 10^{-2}$ | 0,40 | $5,074 \cdot 10^1$ |
| 368 | 11,58 | 3,30 | $4,611 \cdot 10^{-2}$ | 0,40 | $3,389 \cdot 10^1$ |

S6

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 438 | 7,03 | 3,54 | $5,165 \cdot 10^{-5}$ | 0,31 | $3,497 \cdot 10^4$ |
| 433 | 6,79 | 3,50 | $6,749 \cdot 10^{-5}$ | 0,37 | $2,488 \cdot 10^4$ |
| 428 | 6,76 | 3,50 | $1,136 \cdot 10^{-4}$ | 0,36 | $1,742 \cdot 10^4$ |
| 423 | 6,51 | 3,50 | $1,234 \cdot 10^{-4}$ | 0,36 | $1,345 \cdot 10^4$ |
| 418 | 6,72 | 3,50 | $1,508 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $1,108 \cdot 10^4$ |
| 413 | 7,24 | 3,48 | $1,882 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $9,571 \cdot 10^3$ |
| 408 | 7,89 | 3,48 | $2,366 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $8,514 \cdot 10^3$ |
| 403 | 8,83 | 3,47 | $3,140 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $7,606 \cdot 10^3$ |
| 398 | 9,85 | 3,49 | $4,235 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $6,630 \cdot 10^3$ |
| 393 | 10,74 | 3,51 | $5,534 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $5,665 \cdot 10^3$ |
| 388 | 11,04 | 3,53 | $6,443 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $4,765 \cdot 10^3$ |
| 383 | 11,70 | 3,58 | $8,734 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $3,887 \cdot 10^3$ |
| 378 | 11,44 | 3,57 | $9,308 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $3,121 \cdot 10^3$ |
| 373 | 11,06 | 3,51 | $9,423 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $2,474 \cdot 10^3$ |
| 368 | 10,82 | 3,51 | $1,042 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $1,919 \cdot 10^3$ |
| 363 | 10,14 | 3,48 | $1,233 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $1,315 \cdot 10^3$ |
| 362 | 9,85 | 3,47 | $1,277 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $1,194 \cdot 10^3$ |
| 361 | 9,57 | 3,47 | $1,391 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $1,051 \cdot 10^3$ |
| 360 | 9,01 | 3,47 | $1,618 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $8,387 \cdot 10^2$ |
| 359 | 8,19 | 3,45 | $2,103 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $5,669 \cdot 10^2$ |
| 358 | 7,91 | 3,40 | $4,007 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $3,294 \cdot 10^2$ |
| 357 | 7,91 | 3,36 | $5,539 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $2,399 \cdot 10^2$ |
| 356 | 7,85 | 3,34 | $6,403 \cdot 10^{-3}$ | 0,35 | $1,994 \cdot 10^2$ |
| 355 | 8,59 | 3,40 | $1,089 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $1,813 \cdot 10^2$ |
| 354 | 8,70 | 3,32 | $1,184 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $1,440 \cdot 10^2$ |
| 353 | 8,83 | 3,34 | $1,661 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $1,202 \cdot 10^2$ |
| 352 | 8,84 | 3,30 | $1,699 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $9,741 \cdot 10^1$ |
| 351 | 8,45 | 3,29 | $1,942 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $8,460 \cdot 10^1$ |
| 350 | 7,97 | 3,27 | $2,183 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $7,510 \cdot 10^1$ |
| 349 | 8,05 | 3,29 | $3,547 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $6,858 \cdot 10^1$ |

D1

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------|--------------------|
| 308,0 | 13,99 | 4,43 | $1,77549 \cdot 10^{-5}$ | 0,09 | $4,960 \cdot 10^1$ |
| 313,0 | 13,61 | 4,30 | $8,74958 \cdot 10^{-6}$ | 0,09 | $6,624 \cdot 10^1$ |
| 318,0 | 13,42 | 4,03 | $4,44567 \cdot 10^{-6}$ | 0,12 | $9,143 \cdot 10^1$ |
| 323,0 | 13,02 | 3,75 | $2,4254 \cdot 10^{-6}$ | 0,14 | $1,299 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 12,46 | 3,75 | $1,28975 \cdot 10^{-6}$ | 0,09 | $2,041 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 11,96 | 3,52 | $7,62236 \cdot 10^{-7}$ | 0,10 | $2,593 \cdot 10^2$ |
| 338,0 | 11,59 | 3,44 | $4,36759 \cdot 10^{-7}$ | 0,12 | $2,593 \cdot 10^2$ |
| 343,0 | 11,45 | 3,33 | $2,04727 \cdot 10^{-7}$ | 0,20 | $3,792 \cdot 10^2$ |
| 348,0 | 10,81 | 2,81 | $1,55122 \cdot 10^{-7}$ | 0,12 | $6,393 \cdot 10^2$ |
| 353,0 | 10,35 | 2,72 | $9,46787 \cdot 10^{-8}$ | 0,12 | $9,458 \cdot 10^2$ |
| 355,5 | 10,30 | | | | $1,554 \cdot 10^3$ |
| 358,0 | 9,83 | | | | $2,115 \cdot 10^3$ |
| 360,5 | 8,94 | | | | $4,543 \cdot 10^3$ |
| 363,0 | 5,49 | | | | $1,763 \cdot 10^4$ |
| 365,5 | 5,38 | | | | $3,959 \cdot 10^4$ |
| 368,0 | 5,35 | | | | $5,451 \cdot 10^4$ |
| 370,5 | 5,33 | | | | $6,484 \cdot 10^4$ |
| 373,0 | 5,31 | | | | $8,794 \cdot 10^4$ |

D2

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 326,0 | 4,42 | 3,16 | $1,330 \cdot 10^{-5}$ | 0,07 | $1,832 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 5,84 | 3,23 | $7,315 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | $1,574 \cdot 10^2$ |
| 332,0 | 5,70 | 3,26 | $4,664 \cdot 10^{-6}$ | 0,14 | $1,267 \cdot 10^2$ |
| 335,0 | 5,14 | 3,15 | $2,822 \cdot 10^{-6}$ | 0,14 | $1,060 \cdot 10^2$ |
| 338,0 | 3,77 | 3,29 | $1,471 \cdot 10^{-6}$ | 0,19 | $1,078 \cdot 10^2$ |
| 341,0 | 3,74 | 3,34 | $1,418 \cdot 10^{-6}$ | 0,17 | $1,318 \cdot 10^2$ |
| 342,0 | 3,73 | 3,34 | $1,298 \cdot 10^{-6}$ | 0,19 | $1,363 \cdot 10^2$ |
| 343,0 | 3,72 | 3,36 | $1,283 \cdot 10^{-6}$ | 0,17 | $1,531 \cdot 10^2$ |
| 344,0 | 3,72 | 3,37 | $1,208 \cdot 10^{-6}$ | 0,19 | $1,621 \cdot 10^2$ |
| 345,0 | 3,71 | 3,36 | $1,046 \cdot 10^{-6}$ | 0,23 | $1,789 \cdot 10^2$ |
| 346,0 | 3,71 | 3,37 | $1,072 \cdot 10^{-6}$ | 0,22 | $1,891 \cdot 10^2$ |
| 347,0 | 3,70 | 3,37 | $9,630 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $1,990 \cdot 10^2$ |
| 348,0 | 3,70 | 3,36 | $8,190 \cdot 10^{-7}$ | 0,28 | $2,090 \cdot 10^2$ |

D6

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|----------------------|------------|--------------------|
| 334,0 | 5,84 | 3,23 | $1,16 \cdot 10^{-6}$ | 0,16 | $1,574 \cdot 10^2$ |
| 337,0 | 5,70 | 3,26 | $7,42 \cdot 10^{-7}$ | 0,14 | $1,267 \cdot 10^2$ |
| 340,0 | 5,14 | 3,15 | $4,49 \cdot 10^{-7}$ | 0,14 | $1,060 \cdot 10^2$ |
| 343,0 | 3,77 | 3,29 | $2,34 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $1,078 \cdot 10^2$ |
| 346,0 | 3,74 | 3,34 | $2,26 \cdot 10^{-7}$ | 0,17 | $1,318 \cdot 10^2$ |
| 347,0 | 3,73 | 3,34 | $2,07 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $1,363 \cdot 10^2$ |
| 348,0 | 3,72 | 3,36 | $2,04 \cdot 10^{-7}$ | 0,17 | $1,531 \cdot 10^2$ |
| 349,0 | 3,72 | 3,37 | $1,92 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $1,621 \cdot 10^2$ |
| 350,0 | 3,71 | 3,36 | $1,66 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $1,789 \cdot 10^2$ |
| 351,0 | 3,71 | 3,37 | $1,71 \cdot 10^{-7}$ | 0,22 | $1,891 \cdot 10^2$ |
| 352,0 | 3,70 | 3,37 | $1,53 \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | $1,990 \cdot 10^2$ |
| 353,0 | 3,70 | 3,36 | $1,30 \cdot 10^{-7}$ | 0,28 | $2,090 \cdot 10^2$ |

