

Modellierung und Charakterisierung von
integriert-optischen Wellenleitern im
Zusammenwirken mit Polymerfilmen und
flüssigkristallinen Schichten für die
Umweltanalytik

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von
Bernd Drapp

Tag der mündlichen Prüfung:	28. September 2001
Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Gauglitz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. V. Hoffmann

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Gauglitz, danke ich für die Überlassung des Themas, für seine Anregungen und Fragen, für die gewährten Freiräume und für seine geduldige Unterstützung.

Herrn Professor Dr. Hoffmann danke ich für die Übernahme des Korreferats zu dieser Arbeit.

Meinen Kollegen und Kolleginnen im Arbeitskreis und im Verfügungsgebäude danke ich für die besonders angenehme Zusammenarbeit.

Der Firma Merck KG aA danke ich für die Unterstützung mit Sachmitteln. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Pauluth und Herrn Dr. Krause für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Göpel[†] danke ich für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN ÜBER FLÜSSIGKRISTALLE	4
2.1 Historie	4
2.2 Grundtypen von Flüssigkristallen	6
2.2.1 Nematische Flüssigkristalle	6
2.2.2 Cholesterische Flüssigkristalle	7
2.2.3 Smektische Flüssigkristalle	8
2.3 Orientierung nematischer Flüssigkristalle	9
2.3.1 Homogen planare Orientierung	10
2.3.2 Homöotrope Orientierung	11
2.4 Chemische Struktur nematischer Flüssigkristalle	12
2.5 Doppelbrechung nematischer Flüssigkristalle	14
2.6 Nematische Ordnung und Phasenübergänge	16
2.6.1 Statistische Ansätze	16
2.6.2 Maier-Saupe Theorie	21
3 GRUNDLAGEN ZUR INTEGRIERTEN OPTIK	26
3.1 Das strahlenoptische Modell	26
3.2 Das wellenoptische Modell	29
3.2.1 Die skalare Wellengleichung	31
3.2.2 Die Effektive Index Methode	35
3.3 Mach-Zehnder Interferometer	37
3.4 Der Gitterkoppler	42
3.5 Analyte Influenced Birefringent Display (AIBD)	43
3.5.1 Berechnung der transmittierten Lichtintensität	45
4 MEßAUFBAUTEN UND EINGESETZTE MATERIALIEN	47
4.1 Mach-Zehnder Interferometer	47
4.1.1 Mach-Zehnder Interferometerbausteine in Glas	47

4.1.2 Mach-Zehnder interferometer in SOI Technologie	49
4.1.3 Experimenteller Aufbau	50
4.2 Integriert optische Gitterkoppler	52
4.3 Analyte Influenced Birefringent Display	55
4.4 Flüssigkristalle	56
4.4.1 Homöotrope Orientierung	58
4.4.2 Homogene Orientierung	60
4.5 Polymerschichten	61
4.6 Eingesetzte Analyte	62
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	64
5.1 Kalibrierexperimente an Flüssigkristallen	65
5.2 Mathematisches Modell	80
5.2.1 Simulation	80
5.3 Polymermessungen	87
5.4 Phasenübergänge des Flüssigkristalls	95
5.4.1 PYP System in homogener Orientierung	95
5.4.2 Modell für einen analytinduzierten Phasenübergang	101
5.4.3 Der zeitliche Verlauf des Phasenübergangs	103
5.4.4 Simulation des lokalen Minimums	108
5.4.5 CCP System in homogen planarer Orientierung	111
5.4.6 Simulation des Phasenübergangs	117
5.4.7 Messungen an CCP in homöotroper Orientierung	121
5.5 Einfluß des Klärpunktes	123
5.6 Dotierte Flüssigkristalle unter Analyteinwirkung	126
5.6.1 Dotierung mit isotropen Störzentren	127
5.6.2 Binäre Gemische aus m-Xylol und p-Xylol	129
5.7 Messungen mit dem Analyte Influenced Birefringent Display	132
5.7.1 Simulation des AIBD	136
6 ZUSAMMENFASSUNG	140

1 Einleitung

Die außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Flüssigkristallen eröffnen ein breites Spektrum unterschiedlicher Anwendungen. Das wohl bekannteste Beispiel sind die modernen Flachbildschirme, die ohne Flüssigkristalle nicht denkbar wären. Der Einsatz in Flüssigkristallanzeigen stellt heute den Hauptabsatzmarkt für Flüssigkristalle dar [1]. Doch die Anwendungen reichen weit darüber hinaus. So vielfältig die Flüssigkristalle sind, so vielfältig sind auch ihre Anwendungsmöglichkeiten. Sie reichen von der Medizintechnik über zugfeste Kunstfasern wie Kevlar bis zu elektrooptischen Anwendungen in integriert optischen Signalmodulatoren [2] -[4].

Eine bemerkenswerte Anwendung von Flüssigkristallen findet man als stationäre Phase in der Gaschromatographie. Hier wird insbesondere die Fähigkeit ausgenutzt, Strukturisomere substituierter Aromaten trennen zu können [5]. Typischerweise werden hier Substanzen verwendet, die erst bei Temperaturen weit oberhalb von 20°C flüssigkristalline Phasen ausbilden. Dennoch sind die Flüssigkristalle damit auch als Transduktionsschichten für die Sensorik interessant. Im Bereich der Sensorik wurden dann Substanzen, die bei moderateren Temperaturen flüssigkristalline Phasen ausbilden, zum Nachweis gasförmiger Analyte eingesetzt. Bislang wurden dazu allerdings nur massensensitive Transducer verwendet [6] - [9]. Die Flüssigkristalle dienen dabei als Ausbreitungsmedium für die im Transducer angeregten akustischen Oberflächenwellen. Eindiffundierende Analytmoleküle stören die Anordnung der Flüssigkristallmoleküle in den einzelnen Domänen im flüssigkristallinen Ausbreitungsmedium und verändern so die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer angeregten Oberflächenwelle. Bei den in der Literatur bekannten Meßverfahren wurden die Flüssigkristalle durch ein äußeres Feld orientiert, oder lagen in nicht einheitlich orientierten Domänen vor. Eine Aussage über den Einfluß der Analytmoleküle auf die Orientierung und den Ordnungsgrad der einzelnen Flüssigkristallmoleküle ist dabei nicht möglich.

Im geordneten Zustand zeigen nematische Flüssigkristalle aber ein hohes Maß an optischer Anisotropie, die eng mit dem Ordnungsgrad des Systems verknüpft ist. Aus der Gasphase eindiffundierende Analytmoleküle sollten zu einer Störung der Ordnung und damit zu einer Veränderung der richtungsabhängigen Brechungsindizes führen. Dies bedeutet, daß der Einfluß eines Analyten auf den Flüssigkristall als Änderung der Brechungsindizes detektiert werden kann. Dafür muß der Flüssigkristall allerdings entlang einer Vorzugsrichtung orientiert sein und zugleich eine freie Grenzfläche für den Analyt darstellen. Mit Hilfe eines planaren, integriert optischen Wellenleiters können beide Bedingungen gleichermaßen erfüllt und die analytinduzierten Änderungen in einem Flüssigkristall gemessen werden. Der Flüssigkristall liegt dabei als orientierter Film auf der Wellenleiteroberfläche auf. Die Orientierung des Flüssigkristalls wird ohne Elektroden, lediglich durch die Modifikation der Wellenleiteroberfläche erreicht. Mit wachsendem Abstand von der Wellenleiteroberfläche nimmt die Orientierungskraft der Oberfläche allerdings ab. Von der freien Grenzfläche wirkt keine orientierende Kraft auf die Flüssigkristallmoleküle, so daß die Orientierung mit dem Abstand von der Transduceroberfläche abnimmt aber nicht gänzlich zusammenbricht. Mit integriert optischen Transducern werden aufgrund des exponentiellen Abklingverhaltens des Evaneszentfeldes nur oberflächennahe Änderungen in der Transduktionsschicht gemessen. Der Einfluß einer nicht durchgängig einheitlichen Orientierung der Flüssigkristallmoleküle wird somit durch den Evaneszentfeldverlauf des im Wellenleiter geführten Meßlichts kompensiert. In den letzten Jahren hat sich eine Reihe von integriert optischen Transducern zum Nachweis von Brechungsindexänderungen in unterschiedlichen Transduktionsschichten etabliert [10] - [19].

In der vorliegenden Arbeit ist das Zusammenwirken von integriert-optischen Wellenleitern mit Polymerfilmen und flüssigkristallinen Schichten unter dem Einfluß von organischen Lösungsmitteln dargestellt und modelliert. Ausgewählte, nematische Flüssigkristalle mit

unterschiedlichen Klärpunkten und unterschiedlicher Doppelbrechung werden einer Reihe organischer Lösungsmittel ausgesetzt und die Änderung der Brechungsindizes optisch gemessen. Integriert optische Mach-Zehnder Interferometer und integriert optische Gitterkoppler dienen als Evaneszentfeldtransducer zur Brechungsindexmessung. Die Daten aus den Flüssigkristallmessungen werden mit Ergebnissen aus Messungen an einem bekannten, isotropen Polymer verglichen. Daraus läßt sich der Einfluß des Analyten auf den Klärpunkt, den Ordnungsgrad und die Dichteänderung im Flüssigkristall charakterisieren. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse wird durch ein mathematisches Modell für die Flüssigkristall / Analyt Wechselwirkung unterstützt. Das Modell beschreibt den experimentell beobachteten Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Brechungsindex des Flüssigkristalls und ermöglicht eine transducerfreie Darstellung der Ergebnisse. Gleichzeitig können die Parameter im mathematischen Modell an die experimentellen Daten angepaßt werden. Das Modell ermöglicht dann die Simulation des Experimentes und liefert einen wertvollen Beitrag zur weiteren Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Von besonderem Interesse ist dabei der Phasenübergang des Flüssigkristalls unter Analyteinwirkung. In diesem Zusammenhang wird ausgehend von den Kalibrierergebnissen der Einfluß von isotropen Störstellen untersucht. Die Ergebnisse aus den Messungen zeigen Möglichkeiten, Vorteile und Grenzen nematischer Flüssigkristalle auf integriert optischen Transducern zur Verwendung in der Sensorik auf.

2 Grundlagen über Flüssigkristalle

2.1 Historie

Der Begriff Flüssigkristall scheint den Widerspruch schon in sich zu bergen - flüssig und kristallin zugleich. In einen Kristall haben die Moleküle einen festen Gitterplatz. In einer Flüssigkeit hingegen sind die Moleküle frei beweglich. Im flüssigkristallinen Zustand, eine Mesophase zwischen fest und flüssig, besteht eine geringere Ordnung als in einem Kristall. Die Moleküle behalten aber im Gegensatz zu einer Flüssigkeit eine Ordnungsstruktur. Der flüssigkristalline Zustand wurde erstmals 1889 von dem österreichischen Botaniker E. Reinitzer entdeckt. Sein Interesse galt eigentlich der Funktion von Cholesterol in Pflanzen. Reinitzer fand, daß eine dem Cholesterol verwandte Substanz, wie er es ausdrückte, zwei Schmelzpunkte hatte. Die Substanz schmilzt bei $145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, wird aber nicht klar, sondern eine milchig trübe Flüssigkeit. Erst bei $179,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Flüssigkeit klar. Bei der Substanz, die Reinitzer entdeckt hatte, handelte es sich um das Cholesterylbenzoat, einen chiral nematischen Flüssigkristall. Reinitzer kannte die Arbeiten von Otto Lehmann in Karlsruhe und schickte ihm Proben der Substanz. Lehmann untersuchte die Proben von Reinitzer und kam zu der Überzeugung, daß die milchig trübe Flüssigkeit eine einheitlich Phase war. Allerdings eine Phase, die polarisiertes Licht beeinflusst wie ansonsten nur Kristalle, nicht aber Flüssigkeiten. Aufgrund der Kombination der beiden Charakteristika nannte Lehmann die Substanzklasse daraufhin Flüssigkristalle. Trotz mehrerer Nomenklaturversuche ist dies der Name, der bis heute für diese Substanzklasse steht.