D3

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|----------------------|------------|--------------------|
| 313,0 | 4,34 | 3,41 | $1,22 \cdot 10^{-6}$ | 0,23 | $8,214 \cdot 10^1$ |
| 318,0 | 4,32 | 3,34 | $6,69 \cdot 10^{-7}$ | 0,24 | $1,188 \cdot 10^2$ |
| 323,0 | 4,27 | 3,27 | $3,70 \cdot 10^{-7}$ | 0,25 | $2,122 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 4,22 | 3,31 | $2,54 \cdot 10^{-7}$ | 0,21 | $3,752 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 4,18 | 3,31 | $1,72 \cdot 10^{-7}$ | 0,19 | $7,150 \cdot 10^2$ |
| 337,8 | 4,11 | 3,36 | $1,31 \cdot 10^{-7}$ | 0,14 | $1,278 \cdot 10^3$ |
| 343,0 | 4,07 | 3,40 | $1,01 \cdot 10^{-7}$ | 0,10 | $2,128 \cdot 10^3$ |
| 348,1 | 4,01 | 3,39 | $7,42 \cdot 10^{-8}$ | 0,07 | $3,606 \cdot 10^3$ |
| 352,9 | 3,95 | 3,44 | $6,28 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $5,748 \cdot 10^3$ |
| 357,8 | 3,98 | 3,45 | $4,98 \cdot 10^{-8}$ | 0,03 | $9,101 \cdot 10^3$ |
| 363,0 | 4,06 | | | | $2,421 \cdot 10^4$ |
| 368,0 | 4,38 | | | | $4,161 \cdot 10^4$ |
| 369,9 | 4,51 | | | | $5,898 \cdot 10^4$ |
| 370,9 | 4,53 | | | | $7,468 \cdot 10^4$ |
| 371,9 | 4,54 | | | | $8,826 \cdot 10^4$ |
| 372,9 | 4,50 | | | | $9,739 \cdot 10^4$ |
| 374,1 | 4,46 | | | | $1,103 \cdot 10^5$ |
| 374,8 | 4,44 | | | | $1,163 \cdot 10^5$ |
| 376,1 | 4,40 | | | | $1,361 \cdot 10^5$ |
| 378,0 | 4,37 | | | | $2,061 \cdot 10^5$ |
| 383,3 | 4,36 | | | | $2,765 \cdot 10^5$ |
| 388,0 | 4,35 | | | | $4,242 \cdot 10^5$ |

D4

| T (K) | ε_1 | ε_2 | τ_2 (s) | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------|--------------------|
| 335,0 | 8,24 | 4,96 | $5,21531 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $2,931 \cdot 10^3$ |
| 338,0 | 8,36 | 5,07 | $4,16645 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $2,750 \cdot 10^3$ |
| 341,0 | 8,27 | 5,22 | $3,28999 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $3,482 \cdot 10^3$ |
| 344,0 | 8,18 | 5,37 | $2,63071 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $4,332 \cdot 10^3$ |
| 347,0 | 8,07 | 5,58 | $2,15513 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $5,082 \cdot 10^3$ |
| 350,0 | 7,99 | 5,76 | $1,79443 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $6,719 \cdot 10^3$ |
| 371,0 | 7,28 | | | | $2,404 \cdot 10^4$ |
| 374,0 | 7,18 | | | | $2,666 \cdot 10^4$ |
| 377,0 | 6,98 | | | | $2,946 \cdot 10^4$ |
| 380,0 | 6,75 | | | | $3,354 \cdot 10^4$ |
| 383,0 | 6,57 | | | | $3,894 \cdot 10^4$ |
| 386,0 | 6,11 | | | | $4,458 \cdot 10^4$ |
| 389,0 | 5,29 | | | | $5,164 \cdot 10^4$ |
| 392,0 | 4,30 | | | | $6,041 \cdot 10^4$ |
| 395,0 | 2,89 | | | | $7,018 \cdot 10^4$ |
| 398,0 | 1,37 | | | | $8,219 \cdot 10^4$ |
| 401,0 | 3,41 | | | | $9,535 \cdot 10^4$ |
| 404,0 | 2,30 | | | | $1,112 \cdot 10^5$ |

A1 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 303,0 | 2,77 | | 2,66 | | $3,339 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $2,586 \cdot 10^1$ |
| 305,0 | 2,79 | | 2,68 | | $2,563 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $4,015 \cdot 10^1$ |
| 307,0 | 2,82 | | 2,69 | | $2,104 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $4,921 \cdot 10^1$ |
| 308,0 | 2,85 | | 2,69 | | $1,469 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $5,890 \cdot 10^1$ |
| 309,0 | 2,87 | | 2,67 | | $1,060 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $1,031 \cdot 10^2$ |
| 310,0 | 2,88 | | 2,70 | | $1,195 \cdot 10^{-7}$ | | 0,20 | $8,072 \cdot 10^1$ |
| 311,0 | 2,88 | | 2,68 | | $9,170 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,141 \cdot 10^2$ |
| 312,0 | 2,88 | | 2,68 | | $8,926 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,154 \cdot 10^2$ |
| 313,0 | 2,88 | | 2,67 | | $7,867 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,252 \cdot 10^2$ |
| 314,0 | 2,88 | | 2,63 | | $5,204 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,927 \cdot 10^2$ |
| 315,0 | 2,88 | | 2,60 | | $3,396 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $2,314 \cdot 10^2$ |
| 316,0 | 2,88 | | 2,60 | | $3,187 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,933 \cdot 10^2$ |
| 317,0 | 2,88 | | 2,60 | | $2,963 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $2,800 \cdot 10^2$ |
| 318,0 | 2,88 | | 2,60 | | $2,725 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $3,041 \cdot 10^2$ |
| 319,0 | 2,89 | | 2,60 | | $2,628 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $3,753 \cdot 10^2$ |
| 320,0 | 3,50 | | 3,23 | | $2,529 \cdot 10^{-8}$ | | 0,20 | $1,904 \cdot 10^2$ |
| 321,0 | 3,80 | 3,54 | | $2,347 \cdot 10^{-5}$ | | 0 | | $1,199 \cdot 10^2$ |
| 322,0 | 3,80 | 3,54 | | $2,008 \cdot 10^{-5}$ | | 0 | | $1,234 \cdot 10^2$ |
| 323,0 | 3,80 | 3,53 | | $1,847 \cdot 10^{-5}$ | | 0 | | $1,152 \cdot 10^2$ |
| 324,0 | 3,82 | 3,55 | | $1,743 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $1,202 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 3,88 | 3,63 | | $1,566 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $1,717 \cdot 10^2$ |
| 326,0 | 4,32 | 3,36 | | $9,743 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $3,999 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 4,33 | 3,36 | | $8,417 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $4,480 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 4,34 | 3,35 | | $7,594 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $4,826 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 4,35 | 3,37 | | $6,552 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $5,371 \cdot 10^2$ |
| 331,0 | 4,36 | 3,36 | | $5,189 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $6,264 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 4,36 | 3,36 | | $4,698 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $7,211 \cdot 10^2$ |
| 335,0 | 4,36 | 3,36 | | $3,941 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $8,144 \cdot 10^2$ |
| 337,0 | 4,36 | 3,36 | | $3,224 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $9,256 \cdot 10^2$ |
| 339,0 | 4,35 | 3,36 | | $2,641 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $1,051 \cdot 10^3$ |
| 341,0 | 4,34 | 3,36 | | $2,084 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $1,177 \cdot 10^3$ |
| 343,0 | 4,33 | 3,36 | | $1,552 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $1,340 \cdot 10^3$ |
| 344,0 | 4,33 | 3,36 | | $1,355 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $1,427 \cdot 10^3$ |
| 345,0 | 4,31 | 3,36 | | $1,163 \cdot 10^{-8}$ | | 0,01 | | $1,571 \cdot 10^3$ |
| 346,0 | 4,24 | | | | | | | $1,654 \cdot 10^3$ |
| 347,0 | 4,24 | | | | | | | $1,681 \cdot 10^3$ |
| 348,0 | 4,23 | | | | | | | $1,702 \cdot 10^3$ |
| 349,0 | 4,23 | | | | | | | $1,717 \cdot 10^3$ |
| 350,0 | 4,22 | | | | | | | $1,741 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 4,21 | | | | | | | $1,755 \cdot 10^3$ |
| 353,0 | 4,19 | | | | | | | $1,808 \cdot 10^3$ |