Das Phänomen der Flüssigkristalle und ihre außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind bis heute Gegenstand intensiver Forschung. Nernst und Bose versuchten eine einheitliche Theorie der Flüssigkristalle auf der Basis einer molekularen Theorie zu

erstellen. Einige Jahre nach Bose hat Max Born vermutet, daß die Wechselwirkung zwischen den Flüssigkristallmolekülen durch eine geringfügige Ladungstrennung hervorgerufen wird. Im Jahr 1922 erschien die Publikation von G. Friedel in Frankreich, in der unterschiedlichen Typen von Flüssigkristallen beschrieben und klassifiziert sind. Friedel schlug eine Einteilung in die Kategorien nematisch, smektisch und cholesterisch vor. In den Jahren 1922 bis zum 2. Weltkrieg wurden dann eine Reihe vorwiegend theoretischer Arbeiten verfaßt, u.a. auch eine Kontinuumstheorie von F.C. Frank in England. Die Bedeutung der Flüssigkristalle wuchs aber erst durch ihren Einsatz in elektro-optischen Anzeigen, den sogenannten Liquid Crystal Displays (LCD). Die ersten Displays wurde 1966/67 von *Radio Corporation of America* vorgestellt. Die verwendeten Flüssigkristalle bildeten nur innerhalb eines engen Temperaturbereichs eine nematische Phase und mußten bei einer erhöhten Temperatur betrieben werden. Von G. Heilheimer wurde dann ein Display vorgestellt, daß bei Raumtemperatur betrieben werden konnte. Die ersten Flüssigkristalle, die bereits bei Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase bildeten, bestanden aus Schiffschenschen Basen und hatten den Nachteil, daß sie bei Feuchtigkeit unbeständig waren. Die gewohnten Azoderivate hatten dagegen den Nachteil, gelblich gefärbt zu sein. Die ersten, im Sinne von Displayanwendungen, brauchbaren Flüssigkristalle waren die Cyanobiphenyle, die ab 1973 von G.W. Gray in England synthetisiert wurden (z.B. 5CB). Heute sind die LCDs der Haupteinsatzbereich von Flüssigkristallen. Moderne Flachbildschirme erobern immer schneller einen immer größeren Markt. Andere Anwendungen, wie der Einsatz als Säulenmaterial in der Chromatographie, als anisotrope Lösungsmittel oder als Thermogramme in der Tumorforschung konnten wirtschaftlich nur eine geringe Bedeutung erlangen. In der Polymerchemie werden Flüssigkristalle zur Herstellung von besonders reißfesten Polymerfasern wie z.B. Kevlar verwendet. Insgesamt gesehen ist die Entwicklung von flüssigkristallinen Systemen aber sehr eng mit der Entwicklung und Kommerzialisierung von Displays verknüpft.

2.2 Grundtypen von Flüssigkristallen

Von G. Friedel wurde 1922 die Einteilung der Flüssigkristalle in die Kategorien nematisch, smektisch und cholesterisch vorgeschlagen.

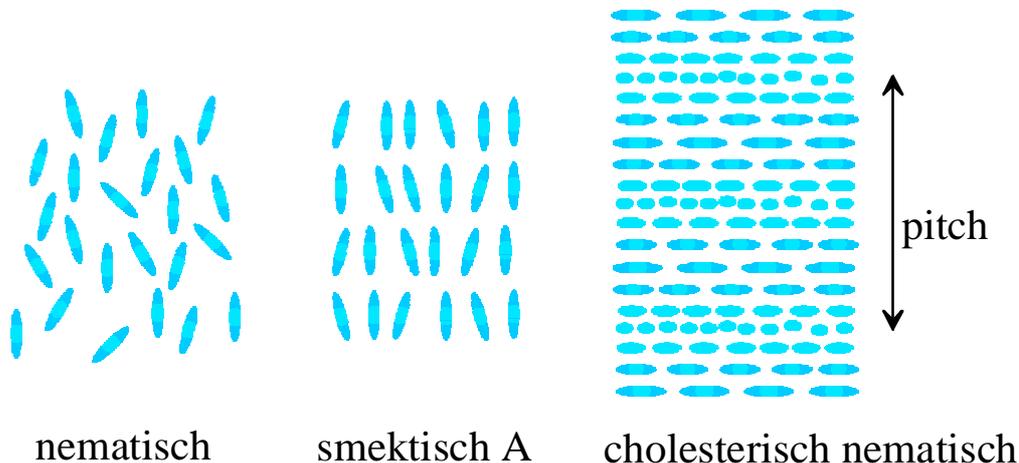


Abbildung 1: Die drei Grundtypen niedermolekularer Flüssigkristalle

Die Kategorien unterscheiden sich durch die Anordnung der Moleküle im Ensemble.

2.2.1 Nematische Flüssigkristalle

Der Name leitet sich von dem griechischen Begriff für Faden ab, da eine nematische Probe zwischen den zwei gekreuzten Polarisatoren in einem Polarisationsmikroskop von mehreren dunklen Linien durchzogen ist. Die nematische Phase wird von calamitischen und einigen diskotischen Molekülen gebildet. Nematische Systeme zeigen die einfachste Form der Ordnung. Die Massenschwerpunkte sind ebenso zufällig im Volumen verteilt wie bei einer Flüssigkeit. Der wesentliche Unterschied zu einer Flüssigkeit besteht in einer langreichweitigen Ordnung für die Orientierung der Moleküllängsachsen. Innerhalb eines begrenzten Volumens, den sogenannten Domänen zeigen die Moleküllängsachsen im zeitlichen oder räumlichen Mittel entlang einer bevorzugten Hauptrichtung. Diese Ordnung besteht aber nur entlang einer Raumrichtung. Die mittlere Abweichung davon wird durch den sogenannten

Ordnungsgrad beschrieben. Bei einer nichtorientierten Probe eines nematischen Flüssigkristalls sind die Hauptrichtungen der einzelnen Domänen nicht alle parallel. Die Hauptrichtungen ändern sich von Domäne zu Domäne. An den Domänenrändern ändert sich die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen abrupt und es kommt zu den Defektlinien (Faden). Diese sogenannte Textur kann wie bereits erwähnt zwischen den gekreuzten Polarisatoren eines Polarisationsmikroskopes beobachtet werden (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2: Textur eines nematischen Flüssigkristalls (PYP 909) zwischen den zwei gekreuzten Polarisatoren eines Polarisationsmikroskopes.

2.2.2 Cholesterische Flüssigkristalle

Dieser Flüssigkristalltyp wird von einer Reihe von Cholesterylestern gebildet. Die Struktur der cholesterischen Flüssigkristalle wird aber besser durch den Begriff nematisch-chiral verdeutlicht. Die cholesterische Phase ist im Grunde eine nematische Phase, die von optisch aktiven Molekülen gebildet wird. Die Moleküle zeigen aufgrund ihrer Alkylkette eine Verdrillung gegeneinander. Diese Verdrillung kann sowohl rechtshändig als auch linkshändig sein. Die Ganghöhe der Schraubenbahn wird "pitch" genannt. Die Energie der Verdrillung trägt aber nur einen kleinen Teil (10^{-5}) zu der Energie bei, die mit dem Ordnungsvorgang

zusammenhängt [20]. Dadurch ist es möglich, durch die Zugabe einer kleinen Menge an cholesterischer Substanz eine nematische Ordnung in eine cholesterische Ordnung zu überführen. Dieser Umstand ist bei technischen Anwendungen, insbesondere bei den “Supertwisted Nematic Displays“ wichtig. Hier ist die Kontrolle und die Möglichkeit, eine einheitliche Verdrillung der Moleküle einzustellen, eine Grundvoraussetzung für die Anwendung. Technisch wird dies eben durch den Zusatz eines chiralen Dotierstoffs in geringer Konzentration (0,1 %) erreicht [1]. Die sogenannten “blue phases“ werden durch cholesterische Systeme mit einer Ganghöhe kleiner 500 nm gebildet.

2.2.3 Smektische Flüssigkristalle

Der Begriff smektisch ist von dem griechischen Wort für Seife abgeleitet, da die mechanischen Eigenschaften mancher Flüssigkristalle an die Eigenschaften von Seifen erinnern. Smektische Flüssigkristalle haben einen hohen Grad an Ordnung. Die Moleküle sind in zwei Dimensionen geordnet und bilden eine Schichtstruktur. Innerhalb der Schichten gibt es keine Positionsordnung der Moleküle. Die Massenschwerpunkte der Moleküle sind in den äquidistanten Schichtebenen angeordnet und die Moleküllängsachsen sind parallel zu einer Vorzugsrichtung ausgerichtet. Je nachdem, wie die Vorzugsrichtung zu den einzelnen Ebenen steht, werden die smektischen Flüssigkristalle in Untergruppen gegliedert. Die ursprüngliche Klassifizierung von Friedel wurde daher erweitert. Zur Kennzeichnung wird dem Begriff smektisch dann noch der entsprechende Buchstabe, der die Untergruppe näher beschreibt, beigelegt. So bezeichnet man mit smektisch A ein System, bei dem die Vorzugsrichtung senkrecht auf den Ebenen steht (siehe Abbildung 1). Mit smektisch C wird ein System bezeichnet, bei dem die Vorzugsrichtung der Moleküle gegen die Flüssigkristallschicht verkippt ist.

2.3 Orientierung nematischer Flüssigkristalle

Nematischen Flüssigkristalle liegen üblicherweise in einem makroskopischen Volumen nicht einheitlich orientiert vor. Die Moleküle bilden einzelne, unterschiedlich geordnete Domänen. Flüssigkristalle können aber unter bestimmten Voraussetzungen auch in größeren Volumina einheitlich orientiert werden. Die Moleküle nematischer Flüssigkristalle haben eine polarisierbare Endgruppe, so daß sie aufgrund der Ladungsverschiebung im elektrischen Feld orientiert werden können. Dieser Effekt wird insbesondere bei LCDs benutzt.

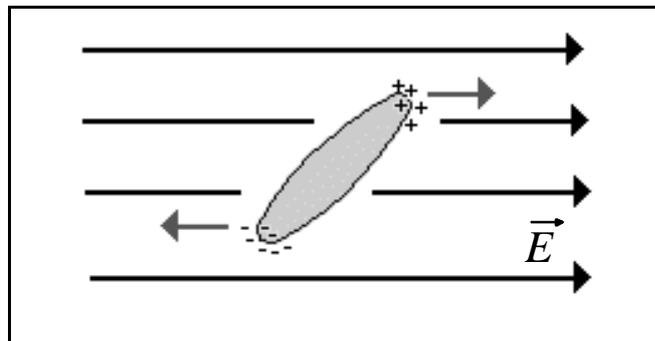


Abbildung 3: Ladungstrennung und Orientierung eines Flüssigkristallmoleküls mit $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$ im elektrischen Feld. Die Moleküllängsachse wird parallel zu den Feldlinien des elektrischen Feldes ausgerichtet.

Die Ausrichtung in einem elektrischen Feld ist von der elektrischen Suszeptibilität ϵ des Flüssigkristalls abhängig. Für $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$ erhält man eine Ausrichtung der Moleküllängsachsen parallel zum angelegten Feld [21]. Im umgekehrten Fall mit $\Delta\epsilon < 0$ richten sich die Moleküllängsachsen senkrecht zum angelegten Feld aus. Bei dünnen Filmen mit einer Dicke bis zu $100 \mu\text{m}$ kann eine Orientierung auch ohne elektrisches Feld, allein aufgrund von oberflächengenerierten Orientierungskräften erreicht werden [5]. Abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit können die Moleküle parallel oder senkrecht zu der orientierenden Oberfläche ausgerichtet werden.

Für eine Reihe von Anwendungen, vor allem in Displays, ist eine einheitliche Orientierung der Moleküle eine grundlegende Voraussetzung. Die Verbreitung von LCDs hat daher dazu geführt, daß eine Vielzahl von Orientierungsverfahren entwickelt wurden [22] - [24]. Bei der Orientierung unterscheidet man die zwei Grundtypen:

- a) Die homogen planare Orientierung, bei der die Moleküllängsachsen parallel oder in einem bestimmten Winkel, dem sogenannten "Pretilt", zur Oberfläche liegen
- b) Die homöotrope Orientierung, bei der die Moleküllängsachsen senkrecht zur Oberfläche stehen.