A1 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|-----------------------|
| 303,0 | 2,87 | | 2,76 | | $2,911 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 1,321 |
| 307,0 | 2,90 | | 2,76 | | $1,757 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 2,272 |
| 308,0 | 2,90 | | 2,75 | | $1,418 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 3,275 |
| 309,0 | 2,90 | | 2,75 | | $1,339 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 5,473 |
| 310,0 | 2,90 | | 2,75 | | $1,202 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 3,895 |
| 311,0 | 2,90 | | 2,75 | | $7,737 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $3,086 \cdot 10^{-1}$ |
| 312,0 | 2,90 | | 2,75 | | $1,088 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | 5,827 |
| 313,0 | 2,90 | | 2,75 | | $1,004 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | $2,151 \cdot 10^1$ |
| 314,0 | 2,90 | | 2,75 | | $5,082 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | 1,233 |
| 315,0 | 2,91 | | 2,75 | | $5,425 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $3,424 \cdot 10^1$ |
| 316,0 | 2,91 | | 2,75 | | $5,707 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $3,483 \cdot 10^1$ |
| 317,0 | 2,91 | | 2,75 | | $4,632 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $2,533 \cdot 10^2$ |
| 318,0 | 2,91 | | 2,70 | | $3,961 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $2,801 \cdot 10^2$ |
| 319,0 | 2,92 | | 2,70 | | $3,651 \cdot 10^{-8}$ | | 0,11 | $3,619 \cdot 10^2$ |
| 320,0 | 3,49 | 3,24 | | $2,478 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,719 \cdot 10^2$ |
| 321,0 | 3,67 | 3,35 | | $2,423 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,374 \cdot 10^2$ |
| 322,0 | 3,68 | 3,35 | | $2,145 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,359 \cdot 10^2$ |
| 323,0 | 3,68 | 3,35 | | $1,938 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,223 \cdot 10^2$ |
| 324,0 | 3,71 | 3,36 | | $1,885 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,044 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 3,75 | 3,43 | | $1,615 \cdot 10^{-5}$ | | 0,05 | | $1,419 \cdot 10^2$ |
| 326,0 | 4,13 | 3,85 | | $1,455 \cdot 10^{-5}$ | | 0,10 | | $2,790 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 4,27 | | | | | | | $3,520 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 4,26 | | | | | | | $3,779 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 4,26 | | | | | | | $4,066 \cdot 10^2$ |
| 331,0 | 4,25 | | | | | | | $4,645 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 4,24 | | | | | | | $5,343 \cdot 10^2$ |
| 335,0 | 4,23 | | | | | | | $6,226 \cdot 10^2$ |
| 337,0 | 4,22 | | | | | | | $7,211 \cdot 10^2$ |
| 339,0 | 4,22 | | | | | | | $8,164 \cdot 10^2$ |
| 341,0 | 4,21 | | | | | | | $9,433 \cdot 10^2$ |
| 343,0 | 4,20 | | | | | | | $1,091 \cdot 10^3$ |
| 344,0 | 4,20 | | | | | | | $1,178 \cdot 10^3$ |
| 345,0 | 4,20 | | | | | | | $1,303 \cdot 10^3$ |
| 346,0 | 4,21 | | | | | | | $1,507 \cdot 10^3$ |
| 347,0 | 4,24 | | | | | | | $1,888 \cdot 10^3$ |
| 348,0 | 4,23 | | | | | | | $1,921 \cdot 10^3$ |
| 349,0 | 4,23 | | | | | | | $1,946 \cdot 10^3$ |
| 350,0 | 4,22 | | | | | | | $1,975 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 4,21 | | | | | | | $2,002 \cdot 10^3$ |
| 353,0 | 4,20 | | | | | | | $2,038 \cdot 10^3$ |

A2 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 308,0 | 7,66 | 3,41 | $2,217 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $6,189 \cdot 10^3$ |
| 313,0 | 8,30 | 3,37 | $2,005 \cdot 10^{-4}$ | 0,41 | $8,056 \cdot 10^3$ |
| 315,0 | 8,36 | 3,38 | $1,623 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $8,755 \cdot 10^3$ |
| 317,0 | 8,77 | 3,43 | $1,577 \cdot 10^{-4}$ | 0,37 | $1,039 \cdot 10^4$ |
| 319,0 | 9,66 | 3,36 | $1,535 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $1,161 \cdot 10^4$ |
| 321,0 | 10,50 | 3,44 | $1,452 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $1,308 \cdot 10^4$ |
| 323,0 | 11,30 | 3,56 | $1,320 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $1,653 \cdot 10^4$ |
| 325,0 | 8,58 | 3,77 | $1,129 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $2,320 \cdot 10^4$ |
| 327,0 | 5,26 | 3,93 | $3,990 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $3,133 \cdot 10^4$ |
| 329,0 | 4,56 | 3,59 | $3,937 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $3,780 \cdot 10^4$ |
| 331,0 | 4,02 | 3,53 | $3,093 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,231 \cdot 10^4$ |
| 333,0 | 4,03 | 3,52 | $2,013 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,518 \cdot 10^4$ |
| 335,0 | 4,02 | 3,53 | $1,551 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,782 \cdot 10^4$ |
| 337,0 | 4,02 | 3,52 | $1,137 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,948 \cdot 10^4$ |
| 339,0 | 4,01 | | | | $5,254 \cdot 10^4$ |
| 341,0 | 4,00 | | | | $5,479 \cdot 10^4$ |
| 343,0 | 4,00 | | | | $5,725 \cdot 10^4$ |
| 345,0 | 3,99 | | | | $5,943 \cdot 10^4$ |
| 347,0 | 3,98 | | | | $5,928 \cdot 10^4$ |
| 349,0 | 3,97 | | | | $5,726 \cdot 10^4$ |

A2 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 308,0 | 8,55 | 3,55 | $4,151 \cdot 10^{-4}$ | 0,34 | $3,403 \cdot 10^3$ |
| 313,0 | 9,12 | 3,55 | $2,754 \cdot 10^{-4}$ | 0,34 | $5,752 \cdot 10^3$ |
| 315,0 | 9,60 | 3,54 | $2,593 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | $6,987 \cdot 10^3$ |
| 317,0 | 9,98 | 3,54 | $2,307 \cdot 10^{-4}$ | 0,36 | $8,586 \cdot 10^3$ |
| 319,0 | 10,50 | 3,54 | $2,256 \cdot 10^{-4}$ | 0,37 | $1,045 \cdot 10^4$ |
| 321,0 | 11,40 | 3,50 | $2,217 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $1,206 \cdot 10^4$ |
| 323,0 | 12,89 | 3,48 | $2,259 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $1,360 \cdot 10^4$ |
| 325,0 | 14,85 | 3,47 | $2,906 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $1,588 \cdot 10^4$ |
| 327,0 | 8,80 | 3,48 | $2,183 \cdot 10^{-4}$ | 0,39 | $2,349 \cdot 10^4$ |
| 329,0 | 5,07 | | | | $3,375 \cdot 10^4$ |
| 331,0 | 4,10 | | | | $4,079 \cdot 10^4$ |
| 333,0 | 4,11 | | | | $4,971 \cdot 10^4$ |
| 335,0 | 4,02 | | | | $5,509 \cdot 10^4$ |
| 337,0 | 4,01 | | | | $5,793 \cdot 10^4$ |
| 339,0 | 3,99 | | | | $6,118 \cdot 10^4$ |
| 341,0 | 3,98 | | | | $6,446 \cdot 10^4$ |
| 343,0 | 3,97 | | | | $6,785 \cdot 10^4$ |
| 345,0 | 3,96 | | | | $7,135 \cdot 10^4$ |
| 347,0 | 3,96 | | | | $7,472 \cdot 10^4$ |
| 349,0 | 3,94 | | | | $7,818 \cdot 10^4$ |

A3 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 313,0 | 5,28 | 3,46 | | $5,645 \cdot 10^{-4}$ | | 0,25 | | $3,948 \cdot 10^2$ |
| 318,0 | 6,82 | 3,48 | | $3,929 \cdot 10^{-4}$ | | 0,25 | | $1,407 \cdot 10^3$ |
| 323,0 | 8,00 | 3,51 | | $3,619 \cdot 10^{-4}$ | | 0,25 | | $2,834 \cdot 10^3$ |
| 325,0 | 7,67 | 3,46 | | $2,915 \cdot 10^{-4}$ | | 0,25 | | $3,485 \cdot 10^3$ |
| 327,0 | 7,38 | 3,39 | | $3,101 \cdot 10^{-4}$ | | 0,25 | | $3,673 \cdot 10^3$ |
| 329,0 | 6,90 | 3,38 | 3,34 | $3,508 \cdot 10^{-4}$ | $5,767 \cdot 10^{-7}$ | 0,26 | 0,03 | $3,588 \cdot 10^3$ |
| 331,0 | 6,37 | | 3,45 | | $2,226 \cdot 10^{-7}$ | | 0,03 | $3,445 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 6,02 | | 3,57 | | $1,724 \cdot 10^{-7}$ | | 0,03 | $4,108 \cdot 10^3$ |
| 335,0 | 4,25 | | 3,78 | | $1,599 \cdot 10^{-7}$ | | 0,03 | $6,807 \cdot 10^3$ |
| 337,0 | 3,93 | | 3,52 | | $9,294 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $1,291 \cdot 10^4$ |
| 339,0 | 3,93 | | 3,20 | | $6,889 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $2,007 \cdot 10^4$ |
| 341,0 | 3,94 | | 3,23 | | $6,283 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $2,660 \cdot 10^4$ |
| 343,0 | 3,95 | | 3,23 | | $4,276 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $3,015 \cdot 10^4$ |
| 345,0 | 3,91 | | 3,23 | | $3,581 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $3,536 \cdot 10^4$ |
| 347,0 | 3,91 | | 3,23 | | $2,792 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $3,779 \cdot 10^4$ |
| 349,0 | 3,90 | | 3,23 | | $2,156 \cdot 10^{-8}$ | | 0,03 | $3,976 \cdot 10^4$ |
| 351,0 | 3,89 | | | | | | 0,03 | $4,275 \cdot 10^4$ |
| 353,0 | 3,89 | | | | | | 0,03 | $4,130 \cdot 10^4$ |
| 355,0 | 3,89 | | | | | | 0,03 | $3,623 \cdot 10^4$ |
| 357,0 | 3,87 | | | | | | 0,03 | $3,352 \cdot 10^4$ |
| 359,0 | 3,85 | | | | | | 0,03 | $3,077 \cdot 10^4$ |
| 361,0 | 3,83 | | | | | | 0,03 | $2,674 \cdot 10^4$ |