Beide Formen, die homogen planare und die homöotrope Orientierung, können durch entsprechend modifizierte Oberflächen erreicht werden. Dabei wird mechanisch oder chemisch eine Anisotropie der Oberfläche erzeugt, der die Flüssigkristalle dann folgen.

2.3.1 Homogen planare Orientierung

Die mechanische Behandlung von Glasoberflächen wurde erstmals von Zocher und Coper 1928 angewandt [25]. Die Glasoberfläche wird dabei mit Baumwolle oder einem anderen weichen Material in eine Richtung gerieben. Dies ergibt ein periodisches Relief im Glas. Die Relieftiefe wird hierbei mit 0,3 - 0,4 nm angegeben [26]. Die Modifikation der Oberfläche mit einem Polyimid, das unidirektional gerieben wird, ist heute eines der gängigsten Verfahren um eine homogen planare Orientierung auf einer Oberfläche zu erhalten. Beim Polyimid erhält man eine größere Relieftiefe als in Glas und damit eine bessere Orientierung [24]. Zudem ist es mit Hilfe des Polyimids möglich, auf nahezu jeder technisch relevanten Oberfläche eine homogene Orientierung der Flüssigkristalle zu erreichen. Der Effekt, auf dem die Orientierung der Flüssigkristalle auf einem Polyimid beruht, ist letztlich noch nicht vollständig geklärt. Zum einen wird durch die Reliefstruktur die Energiebarriere für die Orientierung reduziert, zum anderen wird durch das Reiben die Oberfläche anisotrop.

Die Anisotropie der Oberflächen wurde durch ellipsometrische Messungen an Polyimidoberflächen [27] nachgewiesen. Heute wird eine mit Samt geriebene Polyimidschicht in allen einfachen passiven Displays zur Orientierung der Flüssigkristalle benutzt. Neueste Arbeiten untersuchen den Einsatz von silanterminierten Anker-molekülen, die eine photoreaktive Gruppe enthalten, die unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht die Anker-moleküle in planar orientierte Ketten überführt, an denen sich die Moleküle des Flüssigkristalls orientieren [28], [29].

2.3.2 Homöotrope Orientierung

Eine homöotrope Orientierung des Flüssigkristalls erreicht man in der Regel durch die chemische Modifikation der Oberfläche mit entsprechenden Anker-molekülen. Meistens werden dazu amphilitische Moleküle mit einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Alkylrest verwendet. Typische Anker-moleküle sind Lecithin, Starinsäure oder CTAB¹ [32].

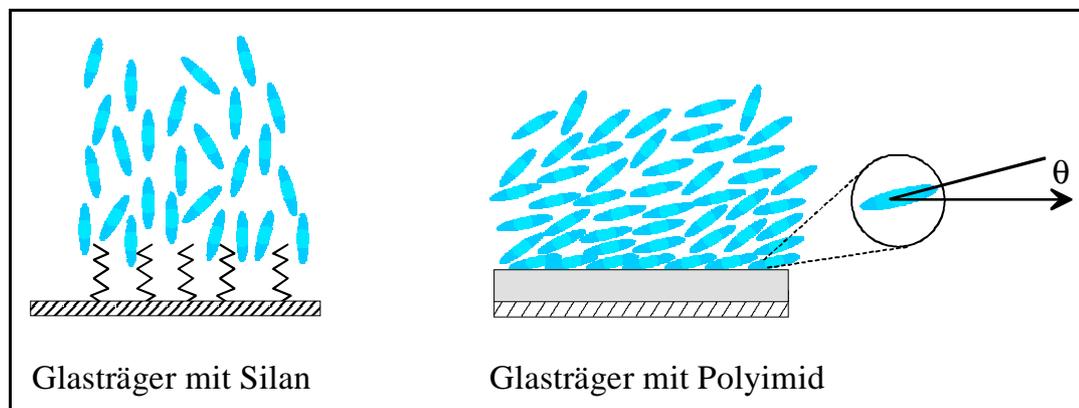


Abbildung 4: Unterschiedliche Orientierungen von Flüssigkristallen auf einer Glasoberfläche. Homöotrope Orientierung an einem Silan (links) und eine homogen planare Orientierung auf Polyimid (rechts). Der Winkel θ bezeichnet den sog. "pretilt angle".

¹ Cethytrimethylammoniumbromid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

Der Nachteil dieser, in der Handhabung einfachen, Methoden ist die kurze Standzeit. Eine über mehrere Tage stabile homöotrope Orientierung ist mit Lecithin nicht zu erreichen. Für den industriellen Einsatz werden daher seit einiger Zeit Systeme zur kovalenten Anbindung der Anker-moleküle an der Oberfläche untersucht. So kann auf Glas ein silanterminierter Rest des zu orientierenden Flüssigkristallmoleküls kovalent angebunden werden. Um eine homöotrope Orientierung zu erhalten, muß der Abstand der Anker-moleküle zueinander größer sein als die Moleküllänge der Flüssigkristallmoleküle [26]. Ist dies nicht der Fall, bricht die homöotrope Orientierung zusammen. Die homöotrope Orientierung wird in ECB² Displays eingesetzt.

2.4 Chemische Struktur nematischer Flüssigkristalle

In diesem Abschnitt soll kurz auf die chemische Struktur nematischer Flüssigkristalle eingegangen werden. Die chemische Struktur läßt sich im Wesentlichen in einen Grundkörper, eine polare Flügelgruppe und einen unpolaren Rest gliedern.

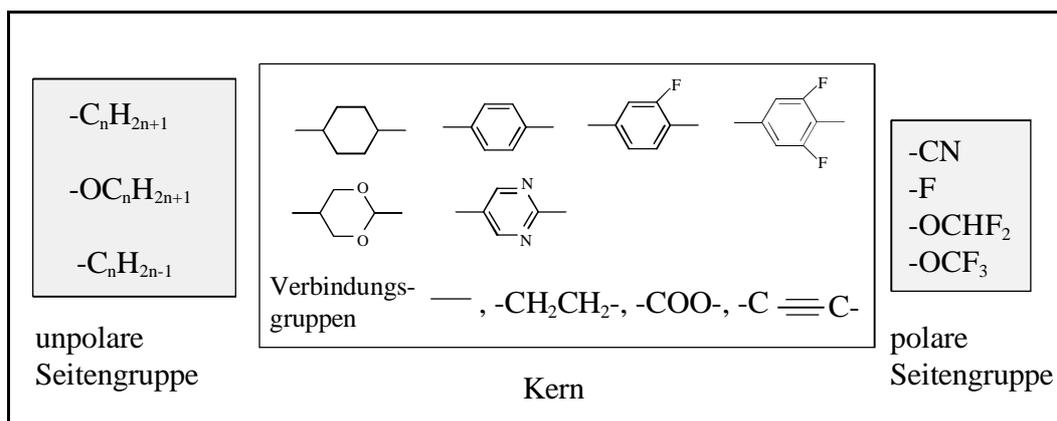


Abbildung 5: Chemische Grundstruktur nematischer Flüssigkristalle. Die nematischen Phasen werden von Substanzen mit einem starren Grundgerüst und flexiblen Endgruppen gebildet.

² Electrically Controlled Birefringence

Der Grundkörper (siehe Abbildung 5) wird üblicherweise als eine starre Einheit bezeichnet, die von linear verbundenen Ringsystemen gebildet wird. Die meisten calamitischen Flüssigkristalle besitzen aromatische Ringsysteme. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Phenyl, Pyrimidin aber auch Pyrimidinyl und Naphthyl. Neben den aromatischen Ringsystemen werden auch alicyclische Systeme eingebaut. Da nematische Flüssigkristalle zum überwiegenden Teil in Displays eingesetzt werden, sind die Systeme für diese Anwendung optimiert. Dazu gehört die Stabilität, ein breiter nematischer Bereich, der Kontrast und auch die schnelle Orientierbarkeit im elektrischen Feld. Das Orientierungs- bzw. Reorientierungsverhalten der Flüssigkristalle wird durch laterale Substituenten an den Ringsystemen verändert. In modernen Displays mit schnellen Schaltzeiten und mit niedrigen Spannungen wird zumeist Fluor als Substituent verwendet [1]. Die Polarität der Flügelgruppe wird durch zusätzliche Fluoratome oder mehrfach fluoriierte Gruppen wie $-OCF_3$ erreicht. Der Einsatz von Cyclohexanen anstelle aromatischer Ringsysteme führt zu einer Verringerung der Viskosität und damit eine weitere Verkürzung der Schaltzeiten. Die Alkylketten hingegen entscheiden, ob die flüssigkristallinen Systeme zu dem nematischen Zustand noch eine chiral-nematisch bzw. cholesterische Phase zeigen. Dies ist in der Regel bei langen Alkylketten und einem aromatischen Grundgerüst der Fall. Die Alkylkette führt dabei zu einer verdrillten Anordnung der Moleküle. Für Displayanwendungen ist allerdings eine einheitliche Verdrillung notwendig. Aus diesem Grund werden hierbei den Flüssigkristallsystemen noch zusätzlich chirale Dotierstoffe in geringen Konzentrationen (0,1 %) zugesetzt. Die industriell wichtigsten chiralen Bausteine sind (R) und (S)-1-Phenylethan-1,2-diol und (R) und (S)-Octan-2-ol, (S)-2-Methylbutanol [1]. Die Alkylketten geben dem Molekül mit starrem Grundkörper eine größere Flexibilität und reduzieren den Klärpunkt. Sind die Alkylketten allerdings zu lang, so bewirken die Van der Waals Kräfte einen höheren Klärpunkt. Eine Übersicht über die gängigsten nematischen Flüssigkristalle und deren Synthese findet man in [1] und [30].

2.5 Doppelbrechung nematischer Flüssigkristalle

Die calamitischen Moleküle eines nematischen Flüssigkristalls haben aufgrund ihrer Molekülform parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse unterschiedliche Dipolmomente. Eine einheitliche Orientierung der Moleküle führt deshalb zu einer hohen Doppelbrechung des flüssigkristallinen Systems. Die gängigsten Methoden, um eine einheitliche Orientierung herzustellen, wurden bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt. Ein Maß für die Orientierung der Moleküle und damit für den Ordnungsgrad ist der sogenannte Ordnungsparameter S , mit dem die mittlere Abweichung der Moleküllängsachse von der vorgegebenen Richtung beschrieben wird. Der flüssigkristalline Zustand existiert in einem Temperaturintervall, das durch den Schmelzpunkt T_s und den Klärpunkt T_c begrenzt wird. Der Ordnungsparameter S ist also eine temperaturabhängige Größe.

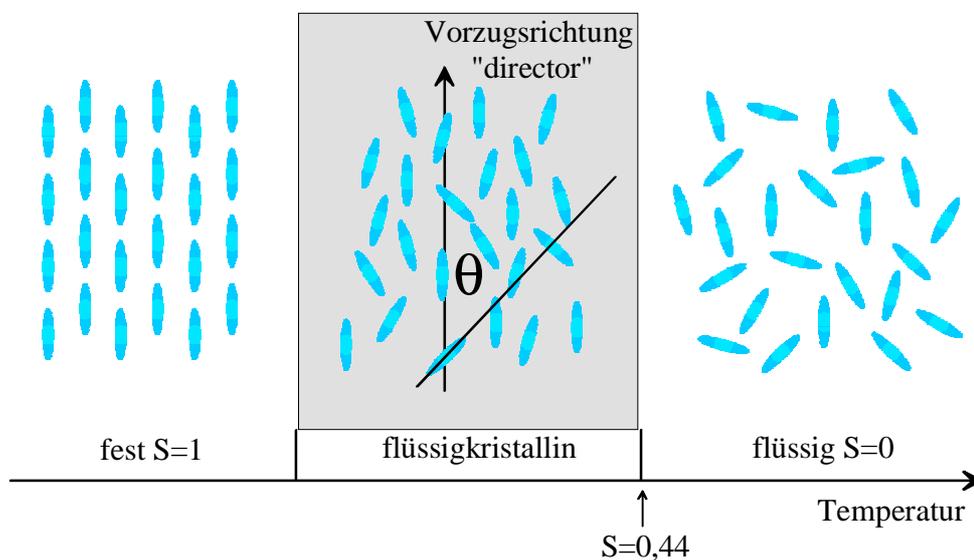


Abbildung 6: Der Ordnungsgrad S für ein nematischen Flüssigkristall. Am Übergang von der nematischen zur isotropen Phasen ändert sich der Ordnungsparameter diskontinuierlich.

Oberhalb des Klärpunkts T_c geht das flüssigkristalline System in eine isotrope Flüssigkeit über. In der Literatur [20], [30], [31] findet man

mehrere Darstellungen für den Ordnungsparameter S . Bei den Darstellungen in Tensorform wird eine Asymmetrie der Moleküle senkrecht zu ihrer Moleküllängsachse berücksichtigt. Geht man hingegen von einer röhrenförmigen Form der Moleküle aus, so führt die Zylindersymmetrie zu einer stark vereinfachten Darstellung des Ordnungsparameters:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad \text{Gl. (1)}$$

Die eckigen Klammern deuten hierbei an, daß es sich um einen Mittelwert über das gesamte Ensemble handelt. Die Größe θ (siehe Abbildung 6) beschreibt den Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Vorzugsrichtung, die durch eine orientierende Oberfläche gegeben ist. Für eine einheitliche Ausrichtung aller Moleküle erhält man $S = 1$ und für ein isotropes System liefert Gl. (1) $S = 0$.

Aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse zeigt ein orientierter Flüssigkristall eine hohe optische Anisotropie. Der Ordnungsparameter S ist dabei stark mit der Doppelbrechung des Flüssigkristalls verbunden (siehe Abbildung 7).

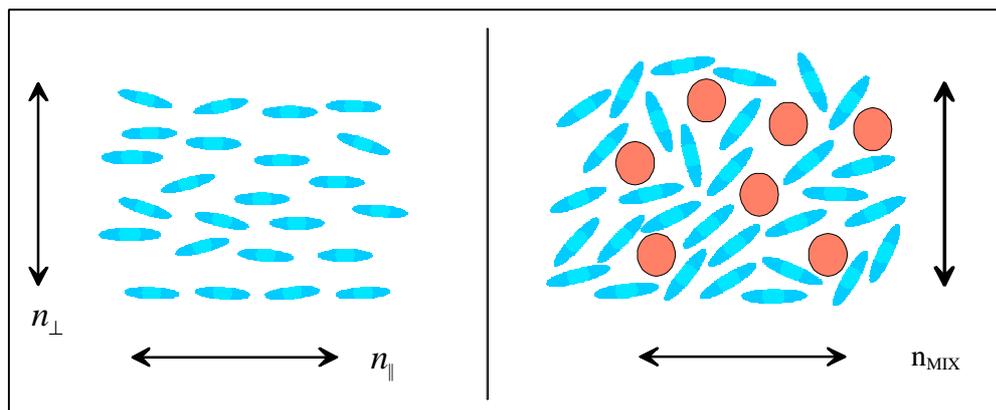


Abbildung 7: Die optische Anisotropie in einem orientierten Flüssigkristall (links) und in einem durch Störzentren veränderten Flüssigkristall (rechts). Durch die Störzentren wird der Ordnungsgrad im Flüssigkristall reduziert.

Für die richtungsabhängigen Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse gilt

$$n_{\parallel}^2 = 1 + \left(\frac{\rho N_A}{3M \epsilon_0} \right) [\alpha_{\parallel} k_{\parallel} (2S+1) + \alpha_{\perp} k_{\perp} (2-2S)] \quad \text{Gl. (2)}$$

und

$$n_{\perp}^2 = 1 + \left(\frac{\rho N_A}{3M \epsilon_0} \right) [\alpha_{\parallel} k_{\parallel} (1-S) + \alpha_{\perp} k_{\perp} (2+S)]. \quad \text{Gl. (3)}$$

Dabei sind k_{\parallel} und k_{\perp} die Werte für den lokalen Feldkorrekturfaktor parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse, α_{\parallel} und α_{\perp} repräsentieren die Werte für den molekularen Polarisierbarkeitstensor parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse, M ist die Massezahl, ρ steht für die Dichte und N_A ist die Avogadrozahl. Eine detaillierte Beschreibung der Gleichungen wird in [32] gegeben. Aus den beiden Gleichungen ist zu erkennen, daß sowohl eine Änderung der Dichte ρ als auch eine Änderung des Ordnungsparameters S zu einer Änderung der Brechungsindizes führen.

2.6 Nematische Ordnung und Phasenübergänge

2.6.1 Statistische Ansätze

Ein Modell für nematische Flüssigkristalle sind die “fluid hard rods“. Diese Modellflüssigkeiten bestehen aus Stäbchen und stellen ein sehr stark vereinfachtes Flüssigkristallmolekül dar. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Stäbchen werden durch das Paarpotential

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U_{ij} \quad \text{Gl. (4)}$$

beschrieben [33]. Das bedeutet, die einzelnen Elemente können sich nicht gegenseitig durchdringen oder überlappen. Um einen ersten Eindruck von den “hard fluids“ zu bekommen, soll das System noch weiter vereinfacht

werden. Die Moleküle des Flüssigkristalls werden durch rotationssymmetrische Stifte, ähnlich einem Bleistift, repräsentiert. Zu Beginn liegt eine bestimmte Anzahl von Stiften lose auf einer Unterlage. Ist die Fläche der Unterlage groß genug, und damit die Dichte klein, so sind alle Stifte frei beweglich und können in jede Richtung zeigen. Die Stifte verhalten sich nun ähnlich einer isotropen Flüssigkeit. Verringert man nun die Fläche der Unterlage, was einer Dichtesteigerung entspricht, so können nicht mehr alle Stifte ohne weiteres in jede beliebige Richtung orientiert werden. Es kommt zu einem geordneten System. Die Stifte sind aber noch längs ihrer Hauptachse frei verschiebbar. Das Stiftmodell ähnelt einer nematischen Ordnung. Es hat sich also ein Übergang von einem ungeordneten zu einem geordneten System vollzogen. Auch hier kann man gemäß der Formulierung von Tsvetkov den Ordnungsgrad S als ein Maß für die Orientierung der Stifte einführen.

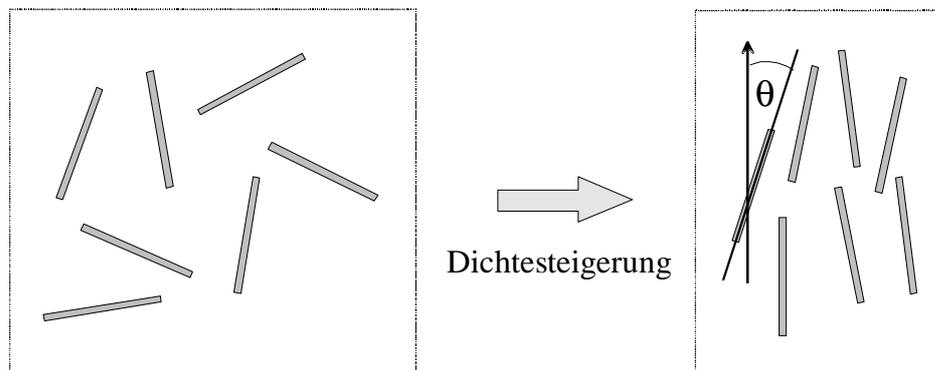


Abbildung 8: Phasenübergang in einem einfachen makroskopischen Modellsystem eines nematischen Flüssigkristalls. Bei einer höheren Dichte zeigen die Modellmoleküle eine einheitliche Orientierung.

Als Maß für die Ordnung soll der mittlere Winkel θ zwischen der Längsachse des Stiftes und der Vorzugsrichtung bezeichnet werden. Mit Hilfe des 2. Legendre Polynoms ergibt sich dann wieder der bereits in Gl. (1) zitierte Ausdruck

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle.$$

Das 2-dimensionale Stiftdmodell beschreibt zwar, wie durch die Dichteänderung aus einem ungeordneten System eine nematische Ordnung entsteht, ein echter Phasenübergang in einem nematischen Flüssigkristall wird dadurch aber nur sehr unzureichend beschrieben.

Ein 3-dimensionales Modell wurde von Onsager betrachtet. Die Modellflüssigkeit besteht dabei aus langen, dünnen Stiften, die sich nicht durchdringen und keine Wechselwirkung untereinander zeigen. Bei genügend kleinen Dichten kann man annehmen, daß alle Stifte jede Orientierung einnehmen können und die Modellflüssigkeit isotrop ist. Erhöht man die Dichte, so wird es immer schwieriger für die Stifte in eine beliebige Richtung zu zeigen. Man wird erwarten, daß die Flüssigkeit einen geordneten und damit in einen anisotropen Zustand übergeht. Die Theorie von Onsager basiert dabei auf der exakten Dichteentwicklung der freien Energie. Daraus ergibt sich ein äußerst komplexer mathematischer Formalismus, der selbst in der Näherung zu nichtlinearen Integralgleichungen führt. Ein vereinfachtes 3-dimensionales Modell wurde von Zwanzig vorgeschlagen [33]. Dabei werden die folgenden Einschränkungen angenommen:

1. Die Stifte können nur diskrete Orientierungen einnehmen.
2. Das Verhältnis von Länge zu Breite geht gegen unendlich.
3. Die Wechselwirkung wird durch das Paarpotential U_N aus Gl. (4) beschrieben.

Ist \mathbf{R}_j die Position des j -ten Stiftes und u_j seine Richtung, so kann das Konfigurationsintegral für ein System aus N Teilchen durch

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{3^N} \sum_u \int d\mathbf{R}_j \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. (5)}$$

ausgedrückt werden [20]. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und U_N das Paarpotential aus Gl. (4). Die Gesamtheit aller Ortsvektoren sei \mathbf{R} und die Gesamtheit aller Richtungen sei u . Zeigen nun N_1 Moleküle in die Richtung u_1 und N_2 Moleküle in die Richtung u_2 usw.,

so wird der Ordnungsgrad S eine Funktion der Besetzungszahl in den drei erlaubten Raumrichtungen sein. Berücksichtigt man, daß es aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Moleküle mehrere äquivalente Zustände für eine Besetzungszahl gibt, so kann das Konfigurationsintegral Q_N im Einheitsvolumen V analog zur statistischen Mechanik durch

$$Q_N(T, V) \approx \Omega[N_1, N_2, N_3] = \frac{V^N \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right)}{3^N N_1! N_2! N_3!} \quad \text{Gl. (6)}$$

approximiert werden [20]. Mit der Stirlingschen Formel erhält man dann

$$\frac{\ln(\Omega)}{N} = 1 - \ln(\rho) - \ln(3) - \sum_{\alpha=1}^3 y_\alpha \ln(y_\alpha) - \frac{U_N}{N k_B T} \quad \text{Gl. (7)}$$

wobei ρ die Dichte des Systems und $y_\alpha = \frac{N(\alpha)}{N}$ mit $\sum_1^3 y_\alpha = 1$

die Molfraktion für die unterschiedlichen Komponenten bezeichnen. Faßt man nun die Moleküle, die in unterschiedliche Richtung zeigen als unterschiedliche Spezies auf, so hat man ein Mehrkomponentensystem ähnlich einem Gasmisch vorliegen. Die Abhängigkeit des Paarpotentials U_N von der Dichte läßt sich dann analog zur freien Energie eines Gasmisches aus der Virialentwicklung bestimmen [20]. In die Berechnung der Virialkoeffizienten geht das Potential aus Gl. (4) und das Verhältnis von Stifflänge zu Stiftbreite ein. Betrachtet man ein einfaches System, bei dem die Anzahl der Moleküle in zwei Richtungen gleich ist, so kann die Molfraktion durch einen einzigen Parameter y ausgedrückt werden ($y_1 = y$, $y_2 = y$ und $y_3 = 1-2y$). Das Maximum für Ω findet man durch Null setzen der 1. Ableitung nach y , also durch

$$\frac{d}{dy} \frac{\ln(\Omega)}{N} = \frac{d}{dy} \left(\frac{U_N}{N k_B T} \right) \quad \text{Gl. (8)}$$

bzw.

$$-\frac{d}{dy}(x \ln(y) + x \ln(y) + (1 - 2y) \ln(1 - 2y)) = \frac{d}{dy} \left(\frac{U_N}{N k_B T} \right) \quad \text{Gl. (9)}$$

Mit Hilfe der Virialentwicklung und den Virialkoeffizienten wird in [20] für die 2. Ordnung die Bedingung

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{U_N}{N k_B T} \right) = 2 - 6y \quad \text{Gl. (10)}$$

und damit

$$\ln \left(\frac{y}{1 - 2y} \right) = -(2 - 6y) \quad \text{Gl. (11)}$$

angegeben. Das System ist durch den Parameter y bestimmt. Die Lösung $y = 1/3$ entspricht dem isotropen Zustand des Systems.