A3 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 363,0 | 3,90 | | | | $5,805 \cdot 10^4$ |
| 361,0 | 3,91 | | | | $5,552 \cdot 10^4$ |
| 359,0 | 3,92 | | | | $5,306 \cdot 10^4$ |
| 357,0 | 3,93 | | | | $5,019 \cdot 10^4$ |
| 355,0 | 3,94 | | | | $4,810 \cdot 10^4$ |
| 353,0 | 3,95 | | | | $4,426 \cdot 10^4$ |
| 351,0 | 3,95 | | | | $3,474 \cdot 10^4$ |
| 349,0 | 3,95 | | | | $2,933 \cdot 10^4$ |
| 347,0 | 3,96 | | | | $2,534 \cdot 10^4$ |
| 345,0 | 3,96 | | | | $2,203 \cdot 10^4$ |
| 343,0 | 3,97 | | | | $1,927 \cdot 10^4$ |
| 341,0 | 3,98 | | | | $1,667 \cdot 10^4$ |
| 339,0 | 3,98 | | | | $1,450 \cdot 10^4$ |
| 337,0 | 3,99 | | | | $1,188 \cdot 10^4$ |
| 335,0 | 4,00 | | | | $9,699 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 6,85 | | | | $6,159 \cdot 10^3$ |
| 331,0 | 7,37 | | | | $4,381 \cdot 10^3$ |
| 329,0 | 7,49 | | | | $4,263 \cdot 10^3$ |
| 327,0 | 7,84 | 3,80 | $3,680 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $4,586 \cdot 10^3$ |
| 325,0 | 8,31 | 3,80 | $3,720 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $5,134 \cdot 10^3$ |
| 323,0 | 8,75 | 3,80 | $3,850 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $5,488 \cdot 10^3$ |
| 318,0 | 8,72 | 3,77 | $4,330 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $4,170 \cdot 10^3$ |
| 313,0 | 6,86 | 3,82 | $7,200 \cdot 10^{-4}$ | 0,33 | $8,244 \cdot 10^2$ |
| 308,0 | 5,55 | 3,87 | $1,700 \cdot 10^{-3}$ | 0,33 | $3,315 \cdot 10^2$ |

A4 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 323,0 | 4,09 | 3,67 | | $3,54 \cdot 10^{-5}$ | | 0,29 | | $1,149 \cdot 10^2$ |
| 323,5 | 4,09 | 3,67 | | $3,34 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $1,300 \cdot 10^2$ |
| 324,0 | 4,09 | 3,68 | | $3,13 \cdot 10^{-5}$ | | 0,26 | | $1,599 \cdot 10^2$ |
| 324,5 | 4,08 | 3,68 | | $2,91 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $2,038 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 4,05 | 3,68 | | $2,71 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $2,592 \cdot 10^2$ |
| 325,5 | 4,03 | 3,68 | | $2,53 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $3,211 \cdot 10^2$ |
| 326,0 | 3,99 | 3,68 | | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $4,016 \cdot 10^2$ |
| 326,5 | 3,96 | 3,69 | | $2,07 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $4,949 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 3,93 | 3,69 | | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $5,902 \cdot 10^2$ |
| 327,5 | 3,90 | 3,70 | | $1,44 \cdot 10^{-5}$ | | 0,27 | | $6,957 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 3,88 | 3,74 | 3,64 | $1,09 \cdot 10^{-5}$ | $5,866 \cdot 10^{-7}$ | 0,29 | 0,13 | $7,953 \cdot 10^2$ |
| 328,5 | 3,87 | 3,76 | 3,64 | $8,85 \cdot 10^{-6}$ | $5,567 \cdot 10^{-7}$ | 0,38 | 0,09 | $8,924 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 3,86 | 3,78 | 3,64 | $7,54 \cdot 10^{-6}$ | $5,225 \cdot 10^{-7}$ | 0,81 | 0,07 | $9,820 \cdot 10^2$ |
| 329,5 | 3,83 | | 3,64 | | $5,069 \cdot 10^{-7}$ | | 0,16 | $1,148 \cdot 10^3$ |
| 330,0 | 3,83 | | 3,64 | | $4,731 \cdot 10^{-7}$ | | 0,16 | $1,198 \cdot 10^3$ |
| 330,5 | 3,83 | | 3,64 | | $4,330 \cdot 10^{-7}$ | | 0,17 | $1,261 \cdot 10^3$ |
| 331,0 | 3,84 | | 3,63 | | $3,963 \cdot 10^{-7}$ | | 0,18 | $1,311 \cdot 10^3$ |
| 331,5 | 3,83 | | 3,65 | | $4,109 \cdot 10^{-7}$ | | 0,10 | $1,386 \cdot 10^3$ |
| 332,0 | 3,83 | | 3,65 | | $3,846 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | $1,472 \cdot 10^3$ |
| 332,5 | 3,84 | | 3,65 | | $3,593 \cdot 10^{-7}$ | | 0,11 | $1,554 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 3,84 | | 3,64 | | $3,292 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $1,641 \cdot 10^3$ |
| 333,5 | 3,84 | | 3,64 | | $3,179 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $1,715 \cdot 10^3$ |
| 334,0 | 3,85 | | 3,64 | | $3,004 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $1,831 \cdot 10^3$ |
| 334,5 | 3,85 | | 3,64 | | $2,806 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $1,989 \cdot 10^3$ |
| 335,0 | 3,86 | | 3,65 | | $2,756 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $2,104 \cdot 10^3$ |
| 335,5 | 3,85 | | 3,64 | | $2,245 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $2,708 \cdot 10^3$ |
| 336,0 | 3,85 | | 3,64 | | $1,637 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $3,125 \cdot 10^3$ |
| 336,5 | 3,80 | | 3,42 | | $1,286 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $4,157 \cdot 10^3$ |
| 337,0 | 3,80 | | 3,42 | | $1,164 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $5,035 \cdot 10^3$ |
| 338,0 | 3,81 | | 3,42 | | $1,063 \cdot 10^{-7}$ | | 0,13 | $7,163 \cdot 10^3$ |
| 340,0 | 3,87 | | 3,42 | | $9,728 \cdot 10^{-8}$ | | 0,13 | $1,116 \cdot 10^4$ |
| 342,0 | 3,88 | | | | | | | $1,420 \cdot 10^4$ |
| 344,0 | 3,90 | | | | | | | $1,712 \cdot 10^4$ |
| 346,0 | 3,92 | | | | | | | $1,936 \cdot 10^4$ |
| 348,0 | 3,92 | | | | | | | $2,065 \cdot 10^4$ |
| 350,0 | 3,92 | | | | | | | $2,156 \cdot 10^4$ |
| 352,0 | 3,91 | | | | | | | $2,287 \cdot 10^4$ |
| 354,0 | 3,90 | | | | | | | $2,428 \cdot 10^4$ |
| 356,0 | 3,89 | | | | | | | $2,583 \cdot 10^4$ |
| 358,0 | 3,88 | | | | | | | $2,753 \cdot 10^4$ |

A4 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|----------------------|------------|--------------------|
| 321,0 | 4,42 | 3,94 | $9,45 \cdot 10^{-5}$ | 0,38 | $6,897 \cdot 10^1$ |
| 323,0 | 4,31 | 3,99 | $3,96 \cdot 10^{-5}$ | 0,42 | $1,397 \cdot 10^2$ |
| 323,5 | 4,28 | 4,02 | $2,51 \cdot 10^{-5}$ | 0,39 | $1,574 \cdot 10^2$ |
| 324,0 | 4,26 | 4,04 | $2,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,35 | $1,684 \cdot 10^2$ |
| 324,5 | 4,26 | 4,05 | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 0,33 | $1,806 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 4,28 | 4,05 | $1,79 \cdot 10^{-5}$ | 0,33 | $1,919 \cdot 10^2$ |
| 325,5 | 4,29 | 4,05 | $2,06 \cdot 10^{-5}$ | 0,32 | $2,049 \cdot 10^2$ |
| 326,0 | 4,34 | 4,05 | $2,81 \cdot 10^{-5}$ | 0,36 | $2,230 \cdot 10^2$ |
| 326,5 | 4,36 | 4,04 | $3,72 \cdot 10^{-5}$ | 0,41 | $2,801 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 4,43 | 4,02 | $9,01 \cdot 10^{-5}$ | 0,55 | $3,665 \cdot 10^2$ |
| 327,5 | 4,36 | 4,00 | $8,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,60 | $4,831 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 4,12 | | | | $6,825 \cdot 10^2$ |
| 328,5 | 4,09 | | | | $8,110 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 4,07 | | | | $9,482 \cdot 10^2$ |
| 329,5 | 4,04 | | | | $1,108 \cdot 10^3$ |
| 330,0 | 4,01 | | | | $1,233 \cdot 10^3$ |
| 330,5 | 4,01 | | | | $1,309 \cdot 10^3$ |
| 331,0 | 4,01 | | | | $1,378 \cdot 10^3$ |
| 331,5 | 4,01 | | | | $1,455 \cdot 10^3$ |
| 332,0 | 4,00 | | | | $1,531 \cdot 10^3$ |
| 332,5 | 4,00 | | | | $1,608 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 4,00 | | | | $1,690 \cdot 10^3$ |
| 333,5 | 4,00 | | | | $1,772 \cdot 10^3$ |
| 334,0 | 4,00 | | | | $1,865 \cdot 10^3$ |
| 334,5 | 4,01 | | | | $1,961 \cdot 10^3$ |
| 335,0 | 4,01 | | | | $2,051 \cdot 10^3$ |
| 335,5 | 4,01 | | | | $2,153 \cdot 10^3$ |
| 336,0 | 4,01 | | | | $2,262 \cdot 10^3$ |
| 336,5 | 4,02 | | | | $2,385 \cdot 10^3$ |
| 337,0 | 4,02 | | | | $2,525 \cdot 10^3$ |
| 338,0 | 4,00 | | | | $2,968 \cdot 10^3$ |
| 340,0 | 3,92 | | | | $7,967 \cdot 10^3$ |
| 342,0 | 3,92 | | | | $1,041 \cdot 10^4$ |
| 344,0 | 3,91 | | | | $1,273 \cdot 10^4$ |
| 346,0 | 3,91 | | | | $1,555 \cdot 10^4$ |
| 348,0 | 3,92 | | | | $2,237 \cdot 10^4$ |
| 350,0 | 3,91 | | | | $2,332 \cdot 10^4$ |
| 352,0 | 3,90 | | | | $2,437 \cdot 10^4$ |
| 354,0 | 3,89 | | | | $2,556 \cdot 10^4$ |
| 356,0 | 3,88 | | | | $2,675 \cdot 10^4$ |
| 358,0 | 3,87 | | | | $2,791 \cdot 10^4$ |