Die meisten statistischen Betrachtungen für die "hard rods" Modellflüssigkeiten, darunter auch die Modelle von Onsager und das Gittermodell von Flory, sind aufgrund der eingeführten Näherungen nur eingeschränkt gültig [20]. Dabei wird für den Quotienten aus Stifflänge l und Stiftdurchmesser b ein Wert von $l/b > 100$ angesetzt [34]. Bei niedermolekularen nematischen Flüssigkristallen ist das Verhältnis $l/b < 5$. Die "hard rods" Modelle wurden allerdings immer weiter verbessert [34] - [38]. Einige Modelle lassen das Überlappen der Stifte zu und benutzen anstelle von rotationssymmetrischen Stiften oblate und prolate Spherioide. Diese Modelle sind in der Lage die Dichteänderung beim Phasenübergang von isotrop nach nematisch zu beschreiben. Darüber hinaus läßt sich mit diesen verbesserten Modellen der Einfluß der Alkylkette auf den Phasenübergang simulieren [20]. Dennoch, diese Modelle sind alle athermal und allein von der Dichte abhängig. Die temperaturabhängige Größe

$$\kappa = \frac{\partial \ln(T)}{\partial \ln(\rho)} \quad \text{Gl. (12)}$$

ist ein Maß für die Änderung des Ordnungsparameters bei einer temperaturabhängigen Dichteänderung. Aus dem statistischen Modell folgt $\kappa \rightarrow \infty$. Aus den Messungen an dem realen Flüssigkristall PAA (p-Azoxyanisol) wurde in [20] ein Wert $\kappa = 4$ ermittelt. Eine weitere interessante Größe, die sich in diesem Zusammenhang aus den Modellen ableiten läßt, ist der Wert für den Ordnungsgrad S_c am Phasenübergang. Aus der Onsager Theorie folgt $S_c \approx 0,84$ am Phasenübergang.

2.6.2 Maier-Saupe Theorie

Die von Maier und Saupe vorgestellte Theorie [39] - [41] ist zunächst eine molekularstatistische Theorie. Darin wird die Ordnung in einem nematischen Flüssigkristall als Folge eines Potentials mit paarweisen Coulombkräften beschrieben. Man betrachtet ein einzelnes Molekül im See der anderen Moleküle im zeitliche Mittel und extrapoliert dann das Verhalten auf das gesamte Ensemble. Der Ansatz zeigt Analogien zu dem Ansatz, den Weiss für den Ferromagnetismus eingeführt hatte. Der erste molekulare, feldtheoretische Ansatz für flüssigkristalline Systeme stammte von Born, der die Flüssigkristallmoleküle als permanente Dipole betrachtete [20]. Dieser Ansatz sagt voraus, daß ein geordnetes System ferromagnetisch ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, selbst wenn die einzelnen Moleküle stark polar sind. Die molekular statistischen Theorien beginnen mit der Betrachtung eines einzelnen Moleküls und versuchen dann auf ein makroskopisches System zu erweitern. Dazu sind in der Regel eine Reihe von Näherungen zu machen, die letztendlich die Aussagen über das makroskopische System verfälschen können. Maier und Saupe geben für das Potential den Ausdruck

$$U_i = -\frac{A}{V^2} S \left(\frac{3 \cos^2(\theta_i) - 1}{2} \right) \quad \text{Gl. (13)}$$

an. Dabei ist S der Ordnungsgrad, V das Einheitsvolumen, A eine Materialkonstante und θ_i die Winkelabweichung des i -ten Moleküls von der Vorzugsrichtung. Der winkelabhängige Term entspricht dem

2. Legendre Polynom, das bereits in Gl. (1) zur Definition des Ordnungsgrades benutzt wurde. Der Ordnungsgrad ist ein Maß für die Orientierung der Moleküle in dem nematischen Ensemble und die Wahrscheinlichkeit das i -te Molekül unter dem Winkel θ_i gegenüber der Vorzugsrichtung zu finden, ist durch

$$P_i(\theta_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U_i(\theta_i)}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. (14)}$$

gegeben. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und

$$Z = \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U_i(\theta_i)}{k_B T}\right) \sin \theta_i d\theta_i \int_0^{2\pi} d\vartheta_i \quad \text{Gl. (15)}$$

ein Normierungsfaktor mit dem Azimutwinkel ϑ_i für das i -te Molekül. Ein stabiler Zustand liegt dann vor, wenn

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{V,T} = 0 \quad \text{Gl. (16)}$$

wird. Mit dem Potential aus Gl. (13) und der Wahrscheinlichkeitsverteilung P_i aus Gl. (15) wird nach [30] die innere Energie für N Moleküle zu

$$U = \frac{N}{2} \frac{\int_0^1 U_i \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) d(\cos \theta_i)}{\int_0^1 \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right) d(\cos \theta_i)} = \frac{1}{2} N k_B T B S^2 \quad \text{Gl. (17)}$$

und die Entropie Σ für die N Moleküle zu

$$\Sigma = N k_B T \left[\frac{1}{2} B S(S+1) - \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{3}{2} B S \cos^2(\theta_i)\right) d(\cos(\theta_i)) \right] \quad \text{Gl. (18)}$$

In der Größe

$$B = \frac{A}{k_B T V^2} \quad \text{Gl. (19)}$$

sind die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T , das Einheitsvolumen V und die Materialkonstante A zusammengefaßt. Mit der Entropie Σ und der inneren Energie U für allen N Moleküle wird die freie Energie mit $F = U - T \Sigma$ zu

$$F = N k_B T \left[\frac{1}{2} B S (S + 1) - \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{3}{2} B S \cos^2(\theta_i)\right) d(\cos(\theta_i)) \right] \quad \text{Gl. (20)}$$

Zur Minimierung der freien Energie unter Berücksichtigung von $P_i(\theta_i)$ wird die Variationsrechnung benutzt. Die mathematische Ableitung ist in der Literatur ausführlich beschrieben [32], [39]. Für die Stabilitätsbedingung aus Gl. (16) findet man dort

$$3 S \frac{\partial \langle \cos^2 \theta_i \rangle}{\partial S} - 3 \langle \cos^2 \theta_i \rangle + 1 = 0 \quad \text{Gl. (21)}$$

Diese Bedingung ist genau dann erfüllt, wenn

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle \quad \text{Gl. (22)}$$

D.h. die Stabilitätsbedingung ist genau dann erfüllt, wenn der zeitliche Mittelwert der Winkelabweichung eines einzelnen Moleküls dem Mittelwert aller Winkelabweichungen über das gesamte Ensemble, also den Ordnungsgrad, entspricht. Der Ordnungsgrad kann somit durch das von θ abhängige 2. Legendre Polynom ausgedrückt werden. Aus diesem Grund wird die Maier - Saupe Theorie auch als S^2 Theorie bezeichnet.

Um die freie Energie als Funktion des Ordnungsgrads S darzustellen, kann Gl. (20) verwendet werden. Das Integral läßt sich als ‘‘Dawson-Integral‘‘ darstellen. Die Werte dafür sind tabelliert. Betrachtet man die freie Energie in Einheiten von $N k_B T$, so kann der Ausdruck in Gl. (22) auch direkt in das Programm *Maple V* (Waterloo Software, Kanada)

eingegeben werden. Die Integrationsroutine findet dann für F den Ausdruck:

$$F = \frac{1}{2} B S (S + 1) - \ln \left(\frac{\operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{-6 B S} \right) \sqrt{\pi}}{\sqrt{-6 B S}} \right). \quad \text{Gl. (23)}$$

Um die freie Energie als Funktion des Ordnungsgrades am Phasenübergang auszudrücken, wurde in den Ausdruck für B in Gl. (19) die Temperatur $T = T_c$ eingesetzt. In Abbildung 9 ist die freie Energie F am Phasenübergang als Funktion von S dargestellt.

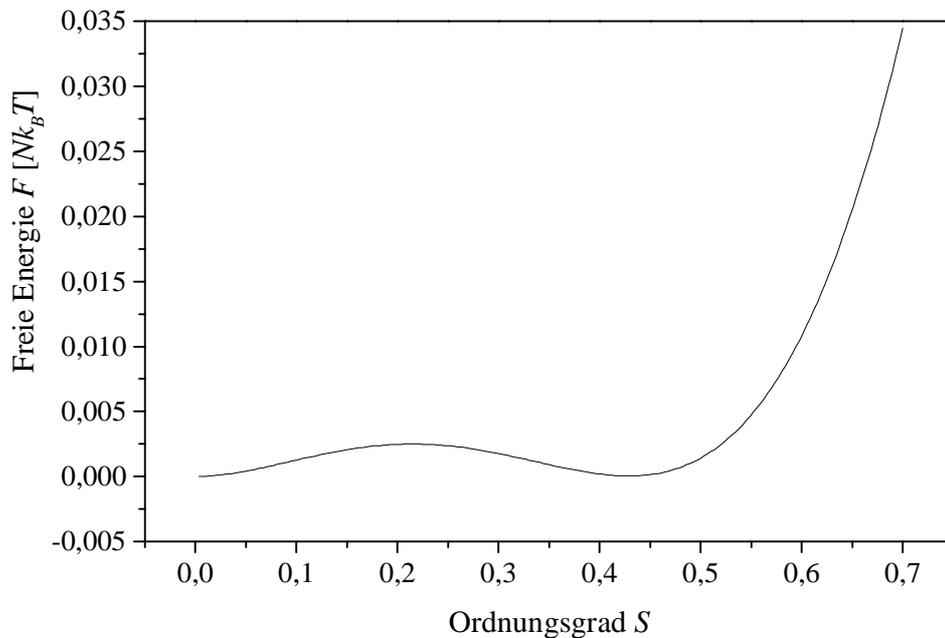


Abbildung 9: Die freie Energie F als Funktion des Ordnungsgrads S für $T = T_c$. Die freie Energie hat sowohl für isotropen Zustand mit $S = 0$ als auch am Phasenübergang für $S_c = 0,44$ ein Minimum.

Am Phasenübergang mit $T = T_c$ gibt es zwei Minima; eines für $S = 0$ und eines für $S = S_c$. Die beiden Zustände haben die gleiche freie Energie. Der Ordnungsgrad S verhält sich am Phasenübergang vom nematischen zum isotropen Zustand diskontinuierlich. Der Übergang wird daher als ein Phasenübergang 1. Ordnung bezeichnet. Die freie Energie hat für $T < T_c$

und für $T > T_c$ jeweils nur ein Minimum. Für den Fall $T < T_c$ entspricht das Minimum der geordneten nematischen Phase und für den umgekehrten Fall $T > T_c$, entspricht das Minimum dem isotropen Zustand.

Mit $F = 0$ folgt aus dem Ansatz von Maier und Saupe, daß alle nematischen Flüssigkristalle am Klärpunkt denselben Ordnungsgrad $S_c = 0,44$ und dieselbe Größe $B = 4,55$ haben. Dies ist eine der wesentlichen Grundaussagen der Theorie von Maier und Saupe. Der Wert für den Ordnungsgrad am Phasenübergang $S_c = 0,44$ liegt deutlich unter dem Wert, der aus dem Onsager Modell ($S_c \approx 0,84$) folgt und beschreibt daher die meisten nematischen Flüssigkristalle weitaus besser. Eine Einschränkung der Maier-Saupe Theorie ergibt sich aus der Temperaturunabhängigkeit der Konstanten A in Gl. (16). Nicht alle nematischen Flüssigkristalle haben die gleiche Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades. Dennoch kann durch die Maier-Saupe Theorie das Verhalten einer ganzen Reihe von nematischen Flüssigkristallen richtig beschrieben werden.

3 Grundlagen zur Integrierten Optik

3.1 Das strahlenoptische Modell

Zunächst wird die Bedingung für die Lichtleitung in einem einfachen Dreischichtsystem mit Hilfe der Strahlenoptik abgeleitet (siehe Abbildung 10). Die Beschreibung von Licht durch einen Lichtstrahl ist eine weit verbreitete und in vielen Fällen gebräuchliche Näherung. Diese Näherung ist nach [42] für Bereiche erlaubt, deren Dimension groß gegenüber der Wellenlänge des verwendeten Lichts ist. Im Wellenbild entspricht der Lichtstrahl dann der Wellennormalen auf der sich ausbreitenden Wellenfront [43].

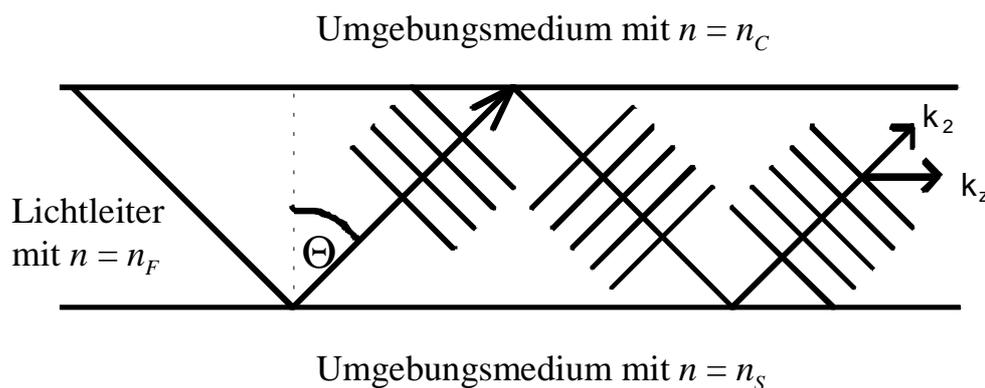


Abbildung 10: Lichtführung unter Totalreflexion in einem optischen Dreischichtsystem mit unterschiedlichen Brechungsindizes.

Geht der Lichtstrahl von einem optisch dichteren Medium in ein optisch dünneres Medium über ($n_F > n_S, n_C$), dann wird nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz der Brechungswinkel kleiner als der Einfallswinkel. D.h. der Lichtstrahl wird vom Lot weggebrochen. Ist nun der Brechungswinkel $\pi/2$, so bewegt sich der gebrochene Lichtstrahl parallel zur Grenzfläche. Für den dazugehörigen Einfallswinkel berechnet man:

$$\Theta_{\pi/2} = \arcsin \frac{n_C}{n_F} \quad \text{Gl. (24)}$$

Ist der Einfallswinkel größer als $\Theta_{\pi/2}$, so wird der Lichtstrahl wieder in das ursprüngliche Medium zurückgebrochen. Man spricht hierbei auch von *Totalreflexion*. In dem Dreischichtsystem aus Abbildung 10 kann aufgrund der Bedingung $n_F > n_s, n_C$ in der mittleren, höherbrechenden Schicht das Licht unter Totalreflexion geführt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nicht jeder beliebige Winkel $\Theta > \Theta_{\pi/2}$ zur Lichtleitung beiträgt. Die Welle muß sich nach zweimaliger Reflexion an den Grenzflächen mit der ursprünglichen Welle konstruktiv überlagern. Dies bedeutet aber, daß die Phasenverschiebung nach einem "Zick-Zack" ein Vielfaches von 2π sein muß:

$$\delta + \phi_s + \phi_c = 2 \pi m, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Gl. (25)}$$

Wobei ϕ_s und ϕ_c die polarisationsabhängigen Phasenverschiebungen aus der Reflexion an den Grenzflächen und δ die Phasenverschiebung aufgrund unterschiedlicher optischer Weglänge bezeichnen. Für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht erhält man nach [52] für die, durch Reflexion an der Grenzfläche entstandenen, Phasenverschiebungen ϕ_s und ϕ_c die Ausdrücke:

$$\tan \frac{\phi_s}{2} = - \frac{\sqrt{\sin^2 \Theta - \sin^2 \Theta_{\pi/2; n_f \rightarrow n_s}}}{\cos \Theta} \quad \text{Gl. (26)}$$

und

$$\tan \frac{\phi_c}{2} = - \frac{\sqrt{\sin^2 \Theta - \sin^2 \Theta_{\pi/2; n_f \rightarrow n_c}}}{\cos \Theta} \quad \text{Gl. (27)}$$

In diese Gleichungen geht mit der Bedingung für die Totalreflexion an den Grenzflächen Gl. (24) jeweils der Brechungsindex des umgebenden Mediums n_s bzw. n_c ein. D.h. die optischen Eigenschaften der Umgebungsmedien beeinflussen die Lichtausbreitung im Lichtleiter. Setzt

man nun Gl. (26) und Gl. (27) in Gl. (25) ein, so ergibt sich für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht die Dispersionsrelation

$$d k_0 \sqrt{n_F^2 - N_{eff}^2} - \arctan \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_F^2 - N_{eff}^2}} - \arctan \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_c^2}{n_F^2 - N_{eff}^2}} = m\pi \quad \text{Gl. (28)}$$

mit $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, $N_{eff} = \frac{k_z}{k_0} = n_F \sin \Theta$ und $m=1,2,3,\dots$.

In die Dispersionsgleichung gehen außer der Dicke d und dem Brechungsindex n_F der lichtleitenden Schicht auch die Wellenlänge des Lichtes λ und die Brechungsindizes der Umgebungsmedien n_C und n_S ein. Dadurch wird deutlich wie die Umgebungsmedien die Lichtausbreitung in der lichtleitenden Schicht beeinflussen. Um die Dispersionsgleichung herzuleiten wurden die "Zick-Zack Bahnen" in Abbildung 10 benutzt. Diejenigen "Zick-Zack Bahnen", deren N_{eff} -Wert bzw. deren Winkel Θ die Gl. (28) erfüllen und zur Lichtleitung beitragen, werden auch "*transversale Moden*" genannt. Je nach Polarisation des verwendeten Lichts unterscheidet man zwischen transversal elektrischen (TE) Moden und transversal magnetischen (TM) Moden. Im Fall von senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht handelt es sich um TE-Moden und für den Fall von parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht um TM-Moden. Die Größe N_{eff} wird als der effektive Brechungsindex der Mode bezeichnet. Für unterschiedliche *transversale Moden* mit unterschiedlichen Winkeln Θ , ergeben sich dann auch unterschiedliche effektive Brechungsindizes. Mit dem effektiven Brechungsindex N_{eff} kann demnach der Einfluß des umgebenden Mediums auf die Lichtausbreitung im Lichtleiter beschrieben werden. Neben den Brechungsindizes der umgebenden Medien geht in Gl. (28) auch die Dicke d der lichtleitenden Schicht ein. Dadurch ist die Anzahl der ausbreitungsfähigen Moden im Wellenleiter von der Wellenleiterdicke d und den Brechungsindizes n_F , n_S und n_C abhängig. Für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht (TE-Moden) findet man für die Anzahl m der ausbreitungsfähigen Moden in [51] den Ausdruck

$$m = \text{Int} \left\{ \frac{1}{\pi} [Z - \arctan \sqrt{b}] \right\} \quad \text{Gl. (29)}$$

$$\text{mit } Z = k_0 d \sqrt{n_f^2 - n_s^2} \quad \text{und } b = \frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}.$$

Daraus lassen sich die Grenzbedingungen für die Wellenlänge λ und die Schichtdicke d für jede einzelne Mode berechnen. Diese Grenzbedingung für die unterschiedlichen Moden wird auch „cut-off“ genannt. Unterhalb des „cut-off“ wird die entsprechende Mode im Wellenleiter nicht mehr geführt. Für einen symmetrischen Wellenleiter mit $n_c = n_s$ existiert für die Grundmode kein „cut-off“. In einem symmetrischen Wellenleiter wird die Grundmode immer geführt.

3.2 Das wellenoptische Modell

In dem Dreischichtsystem aus Abbildung 10 wird die Lichtführung nur in einer Dimension durch die beiden optisch dünneren Schichten begrenzt. Das Licht kann sich in der gesamten mittleren Schicht ausbreiten. Man spricht hier von einem Schichtwellenleiter. Um Licht gezielt führen zu können, muß die Lichtausbreitung in zwei Dimensionen begrenzt werden.

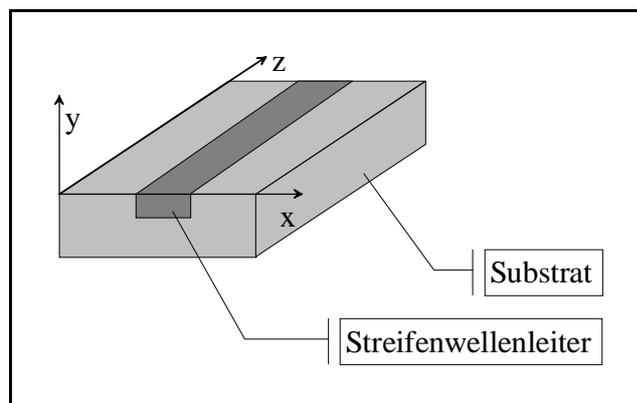


Abbildung 11: Integriert optischer Streifenwellenleiter. Der höherbrechende, Wellenleiter ist in das niedrigbrechende Substratmaterial eingebettet.

Dadurch entsteht ein sogenannter Streifenwellenleiter (siehe Abbildung 11). Die Lichtausbreitung in einem integriert optischen Streifenwellenleiter wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben [45]. In [44] ist dargestellt wie, unter Verwendung von Gl. (30) und den Randbedingungen für einen integriert optischen Lichtleiter, aus den Maxwell-Gleichungen zunächst die inhomogenen Wellengleichungen

$$\left[\Delta - \frac{n^2(\vec{r})}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E} = \text{grad} \left[\frac{\vec{E}}{n^2(\vec{r})} \right] \times [\text{grad}(n^2(\vec{r}))] \quad \text{Gl. (30)}$$

und

$$\left[\Delta - \frac{n^2(\vec{r})}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{H} = \frac{1}{n^2(\vec{r})} [\text{rot} \vec{H}] \times [\text{grad}(n^2(\vec{r}))] \quad \text{Gl. (31)}$$

hergeleitet werden können. Dabei wurde vorausgesetzt, daß im Wellenleiter selbst keine Quellenfelder erzeugt werden. Es handelt sich also um einen idealen Wellenleiter ohne Störzentren. Da im Fall von Lichtleitern nur Schwingungszustände betrachtet werden, kann die Zeitabhängigkeit der Felder durch

$$\begin{Bmatrix} \vec{E}(\vec{r}, t) \\ \vec{H}(\vec{r}, t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \vec{E}(\vec{r}) \\ \vec{H}(\vec{r}) \end{Bmatrix} \exp(-i\omega t) \quad \text{Gl. (32)}$$

ausgedrückt werden. Setzt man voraus, daß sich der Brechungsindex des Lichtleiters $n(\vec{r})$ über die Distanz einer Wellenlänge des verwendeten Lichtes nicht ändert, so kann aus der inhomogenen vektoriellen Wellengleichung eine homogene skalare Wellengleichung abgeleitet werden.