A5 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|----------------------|------------|--------------------|
| 303,0 | 3,46 | 3,07 | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 6,385 |
| 305,0 | 3,46 | 3,07 | $9,82 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | 7,822 |
| 307,0 | 3,48 | 3,04 | $5,30 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | 9,074 |
| 309,0 | 3,49 | 3,05 | $5,07 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | 8,488 |
| 311,0 | 3,50 | 3,06 | $4,17 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | $1,343 \cdot 10^1$ |
| 313,0 | 3,51 | 3,03 | $1,31 \cdot 10^{-4}$ | 0,05 | $2,266 \cdot 10^1$ |
| 315,0 | 3,55 | 3,05 | $6,41 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $6,038 \cdot 10^1$ |
| 317,0 | 3,60 | 3,05 | $5,17 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $6,769 \cdot 10^1$ |
| 319,0 | 3,68 | 3,07 | $4,66 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $7,652 \cdot 10^1$ |
| 321,0 | 3,74 | 3,07 | $3,28 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $9,829 \cdot 10^1$ |
| 323,0 | 3,80 | 3,07 | $2,69 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $1,132 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 3,94 | 3,09 | $2,59 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $1,306 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 3,98 | 3,11 | $2,43 \cdot 10^{-5}$ | 0,05 | $1,707 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 3,54 | 3,11 | $6,40 \cdot 10^{-7}$ | 0,05 | $5,048 \cdot 10^2$ |
| 331,0 | 3,59 | 3,11 | $5,84 \cdot 10^{-7}$ | 0,05 | $1,102 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 3,60 | 3,11 | $4,58 \cdot 10^{-7}$ | 0,04 | $1,246 \cdot 10^3$ |
| 335,0 | 3,61 | 3,12 | $3,57 \cdot 10^{-7}$ | 0,04 | $1,463 \cdot 10^3$ |
| 337,0 | 3,62 | 3,12 | $2,72 \cdot 10^{-7}$ | 0,04 | $1,696 \cdot 10^3$ |
| 339,0 | 3,64 | 3,11 | $1,98 \cdot 10^{-7}$ | 0,04 | $2,169 \cdot 10^3$ |
| 341,0 | 3,68 | 3,11 | $1,37 \cdot 10^{-7}$ | 0,04 | $3,138 \cdot 10^3$ |
| 343,0 | 3,75 | 3,15 | $7,36 \cdot 10^{-8}$ | 0,04 | $5,455 \cdot 10^3$ |
| 345,0 | 3,80 | 3,15 | $5,26 \cdot 10^{-8}$ | 0,04 | $7,137 \cdot 10^3$ |
| 347,0 | 3,82 | 3,15 | $3,26 \cdot 10^{-8}$ | 0,04 | $8,302 \cdot 10^3$ |
| 349,0 | 3,82 | 3,15 | $3,26 \cdot 10^{-8}$ | 0,04 | $8,302 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 3,83 | 3,15 | $1,82 \cdot 10^{-8}$ | 0,04 | $9,648 \cdot 10^3$ |
| 353,0 | 3,85 | 3,15 | $7,04 \cdot 10^{-9}$ | 0,04 | $9,232 \cdot 10^3$ |
| 355,0 | 3,85 | 3,15 | $3,32 \cdot 10^{-9}$ | 0,04 | $9,075 \cdot 10^3$ |
| 357,0 | 3,83 | 3,15 | $2,09 \cdot 10^{-9}$ | 0,04 | $9,239 \cdot 10^3$ |
| 359,0 | 3,82 | 3,15 | $2,03 \cdot 10^{-9}$ | 0,04 | $9,400 \cdot 10^3$ |
| 361,0 | 3,81 | 3,15 | $1,93 \cdot 10^{-9}$ | 0,04 | $9,087 \cdot 10^3$ |

A5 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_2 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 303,0 | 4,15 | 3,87 | $8,728 \cdot 10^{-4}$ | 0,13 | $9,335 \cdot 10^2$ |
| 305,0 | 4,14 | 3,88 | $6,482 \cdot 10^{-4}$ | 0,13 | $9,512 \cdot 10^2$ |
| 307,0 | 4,13 | 3,86 | $7,275 \cdot 10^{-4}$ | 0,13 | $9,736 \cdot 10^2$ |
| 309,0 | 4,21 | 3,85 | $1,168 \cdot 10^{-3}$ | 0,09 | $9,885 \cdot 10^2$ |
| 311,0 | 4,17 | 3,97 | $2,489 \cdot 10^{-4}$ | 0,08 | $1,073 \cdot 10^3$ |
| 313,0 | 4,49 | 4,14 | $1,964 \cdot 10^{-4}$ | 0,21 | $1,141 \cdot 10^3$ |
| 315,0 | 4,56 | 4,23 | $3,072 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,174 \cdot 10^3$ |
| 317,0 | 4,59 | 4,21 | $2,683 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,286 \cdot 10^3$ |
| 319,0 | 4,56 | 4,18 | $2,628 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,394 \cdot 10^3$ |
| 321,0 | 4,63 | 4,16 | $2,722 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,490 \cdot 10^3$ |
| 323,0 | 4,70 | 4,14 | $3,146 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,572 \cdot 10^3$ |
| 325,0 | 4,89 | 4,13 | $3,890 \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | $1,649 \cdot 10^3$ |
| 327,0 | 4,83 | 4,10 | $4,389 \cdot 10^{-5}$ | 0,19 | $1,880 \cdot 10^3$ |
| 329,0 | 4,07 | | | | $4,420 \cdot 10^3$ |
| 331,0 | 4,03 | | | | $4,852 \cdot 10^3$ |
| 333,0 | 4,02 | | | | $5,205 \cdot 10^3$ |
| 335,0 | 4,00 | | | | $5,654 \cdot 10^3$ |
| 337,0 | 3,99 | | | | $5,945 \cdot 10^3$ |
| 339,0 | 3,97 | | | | $6,275 \cdot 10^3$ |
| 341,0 | 3,95 | | | | $6,642 \cdot 10^3$ |
| 343,0 | 3,92 | | | | $6,793 \cdot 10^3$ |
| 345,0 | 3,91 | | | | $7,285 \cdot 10^3$ |
| 347,0 | 3,90 | | | | $7,853 \cdot 10^3$ |
| 349,0 | 3,89 | | | | $8,490 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 3,88 | | | | $9,381 \cdot 10^3$ |
| 353,0 | 3,87 | | | | $1,088 \cdot 10^4$ |
| 355,0 | 3,86 | | | | $1,129 \cdot 10^4$ |
| 357,0 | 3,85 | | | | $1,141 \cdot 10^4$ |
| 359,0 | 3,83 | | | | $1,155 \cdot 10^4$ |
| 361,0 | 3,82 | | | | $1,172 \cdot 10^4$ |
| 363,0 | 3,81 | | | | $1,188 \cdot 10^4$ |