3.2.1 Die skalare Wellengleichung

Die Annahme, daß sich der Brechungsindex des Wellenleiters $n(\vec{r})$ über die Distanz einer Wellenlänge des verwendeten Lichtes nicht ändert, führt zunächst auf eine homogene vektorielle Wellengleichung. Die Ortsabhängigkeit des elektromagnetischen Feldes kann durch

$$\begin{Bmatrix} \vec{E}(\vec{r}) \\ \vec{H}(\vec{r}) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \vec{E}(x, y) \\ \vec{H}(x, y) \end{Bmatrix} \exp(ik_z z) \quad \text{Gl. (33)}$$

ausgedrückt werden. Die Felder sind translationsinvariant; Schwingungen sind nur in transversaler Richtung möglich. Ist das Licht im Wellenleiter aus Abbildung 11 senkrecht zur Ausbreitungsebene, also parallel zur Wellenleiteroberfläche, polarisiert, spricht man von TE³ polarisiertem Licht und das gesamte elektromagnetische Feld ist durch die transversale Feldkomponente E_x des elektrischen Feldes bestimmt. Die Feldkomponenten des magnetischen Feldes lassen sich mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen aus dem elektrischen Feld bestimmen. Es ist

$$\vec{E}_{TE}(x, y) = \begin{pmatrix} E_x(x, y) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{H}_{TE}(x, y) = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y(x, y) \\ H_z(x, y) \end{pmatrix}.$$

Ist das Licht im Wellenleiter parallel zur Ausbreitungsebene polarisiert, spricht man von TM⁴ polarisiertem Licht und die Felder sind durch H_x bestimmt. Es ist dann

$$\vec{E}_{TM}(x, y) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y(x, y) \\ E_z(x, y) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{H}_{TM}(x, y) = \begin{pmatrix} H_x(x, y) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Die elektromagnetischen Felder sind, sowohl im TE-Fall als auch im TM-Fall, eindeutig durch die Lösung der Wellengleichung für die

³ Transversal elektrisch. Das elektrische Feld ist parallel zur Wellenleiteroberfläche.

⁴ Transversal magnetisch. Das magnetische Feld ist parallel zur Wellenleiteroberfläche.

transversalen Feldkomponenten bestimmt. Aus den inhomogenen Vektorgleichungen wurde die skalare Wellengleichung

$$\left[\Delta_t + \zeta^2 \right] \Psi(x, y) = 0. \quad \text{Gl. (34)}$$

Dabei ist $\Psi = E_y(x, y)$ für den TE-Fall und $\Psi = H_x(x, y)$ für den TM-Fall. Für die übrigen Substitutionen gilt:

$$\zeta_l^2 = q_{l,j} k_0^2 (n_l^2 - N_{eff}^2), \quad l=1,2,3,\dots \quad \text{Gl. (35)}$$

mit $q_{l,j} = \frac{n_l^2}{n_j^2}$ im TM – Fall und $q_{l,j} = 1$ im TE – Fall.

An den Grenzflächen des Wellenleiters hat der Brechungsindex $n(\vec{r})$ eine Unstetigkeitsstelle. Deshalb ist Gl. (34) für den Wellenleiterbereich und für das Umgebungsmedium getrennt zu lösen. Im Umgebungsmedium wird $\zeta^2 < 0$ und Gl. (34) liefert exponentiell abklingende Lösungen. Man spricht dabei auch von einem *evaneszenten* Feld. Im Wellenleiterbereich hingegen wird $\zeta^2 > 0$ und die Wellengleichung Gl. (34) führt auf ein Eigenwertproblem mit diskrettem Eigenwertspektrum und oszillatorischen Eigenfunktionen [45]. Die Eigenwerte entsprechen den effektiven Modenbrechungsindizes N_{eff} und die Eigenfunktionen sind die transversalen Schwingungsmoden des elektromagnetischen Feldes. An den Grenzflächen des Wellenleiters müssen die evaneszenten und die oszillatorischen Lösungen ineinander übergehen. Somit beeinflussen die evaneszenten Lösungen im Umgebungsmedium die Lichtausbreitung im Wellenleiter. Umgekehrt haben die Wellenleitereigenschaften einen Einfluß auf das Abklingverhalten der evaneszenten Felder im Umgebungsmedium. Ändert sich der Brechungsindex des Umgebungsmediums n_c , so führt dies zu einer Änderung des gesamten Feldverlaufs im Inneren des Wellenleiters. Bei einem symmetrischen Schichtsystem mit $n_c = n_s$ liegt das Feldmaximum der Grundmode in der Mitte des Wellenleiters. Bei einem asymmetrischen Schichtsystem ist das Feldmaximum der Grundmode in Richtung des höherbrechenden Umgebungsmediums verschoben.

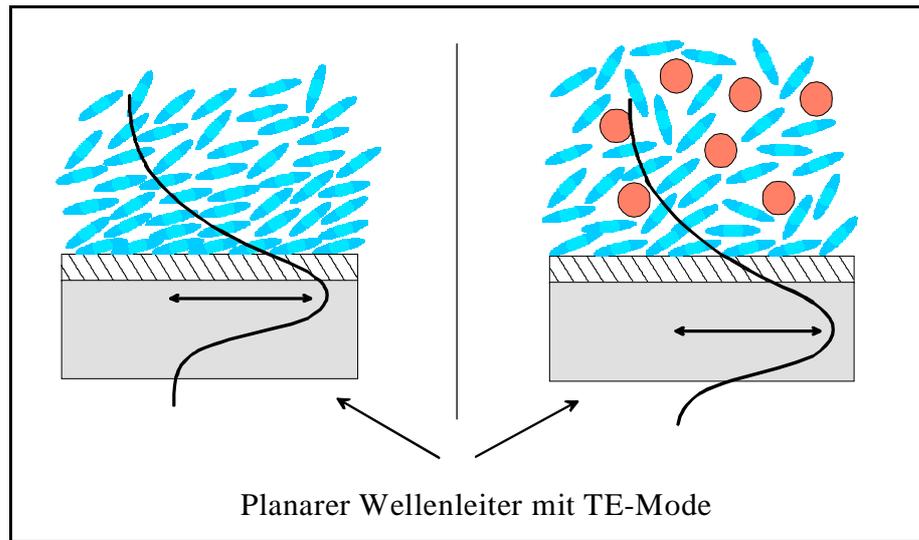


Abbildung 12: Die transversale Grundmode in TE-Polarisation mit evaneszентem Feldanteil. Die Lichtausbreitung erfolgt senkrecht zur Zeichenebene. Eine Änderung im Umgebungsmedium führt zu einer Änderung der Feldverteilung im Wellenleiter. Links: Flüssigkristall in homogen planarer Orientierung. Rechts: Flüssigkristall unter Anlytewirkung.

Die mathematischen Zusammenhänge lassen an dem einfachen Dreischichtwellenleiter und der TE Mode herleiten (Abbildung 13). Für den Schichtwellenleiter mit TE polarisiertem Licht setzt man in Gl. (34) die zweite Ableitung $\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} = 0$ und damit $\Delta_t E_x = \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2}$.

Für die drei unterschiedlichen Schichten erhält man die drei Lösungen:

$$E_{x,C} = E_C \exp\left(-k_0 \sqrt{N_{eff}^2 - n_C^2} (y-d)\right) \quad \text{für } y \geq d \quad \text{Gl. (36)}$$

$$E_{x,F} = E_F \exp\left(ik_0 \sqrt{n_F^2 - N_{eff}^2} y\right) \quad \text{für } 0 \leq y \leq h \quad \text{Gl. (37)}$$

$$E_{x,S} = E_S \exp\left(k_0 \sqrt{N_{eff}^2 - n_S^2} y\right) \quad \text{für } y \leq 0 \quad \text{Gl. (38)}$$

wobei E_F die elektrische Feldstärkekomponente im Wellenleiter, E_S und E_C die elektrischen Feldstärkekomponenten an den Grenzflächen und $k_0 = 2\pi/\lambda$ bezeichnen.

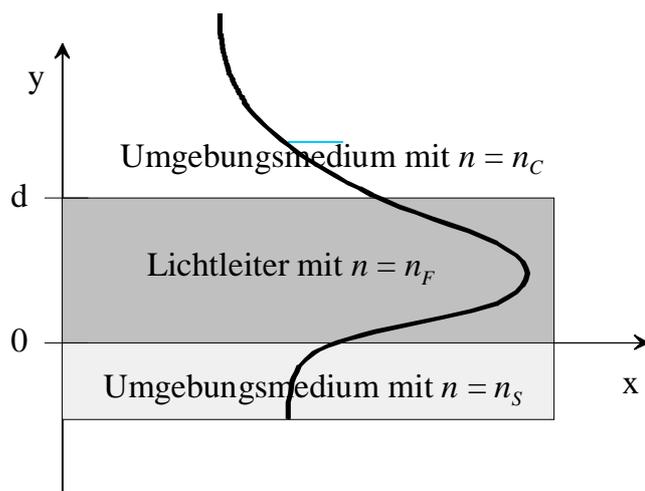


Abbildung 13: Querschnitt durch einen Schichtwellenleiter. Für TE polarisiertes Licht geht die transversale Grundmode im Wellenleiterbereich stetig differenzierbar in die evaneszenten Lösungen im Umgebungsmedium über.

An den Grenzflächen ($y = 0$ und $y = d$) müssen die Feldkomponenten stetig differenzierbar ineinander übergehen. Aus den Randbedingungen für die elektrischen Felder

$$\left. \frac{\partial E_{x,S}}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial E_{x,F}}{\partial y} \right|_{y=0} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial E_{x,F}}{\partial y} \right|_{y=d} = \left. \frac{\partial E_{x,C}}{\partial y} \right|_{y=d}$$

folgt zusammen mit der Euler-Identität nach [46] die Dispersionsrelation

$$k_0 d \sqrt{n_F^2 - N_{eff}^2} - \phi_S - \phi_C = m\pi, \quad m=1, 2, 3, \dots \quad \text{Gl. (39)}$$

$$\text{wobei } \tan \phi_S = \frac{\sqrt{N_{eff}^2 - n_S^2}}{\sqrt{n_F^2 - N_{eff}^2}} \quad \text{und} \quad \tan \phi_C = \frac{\sqrt{N_{eff}^2 - n_C^2}}{\sqrt{n_F^2 - N_{eff}^2}}.$$

Die effektiven Modenbrechungsindizes N_{eff} sind die Nullstellen der Dispersionsgleichung Gl. (39). Die Werte für N_{eff} sind von der Schichtdicke d des Wellenleiters und den Brechungsindizes des Schichtsystems abhängig. Damit ist gezeigt, wie eine Änderung der Brechungsindizes n_c oder n_s zu einer Änderung der effektiven Modenbrechungsindizes und damit auch zu einer Änderung der Feldverteilung der transversalen Moden führt. Die Zusammenhänge zwischen dem

Brechungsindex des Umgebungsmediums und der Lichtausbreitung im Wellenleiter auf der anderen Seite eröffnet nun die Möglichkeit mit Hilfe von Lichtleitern die optischen Eigenschaften des Umgebungsmediums zu untersuchen. Die zu messende Größe beeinflusst im Bereich der Sensorregion durch das Evaneszentfeld die Lichtausbreitung im Lichtleiter direkt oder mit Hilfe einer chemischen oder biochemischen Transduktionsschicht. In der Regel werden die Änderungen der Ausbreitungseigenschaften dann in eine Änderung der Lichtintensität überführt. Bedingt durch das exponentielle Abklingverhalten des Evaneszentfeldes werden Änderungen der optischen Parameter nur in der Nähe des Wellenleiters erfaßt. In der Literatur wird für das Auflösungsvermögen integriert optischer Sensoren

$$\Delta N_{min} = \frac{g \lambda}{L} \quad \text{Gl. (40)}$$

angegeben [47], [48]. Dabei ist N_{min} der noch aufgelöste effektive Modenbrechungsindex, L ist die Länge der Wechselwirkungsstrecke, λ die Wellenlänge des verwendeten Lichts und g ein vom Meßaufbau abhängiger Faktor. Typische Werte für g liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ [47]. Die höchste Auflösung wird mit integriert optischen Interferometern erreicht [49].