A6 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 (s) | τ_2 (s) | α_1 | α_2 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|--------------------|
| 303,0 | 3,73 | 3,33 | | $3,209 \cdot 10^{-4}$ | | 0,11 | | $1,713 \cdot 10^1$ |
| 304,0 | 3,71 | 3,33 | | $2,556 \cdot 10^{-4}$ | | 0,08 | | $2,135 \cdot 10^1$ |
| 305,0 | 3,69 | 3,33 | | $2,145 \cdot 10^{-4}$ | | 0,04 | | $2,404 \cdot 10^1$ |
| 306,0 | 3,71 | 3,32 | | $2,049 \cdot 10^{-4}$ | | 0,11 | | $2,428 \cdot 10^1$ |
| 307,0 | 3,68 | 3,32 | | $1,700 \cdot 10^{-4}$ | | 0,04 | | $2,725 \cdot 10^1$ |
| 308,0 | 3,68 | 3,32 | | $1,574 \cdot 10^{-4}$ | | 0,07 | | $2,777 \cdot 10^1$ |
| 309,0 | 3,68 | 3,32 | | $1,369 \cdot 10^{-4}$ | | 0,05 | | $3,031 \cdot 10^1$ |
| 310,0 | 3,68 | 3,31 | | $1,235 \cdot 10^{-4}$ | | 0,07 | | $3,276 \cdot 10^1$ |
| 311,0 | 3,67 | 3,31 | | $1,086 \cdot 10^{-4}$ | | 0,04 | | $3,693 \cdot 10^1$ |
| 313,0 | 3,64 | 3,31 | | $8,021 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $4,456 \cdot 10^1$ |
| 315,0 | 3,63 | 3,29 | | $6,582 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $4,824 \cdot 10^1$ |
| 317,0 | 3,62 | 3,29 | | $5,240 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $5,467 \cdot 10^1$ |
| 319,0 | 3,61 | 3,28 | | $4,289 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $5,988 \cdot 10^1$ |
| 321,0 | 3,59 | 3,27 | | $3,397 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $6,533 \cdot 10^1$ |
| 323,0 | 3,59 | 3,26 | | $2,755 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $6,937 \cdot 10^1$ |
| 324,0 | 3,58 | 3,25 | | $2,469 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $7,133 \cdot 10^1$ |
| 325,0 | 3,58 | 3,25 | | $2,209 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $7,745 \cdot 10^1$ |
| 326,0 | 3,57 | 3,25 | | $2,013 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $7,606 \cdot 10^1$ |
| 327,0 | 3,57 | 3,24 | | $1,806 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $7,785 \cdot 10^1$ |
| 328,0 | 3,57 | 3,24 | | $1,603 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $8,093 \cdot 10^1$ |
| 329,0 | 3,56 | 3,23 | | $1,414 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $8,488 \cdot 10^1$ |
| 330,0 | 3,56 | 3,23 | | $1,281 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $8,839 \cdot 10^1$ |
| 331,0 | 3,55 | 3,24 | | $1,160 \cdot 10^{-5}$ | | 0,01 | | $1,235 \cdot 10^2$ |
| 332,0 | 3,55 | 3,28 | 3,21 | $1,087 \cdot 10^{-5}$ | $6,845 \cdot 10^{-7}$ | 0,01 | 0 | $1,785 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 3,55 | 3,35 | 3,23 | $1,016 \cdot 10^{-5}$ | $6,533 \cdot 10^{-7}$ | 0,01 | 0 | $2,219 \cdot 10^2$ |
| 334,0 | 3,55 | 3,48 | 3,24 | $9,381 \cdot 10^{-6}$ | $6,052 \cdot 10^{-7}$ | 0,01 | 0 | $2,585 \cdot 10^2$ |
| 335,0 | 3,55 | | 3,24 | | $5,610 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $2,874 \cdot 10^2$ |
| 336,0 | 3,55 | | 3,24 | | $5,128 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $3,036 \cdot 10^2$ |
| 337,0 | 3,55 | | 3,24 | | $4,541 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $3,205 \cdot 10^2$ |
| 338,0 | 3,55 | | 3,24 | | $4,015 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $3,374 \cdot 10^2$ |
| 340,0 | 3,55 | | 3,24 | | $3,172 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $3,737 \cdot 10^2$ |
| 342,0 | 3,56 | | 3,24 | | $2,421 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $4,149 \cdot 10^2$ |
| 344,0 | 3,56 | | 3,24 | | $1,869 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $4,571 \cdot 10^2$ |
| 346,0 | 3,58 | | 3,24 | | $1,296 \cdot 10^{-7}$ | | 0 | $5,235 \cdot 10^2$ |
| 348,0 | 3,66 | | 3,24 | | $6,121 \cdot 10^{-8}$ | | 0 | $1,075 \cdot 10^3$ |
| 350,0 | 3,69 | | 3,24 | | $3,343 \cdot 10^{-8}$ | | 0 | $1,351 \cdot 10^3$ |
| 352,0 | 3,72 | | | | | | | $1,329 \cdot 10^3$ |
| 354,0 | 3,71 | | | | | | | $1,340 \cdot 10^3$ |
| 356,0 | 3,70 | | | | | | | $1,373 \cdot 10^3$ |
| 358,0 | 3,69 | | | | | | | $1,400 \cdot 10^3$ |
| 360,0 | 3,68 | | | | | | | $1,427 \cdot 10^3$ |

A6 senkrecht

| T (K) | ε_0 | A |
|-------|-----------------|--------------------|
| 360,0 | 3,69 | $1,793 \cdot 10^3$ |
| 358,0 | 3,70 | $1,743 \cdot 10^3$ |
| 356,0 | 3,71 | $1,687 \cdot 10^3$ |
| 354,0 | 3,72 | $1,640 \cdot 10^3$ |
| 352,0 | 3,74 | $1,615 \cdot 10^3$ |
| 350,0 | 3,75 | $1,267 \cdot 10^3$ |
| 348,0 | 3,81 | $1,128 \cdot 10^3$ |
| 346,0 | 3,81 | $1,164 \cdot 10^3$ |
| 344,0 | 3,83 | $1,129 \cdot 10^3$ |
| 342,0 | 3,85 | $1,085 \cdot 10^3$ |
| 340,0 | 3,87 | $1,028 \cdot 10^3$ |
| 338,0 | 3,89 | $9,579 \cdot 10^2$ |
| 337,0 | 3,90 | $9,267 \cdot 10^2$ |
| 336,0 | 3,91 | $8,899 \cdot 10^2$ |
| 335,0 | 3,92 | $8,505 \cdot 10^2$ |
| 334,0 | 3,94 | $8,056 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 3,98 | $7,242 \cdot 10^2$ |
| 332,0 | 4,01 | $6,454 \cdot 10^2$ |
| 331,0 | 4,03 | $5,576 \cdot 10^2$ |
| 330,0 | 4,05 | $4,607 \cdot 10^2$ |
| 329,0 | 4,07 | $4,053 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 4,08 | $3,943 \cdot 10^2$ |
| 327,0 | 4,09 | $3,845 \cdot 10^2$ |
| 326,0 | 4,09 | $3,739 \cdot 10^2$ |
| 325,0 | 4,11 | $3,600 \cdot 10^2$ |
| 324,0 | 4,11 | $3,551 \cdot 10^2$ |
| 323,0 | 4,13 | $3,393 \cdot 10^2$ |
| 321,0 | 4,15 | $3,119 \cdot 10^2$ |
| 319,0 | 4,17 | $2,854 \cdot 10^2$ |
| 317,0 | 4,19 | $2,600 \cdot 10^2$ |
| 315,0 | 4,21 | $2,336 \cdot 10^2$ |
| 313,0 | 4,24 | $2,095 \cdot 10^2$ |
| 311,0 | 4,26 | $1,816 \cdot 10^2$ |
| 310,0 | 4,26 | $1,701 \cdot 10^2$ |
| 309,0 | 4,27 | $1,557 \cdot 10^2$ |
| 308,0 | 4,28 | $1,453 \cdot 10^2$ |
| 307,0 | 4,29 | $1,355 \cdot 10^2$ |
| 306,0 | 4,30 | $1,277 \cdot 10^2$ |
| 305,0 | 4,31 | $1,164 \cdot 10^2$ |
| 304,0 | 4,32 | $1,065 \cdot 10^2$ |
| 303,0 | 4,34 | $9,789 \cdot 10^1$ |
| 301,0 | 4,28 | $6,303 \cdot 10^1$ |

A7 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 313,0 | 3,28 | 2,93 | $5,963 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $4,289 \cdot 10^2$ |
| 320,8 | 3,22 | 2,88 | $2,844 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $4,692 \cdot 10^2$ |
| 322,9 | 3,20 | 2,86 | $2,294 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $5,155 \cdot 10^2$ |
| 330,3 | 3,17 | 2,86 | $1,212 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $8,240 \cdot 10^1$ |
| 333,0 | 3,16 | 2,91 | $8,690 \cdot 10^{-6}$ | 0,06 | $1,998 \cdot 10^2$ |
| 337,9 | 3,13 | 2,83 | $4,243 \cdot 10^{-7}$ | 0,03 | $3,202 \cdot 10^2$ |
| 339,0 | 3,12 | 2,83 | $3,712 \cdot 10^{-7}$ | 0,02 | $3,664 \cdot 10^2$ |
| 340,0 | 3,12 | 2,84 | $3,332 \cdot 10^{-7}$ | 0,02 | $3,806 \cdot 10^2$ |
| 340,9 | 3,12 | 2,84 | $3,047 \cdot 10^{-7}$ | 0,02 | $4,073 \cdot 10^2$ |
| 343,0 | 3,12 | 2,84 | $2,335 \cdot 10^{-7}$ | 0,02 | $5,257 \cdot 10^2$ |
| 348,5 | 3,18 | 2,98 | $1,345 \cdot 10^{-7}$ | 0,02 | $1,128 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 3,19 | 3,00 | $5,673 \cdot 10^{-8}$ | 0,02 | $1,530 \cdot 10^3$ |
| 352,0 | 3,19 | 3,01 | $3,891 \cdot 10^{-8}$ | 0,02 | $1,646 \cdot 10^3$ |
| 353,0 | 3,19 | 3,01 | $2,693 \cdot 10^{-8}$ | 0,02 | $1,728 \cdot 10^3$ |
| 354,0 | 3,19 | | | | $1,811 \cdot 10^3$ |
| 355,0 | 3,18 | | | | $1,800 \cdot 10^3$ |
| 355,9 | 3,17 | | | | $1,791 \cdot 10^3$ |
| 357,1 | 3,16 | | | | $1,779 \cdot 10^3$ |
| 358,1 | 3,16 | | | | $1,749 \cdot 10^3$ |
| 358,8 | 3,14 | | | | $1,752 \cdot 10^3$ |
| 361,1 | 3,12 | | | | $1,858 \cdot 10^3$ |
| 363,0 | 3,11 | | | | $1,902 \cdot 10^3$ |

A7 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 316,8 | 3,72 | 2,93 | $2,902 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $2,846 \cdot 10^2$ |
| 317,9 | 3,71 | 2,88 | $1,590 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $2,798 \cdot 10^2$ |
| 326,2 | 3,60 | 2,86 | $1,227 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $3,779 \cdot 10^2$ |
| 328,0 | 3,55 | 2,86 | $1,180 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,037 \cdot 10^2$ |
| 333,0 | 3,52 | 2,91 | $6,596 \cdot 10^{-9}$ | 0 | $4,881 \cdot 10^2$ |
| 338,0 | 3,39 | 2,83 | $1,188 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $8,285 \cdot 10^2$ |
| 338,8 | 3,38 | 2,83 | $1,326 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $8,539 \cdot 10^2$ |
| 340,2 | 3,36 | 2,84 | $9,788 \cdot 10^{-9}$ | 0 | $9,058 \cdot 10^2$ |
| 341,3 | 3,35 | 2,84 | $7,406 \cdot 10^{-9}$ | 0 | $9,531 \cdot 10^2$ |
| 343,1 | 3,33 | 2,84 | $8,808 \cdot 10^{-9}$ | 0 | $9,977 \cdot 10^2$ |
| 348,7 | 3,26 | 2,98 | $1,831 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $1,104 \cdot 10^3$ |
| 351,0 | 3,22 | 3,00 | $1,637 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $1,167 \cdot 10^3$ |
| 352,1 | 3,21 | 3,01 | $1,457 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $1,212 \cdot 10^3$ |
| 353,1 | 3,20 | 3,01 | $1,074 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $1,345 \cdot 10^3$ |
| 354,1 | 3,19 | | | | $1,447 \cdot 10^3$ |
| 355,1 | 3,18 | | | | $1,601 \cdot 10^3$ |
| 356,0 | 3,17 | | | | $1,675 \cdot 10^3$ |
| 357,1 | 3,16 | | | | $1,720 \cdot 10^3$ |
| 358,0 | 3,15 | | | | $1,799 \cdot 10^3$ |
| 359,1 | 3,14 | | | | $1,805 \cdot 10^3$ |
| 361,1 | 3,12 | | | | $1,851 \cdot 10^3$ |
| 363,1 | 3,10 | | | | $1,891 \cdot 10^3$ |

B3

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 (s) | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 326,0 | 6,62 | 6,18 | $2,174 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $1,790 \cdot 10^1$ |
| 327,0 | 6,54 | 6,11 | $2,492 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $1,846 \cdot 10^1$ |
| 328,0 | 6,43 | 5,98 | $2,053 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $1,922 \cdot 10^1$ |
| 329,0 | 6,33 | 5,87 | $1,859 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $1,993 \cdot 10^1$ |
| 330,0 | 4,89 | 4,75 | $1,273 \cdot 10^{-4}$ | 0 | $4,057 \cdot 10^1$ |
| 331,0 | 4,81 | 4,68 | $1,045 \cdot 10^{-4}$ | 0 | $4,353 \cdot 10^1$ |
| 332,0 | 4,76 | 4,64 | $8,223 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $4,794 \cdot 10^1$ |
| 333,0 | 4,74 | 4,61 | $7,822 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $4,759 \cdot 10^1$ |
| 334,0 | 4,70 | 4,58 | $6,034 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $5,251 \cdot 10^1$ |
| 335,0 | 4,67 | 4,56 | $5,032 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $5,631 \cdot 10^1$ |
| 336,0 | 4,64 | 4,53 | $4,154 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $5,912 \cdot 10^1$ |
| 337,0 | 4,61 | 4,50 | $3,407 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $6,159 \cdot 10^1$ |
| 338,0 | 4,58 | 4,48 | $2,621 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $6,533 \cdot 10^1$ |
| 343,0 | 4,28 | 4,18 | $1,802 \cdot 10^{-6}$ | 0 | $7,864 \cdot 10^1$ |
| 348,0 | 4,14 | 4,03 | $8,297 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $9,607 \cdot 10^1$ |
| 353,0 | 4,03 | 3,93 | $4,541 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $1,302 \cdot 10^2$ |
| 358,0 | 3,94 | 3,84 | $2,716 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $1,695 \cdot 10^2$ |
| 363,0 | 3,85 | 3,74 | $1,531 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $2,508 \cdot 10^2$ |
| 368,0 | 3,74 | 3,64 | $3,555 \cdot 10^{-8}$ | 0 | $4,925 \cdot 10^2$ |
| 370,0 | 3,62 | | | | |
| 371,0 | 3,61 | | | | |
| 372,0 | 3,60 | | | | |
| 373,0 | 3,59 | | | | |
| 375,0 | 3,57 | | | | |
| 377,0 | 3,55 | | | | |
| 379,0 | 3,52 | | | | |
| 383,0 | 3,46 | | | | |

B4

| T (K) | ε_0 | ε_1 | ε_2 | τ_1 | τ_2 | α_1 | α_2 |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|
| 341,0 | 62,27 | 5,22 | 4,92 | $9,095 \cdot 10^{-3}$ | $3,682 \cdot 10^{-5}$ | 0,04 | 0,22 |
| 339,0 | 44,19 | 5,27 | 5,02 | $8,842 \cdot 10^{-3}$ | $4,481 \cdot 10^{-5}$ | 0,04 | 0,22 |
| 337,0 | 47,67 | 5,30 | 4,98 | $1,253 \cdot 10^{-2}$ | $5,456 \cdot 10^{-5}$ | 0,04 | 0,22 |
| 335,0 | 43,58 | 5,31 | 4,91 | $1,489 \cdot 10^{-2}$ | $5,943 \cdot 10^{-5}$ | 0,04 | 0,22 |
| 333,0 | 29,44 | 5,35 | 4,90 | $1,753 \cdot 10^{-2}$ | $6,374 \cdot 10^{-5}$ | 0,07 | 0,22 |
| 331,0 | 34,41 | 5,40 | 4,89 | $1,405 \cdot 10^{-2}$ | $9,142 \cdot 10^{-5}$ | 0,00 | 0,22 |
| 329,0 | 28,71 | 5,44 | 4,89 | $1,632 \cdot 10^{-2}$ | $1,035 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 327,0 | 30,08 | 5,49 | 4,91 | $1,987 \cdot 10^{-2}$ | $1,104 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 325,0 | 57,65 | 5,75 | 4,95 | $2,735 \cdot 10^{-2}$ | $1,123 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 323,0 | 97,89 | 5,81 | 4,92 | $3,781 \cdot 10^{-2}$ | $1,143 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 321,0 | 250,94 | 5,88 | 4,88 | $6,438 \cdot 10^{-2}$ | $1,156 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 319,0 | 750,39 | 5,93 | 4,87 | $1,351 \cdot 10^{-1}$ | $1,203 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 317,0 | 1112,25 | 5,99 | 4,88 | $1,796 \cdot 10^{-1}$ | $1,356 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 315,0 | 1508,01 | 6,05 | 4,90 | $2,336 \cdot 10^{-1}$ | $1,579 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 313,0 | 1252,74 | 6,12 | 4,92 | $2,121 \cdot 10^{-1}$ | $1,806 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 312,0 | 1317,09 | 6,06 | 4,93 | $2,282 \cdot 10^{-1}$ | $2,035 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 0,25 |
| 311,0 | 11097,02 | 6,07 | 4,91 | $7,526 \cdot 10^{-1}$ | $2,587 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,26 |
| 310,0 | 19636,18 | 6,12 | 4,95 | 1,040 | $2,653 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |
| 309,0 | 14361,65 | 6,24 | 4,98 | $8,942 \cdot 10^{-1}$ | $2,690 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |
| 308,0 | 13559,07 | 6,26 | 4,97 | $8,379 \cdot 10^{-1}$ | $3,321 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |
| 307,0 | 13648,35 | 6,40 | 4,96 | $8,382 \cdot 10^{-1}$ | $3,481 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |
| 306,0 | 16525,81 | 6,50 | 5,00 | 1,142 | $3,565 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |
| 305,0 | 15313,01 | 6,57 | 4,98 | $5,422 \cdot 10^{-1}$ | $3,757 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,25 |

R1 parallel

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 468,0 | 3,21 | | | | $1,394 \cdot 10^5$ |
| 466,0 | 3,21 | | | | $1,988 \cdot 10^5$ |
| 464,0 | 3,22 | | | | $2,293 \cdot 10^5$ |
| 462,0 | 3,23 | | | | $2,592 \cdot 10^5$ |
| 460,0 | 3,24 | | | | $3,059 \cdot 10^5$ |
| 458,0 | 3,24 | | | | $3,404 \cdot 10^5$ |
| 453,0 | 3,36 | | | | $4,296 \cdot 10^5$ |
| 448,0 | 3,39 | | | | $4,519 \cdot 10^5$ |
| 443,0 | 3,41 | | | | $4,667 \cdot 10^5$ |
| 438,0 | 3,43 | | | | $4,694 \cdot 10^5$ |
| 433,0 | 3,44 | | | | $4,630 \cdot 10^5$ |
| 428,0 | 3,44 | | | | $4,440 \cdot 10^5$ |
| 423,0 | 3,44 | | | | $4,066 \cdot 10^5$ |
| 415,0 | 7,27 | 2,84 | $1,669 \cdot 10^{-5}$ | 0,40 | $1,086 \cdot 10^5$ |
| 412,0 | 6,01 | 2,85 | $1,956 \cdot 10^{-5}$ | 0,40 | $8,304 \cdot 10^4$ |
| 409,0 | 5,72 | 2,79 | $2,163 \cdot 10^{-5}$ | 0,47 | $6,379 \cdot 10^4$ |
| 406,0 | 5,68 | 2,83 | $3,923 \cdot 10^{-5}$ | 0,48 | $5,305 \cdot 10^4$ |
| 403,0 | 5,63 | 2,86 | $6,650 \cdot 10^{-5}$ | 0,48 | $4,608 \cdot 10^4$ |
| 400,0 | 5,51 | 2,89 | $1,348 \cdot 10^{-4}$ | 0,48 | $4,033 \cdot 10^4$ |
| 397,0 | 5,39 | 2,91 | $2,345 \cdot 10^{-4}$ | 0,48 | $3,565 \cdot 10^4$ |
| 394,0 | 5,32 | 2,92 | $2,950 \cdot 10^{-4}$ | 0,48 | $2,624 \cdot 10^4$ |
| 393,0 | 5,23 | 2,93 | $3,719 \cdot 10^{-4}$ | 0,48 | $2,244 \cdot 10^4$ |
| 388,0 | 4,81 | 2,93 | $4,140 \cdot 10^{-4}$ | 0,48 | $1,808 \cdot 10^4$ |

R1 senkrecht

| T (K) | ε_0 | ε_1 | τ_1 | α_1 | A |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------|--------------------|
| 468,0 | 3,25 | | | | $5,670 \cdot 10^5$ |
| 466,0 | 3,27 | | | | $6,337 \cdot 10^5$ |
| 464,0 | 3,28 | | | | $7,000 \cdot 10^5$ |
| 462,0 | 3,31 | | | | $7,643 \cdot 10^5$ |
| 460,0 | 3,34 | | | | $8,323 \cdot 10^5$ |
| 458,0 | 3,33 | | | | $9,013 \cdot 10^5$ |
| 453,0 | 3,28 | | | | $7,683 \cdot 10^5$ |
| 448,0 | 3,28 | | | | $7,525 \cdot 10^5$ |
| 443,0 | 3,30 | | | | $7,478 \cdot 10^5$ |
| 438,0 | 3,32 | | | | $7,414 \cdot 10^5$ |
| 433,0 | 3,32 | | | | $7,350 \cdot 10^5$ |
| 428,0 | 3,33 | | | | $7,203 \cdot 10^5$ |
| 423,0 | 3,35 | | | | $7,085 \cdot 10^5$ |
| 415,0 | 7,34 | 3,08 | $6,270 \cdot 10^{-6}$ | 0,31 | $1,601 \cdot 10^5$ |
| 412,0 | 6,78 | 3,05 | $8,909 \cdot 10^{-6}$ | 0,34 | $9,653 \cdot 10^4$ |
| 409,0 | 6,51 | 2,90 | $1,333 \cdot 10^{-5}$ | 0,41 | $6,301 \cdot 10^4$ |
| 406,0 | 6,32 | 2,82 | $2,373 \cdot 10^{-5}$ | 0,47 | $4,377 \cdot 10^4$ |
| 403,0 | 6,16 | 2,90 | $3,887 \cdot 10^{-5}$ | 0,47 | $3,320 \cdot 10^4$ |
| 400,0 | 6,09 | 2,92 | $5,603 \cdot 10^{-5}$ | 0,47 | $2,521 \cdot 10^4$ |
| 397,0 | 6,07 | 2,97 | $9,340 \cdot 10^{-5}$ | 0,47 | $1,934 \cdot 10^4$ |
| 394,0 | 5,65 | 2,93 | $1,418 \cdot 10^{-4}$ | 0,47 | $1,312 \cdot 10^4$ |
| 393,0 | 5,20 | 2,95 | $1,908 \cdot 10^{-4}$ | 0,47 | $1,060 \cdot 10^4$ |
| 388,0 | 4,95 | 2,90 | $2,552 \cdot 10^{-4}$ | 0,47 | $5,950 \cdot 10^3$ |

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich mit Hilfe der aufgeführten Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Es wurde noch kein weiterer Antrag auf Zulassung zur Promotion gestellt.

.....
Heiko Schmalfuß

Lebenslauf

Heiko Schmalfuß

Oleariusstr.11
06108 Halle/Saale

Persönliche

Angaben:

- Geburtsdatum: 20.06.1970
- Geburtsort: Schlema (Sachsen)

Ausbildung:

- 1977 – 1980 Polytechnische Oberschule „Dr. S. Allende“ in Karl-Marx-Stadt
- 1980 – 1987 Polytechnische Oberschule in Neupetershain
- 1987 – 1989 Abitur an der Erweiterten Polytechnischen Oberschule in Calau
- 1991 – 1996 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
 - 1993 Vordiplom
 - 1996 Diplom mit Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe bei Prof. Kresse zum Thema „Dielektrische Charakterisierung monomerer und oligomerer Flüssigkristalle“

Tätigkeiten:

- November 1996 bis Januar 1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Elektrochemie Halle GmbH
- März 1997 bis Februar 2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg am Institut für physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Professor H. Kresse
 - Anfertigung der Dissertation zum Thema „Dynamik und Phasenübergänge an mesomorphen Systemen“
 - Abschluß der Promotion mit *magna cum laude* (22.12.1999)

Wehrdienst:

- August 1989 bis April 1990 in Löbau

Liste der Publikationen

- 1.) U. Emmerling, J. Lindau, S. Diele, H. Schmalfluss, J. Werner, H. Kresse
Thermal Phase Behaviour of Homologous Liquid-Crystalline Side Group Polyesters in Dependence of the Polymethylene Main Chain Spacer
Macromol. Chem. Phys. **199**, 1529 (1998)
- 2.) H. Kresse, H. Schmalfluss, B. Gestblom, K. Borisch, C. Tschierske
Low-frequency Dielectric Relaxation in Columnar Hexagonal and Micellar Inverse Cubic Phases
Liquid Crystals **23**, 891 (1997)
- 3.) H. Schmalfluss, H. Matschiner, H.-H. Rüttinger, A. Hauser, H. Kresse
Untersuchung der Reaktion von Peroxodisulfaten mit Kupfer
Galvanotechnik **89**, 4149 (1998)
- 4.) H. Schmalfluss, H. Kresse, K. Borisch, C. Tschierske
Low-Frequency Dielectric Relaxation in a Columnar Hexagonal and a Micellar Inverse Cubic Mesophase
Proc. 26th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle **P19** (1998)
- 5.) H. Schmalfluss, K. Borisch, C. Tschierske, H. Kresse
Dielectric Investigations of Diols Showing Columnar Hexagonal Phases
(Proc. 7th Internat LC-Conf. Strasbourg, 1998)
Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 331, 129-133 (1999)
- 6.) G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jakli, Ch. Lischka, H. Kresse, H. Schmalfluss, I. Wirth, W. Weissflog
Structural and Electrooptical Investigations of the Smectic Phase of Chlorine-substituted Banana-shaped compounds
Liquid Crystals **26**, 401 (1999)
- 7.) W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, S. Grande, H. Kresse, H. Schmalfluss, H. Hartung, A. Stettler
Banana or Rod-Like Mesogens? 4,6-Dichloro-1,3-phenylene Bis[4-(4-n-subst.-phenyliminomethyl)-benzoates]
Liquid Crystals in print
- 8.) S.L. Abd-El-Messieh, J. Werner, H. Schmalfluss, W. Weissflog, H. Kresse
Calorimetric and Dielectric Investigations of Smectic Liquid Crystals with Aerosil
Liquid Crystals **26**, 535 (1999)
- 9.) H. Schmalfluss, H. Schlacken, P. Schiller, W. Weissflog, Ch. Lischka, H. Kresse
Dielectric Behaviour of Some Phases Consisting of Banana-Shaped Molecules
Proc. 27th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **P41** (1999)
- 10.) H. Schmalfluss, A. Hauser, H. Kresse
Collective Dynamics in Some Phases Consisting of Banana-Shaped Molecules
Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Proc. Europ. LC-Conf. Crete, 1999) in print

- 11.) H. Schmalfuss, D. Shen, C. Tschierske, H. Kresse
Dielectric Investigations of the B₂ Phase
Liquid Crystals in print

- 13.) H. Schmalfuss, H., Kresse
Dielectric characterization of different compounds forming smectic B phases
Poster **B25**
XIII. Conference on Liquid Crystals, Krynica (Polen) 1999

- 14.) H. Schmalfuss, W. Weissflog, A. Hauser, H. Kresse
The dielectric response of the B₂ phase
Poster **A30**
XIII. Conference on Liquid Crystals, Krynica (Polen) 1999

- 15.) M. Massalska-Ardoz, H. Schmalfuss, W. Witko, H. Kresse
Dielectric relaxation studies of 4-n-butyl-4'-thiocyanobiphenyl in smectic E phase
Liquid Crystals in Vorbereitung