3.2.2 Die Effektive Index Methode

Zur Berechnung der effektiven Modenbrechungsindizes eines Streifenwellenleiters wird meist die effektive Indexmethode [50] angewandt. Dieses Verfahren kann eingesetzt werden, wenn sich die zweidimensionale Wellengleichung Gl. (34) näherungsweise in zwei gekoppelte eindimensionale Gleichungen aufspalten läßt. Man erhält dann [50]

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + k_0^2 [n^2(x, y) - N_{eff}^2(x)] \Psi(x) = 0 \quad \text{Gl. (41)}$$

und

$$\frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} + k_0^2 [N_{eff}^2(x) - N_{eff}^2] \Psi(y) = 0. \quad \text{Gl. (42)}$$

Die Gl. (41) beschreibt eine Reihe von Schichtwellenleitersegmenten deren Brechungsindex in x -Richtung, parallel zur Oberfläche, eine Konstante ist und senkrecht zur Oberfläche gradientenförmig verläuft. Die Gl. (42) beschreibt dann einen dazu senkrechten Schichtwellenleiter mit dem Brechungsindexprofil $N_{eff}(x)$. Die effektive Indexmethode lässt sich am Beispiel eines einfachen Rippenwellenleiters erläutern. Ein Rippenwellenleiter ist eine besondere Form eines Streifenwellenleiter, bei der das Licht entlang der Rippe geführt wird. Die Abbildung 14 zeigt den Querschnitt durch einen Rippenwellenleiter.

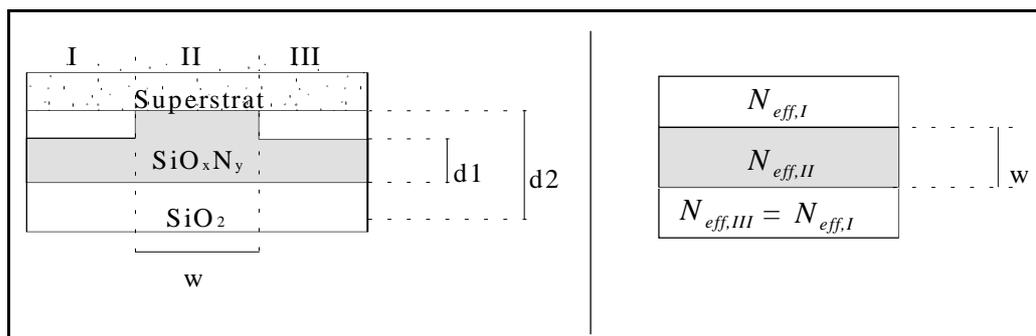


Abbildung 14: Die effektive Indexmethode für einen Rippenwellenleiter. Links: Querschnitt durch den Rippenwellenleiter. Rechts: Querschnitt durch den Schichtwellenleiter mit dem effektiven Indexprofil der Rippenwellenleitersegmente.

Im ersten Schritt der Berechnung wird der Rippenwellenleiter in die drei Segmente I bis III aufgeteilt (Abbildung 14). Jedes einzelne Segment wird als ein unabhängiger Schichtwellenleiter betrachtet, für den der effektive Modenbrechungsindex berechnet wird. Daraus erhält man die horizontale Verteilung $N_{eff}(x)$. Im Fall des Rippenwellenleiters besteht die Verteilung $N_{eff}(x)$ aus den N_{eff} Werten der drei einzelnen Segmenten, $N_{eff,I}$, $N_{eff,II}$, $N_{eff,III}$. Im zweiten Schritt werden die drei N_{eff} Werte den Brechungsindizes eines neuen Schichtwellenleiters gleichgesetzt

(Abbildung 14 rechts). Der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} des neuen Schichtwellenleiters ist dann gleich dem effektiven Modenbrechungsindex des ursprünglichen Streifenwellenleiters in Abbildung 14 links mit dem Brechungsindexprofil $N_{eff}(x)$.

3.3 Mach-Zehnder Interferometer

Das integriert optische Mach-Zehnder Interferometer ist dem klassischen Interferometer, wie es von Mach und Zehnder 1888 vorgestellt wurde, nachempfunden. Die Lichtführung wird allerdings nicht durch eine Freistrahloptik sondern mit Hilfe von Streifenwellenleitern, die in ein Substrat integriert sind realisiert. In Abbildung 15 ist Lichtwellenleiterkonfiguration für ein integriert optisches Mach-Zehnder Interferometer skizziert.

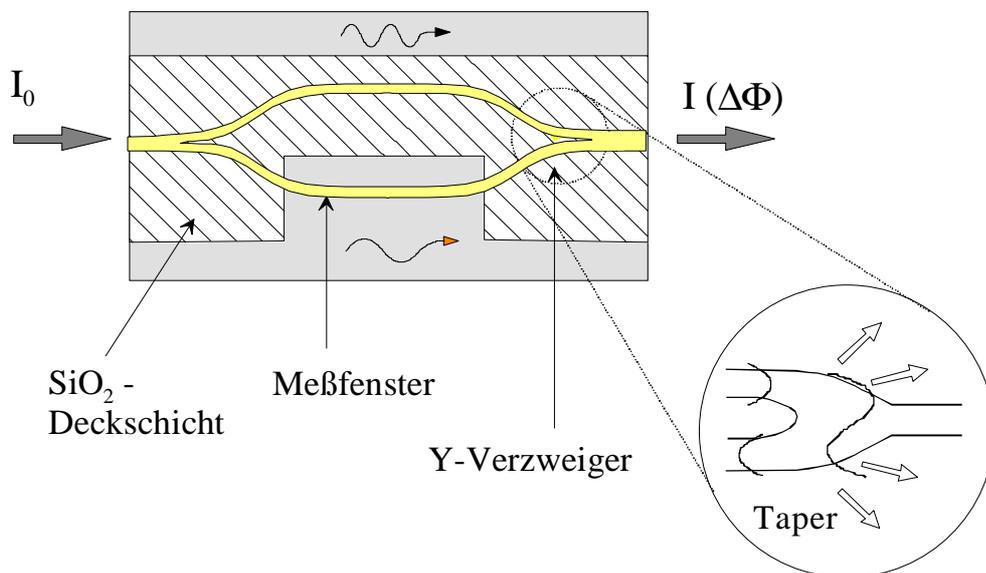


Abbildung 15: Integriert optisches Mach-Zehnder Interferometer mit einer fensterstrukturierten SiO_2 Deckschicht. Die Interferenz findet im zweiten Y-Verzweiger statt. Für den Fall der destruktiven Überlagerung wird im Taperbereich zunächst die erste Mode angeregt. Im monomodigen Ausgangswellenleiter wird die Lichtleistung in das Substrat abgestrahlt.

Die Struktur besteht im Wesentlichen aus zwei entgegengesetzten Y-förmigen Verzweigerelementen. Sie entsprechen den klassischen Strahlteilerelementen aus der Volumenoptik. Um eine optimale Intensitätsverteilung zu erhalten, besteht das Y-Verzweigerelement aus einem zusätzlichen Taperbereich (siehe Abbildung 15) in dem der Wellenleiter zweimodig ausgelegt ist. Dadurch erreicht man eine verbesserte Intensitätsaufteilung bei gleichzeitig reduzierten Strahlungsverlusten. In der Literatur sind eine Reihe unterschiedlicher Taperformen vorgestellt und ausführlich diskutiert [51], [52]. Beim Mach-Zehnder Interferometer wird das Licht durch das erste Y-Verzweigerelement in zwei kohärente Teilstrahlen aufgeteilt und dann in zwei voneinander getrennten Lichtleitern weitergeführt. Die beiden getrennt verlaufenden Lichtleiter bilden den Meß- und Referenzarm des Interferometers. In dem zweiten Verzweigerelement werden die beiden Lichtwege wieder zusammengeführt. Im Gegensatz zum klassischen Interferometer wird beim integrierten optischen Interferometer die zu messende Probe nicht durchstrahlt. Die Änderung der Phasenlage im Meßarm relativ zum Referenzarm erfolgt durch das Evaneszentfeld des geführten Lichtes. Ändert sich der Brechungsindex des Umgebungsmediums, so ändert sich das Evaneszentfeld und damit auch die Modenfeldverteilung und der effektive Brechungsindex im Wellenleiter. Damit nur einer der beiden Interferometerarme durch die zu messende Probe beeinflusst werden kann, wurde das Interferometer mit einer fensterstrukturierten SiO₂ Deckschicht versehen. Durch die Struktur der geöffneten Deckschicht entsteht ein Meßfenster mit einer definierten Länge L . Dadurch ergibt sich die Phasenverschiebung im Meßarm relativ zum SiO₂ bedeckten Referenzarm aus der Differenz der optischen Weglängen. Bei den verwendeten Interferometerbausteinen sind die geometrischen Weglängen von Meß- und Referenzarm gleich, so daß die Phasenverschiebung durch

$$\Delta\Phi = k_0 L (N_{meas} - N_{ref}) \quad \text{Gl. (43)}$$

gegeben ist. Dabei ist $k_0 = 2\pi / \lambda$, L die Meßfensterlänge, N_{meas} und N_{ref} die effektiven Modenbrechungsindizes im Meß- und Referenzarm.

Die unterschiedliche Phasenlage der beiden Interferometerarm wird durch die Interferenz in dem zweiten Y-Verzweigerelement in eine, von $\Delta\Phi$ abhängige, Intensität übersetzt. Um einen Ausdruck für die Intensität am Interferometer abzuleiten wird die Mach-Zehnder Anordnung in drei einzelne Standardelemente zerlegt.

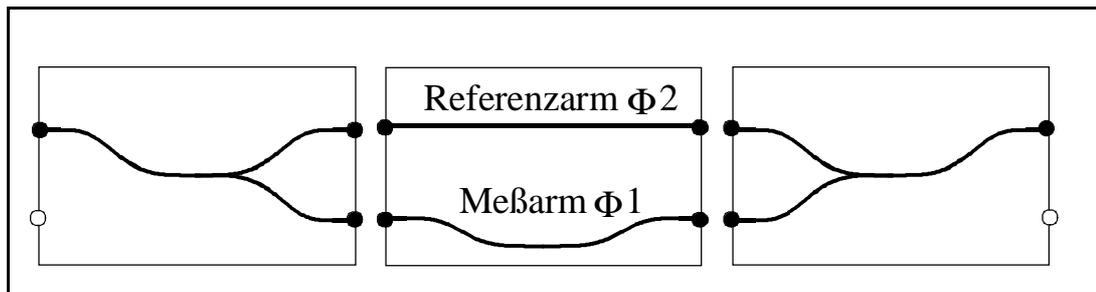


Abbildung 16: Mach-Zehnder Interferometer als Kombination von integriert optischen Standardelementen. Jedes Standardelement wird durch eine Matrix repräsentiert. Die Übertragungsmatrix des Gesamtsystems erhält man durch Multiplikation aus den Standardmatrizen.

Die unterschiedliche Formen von Meß- und Referenzarm in Abbildung 16 symbolisieren die unterschiedlichen optischen Weglängen in den beiden Wellenleitern. Für jedes der drei Standardelemente kann eine Transfermatrix aufgestellt werden. Das erste Verzweigerelement⁵ mit dem Taperbereich ergibt eine identische Lichtintensität in beiden Interferometerarmen. Die Transfermatrix dafür lautet

$$\underline{\underline{M}}_{Y1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Für den Meß- und Referenzarm erhält man

⁵ In der Literatur oft als 3dB Y-Koppler bezeichnet

$$\underline{\underline{M}}_{MR} = \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{i}{2}(\Phi_2 - \Phi_1)\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{-i}{2}(\Phi_2 - \Phi_1)\right) \end{pmatrix}$$

und für das zweite Y-Verzweigerement ist $\underline{\underline{M}}_{Y1} = \underline{\underline{M}}_{Y2}$.

Die Transfermatrix des gesamten Interferometers ergibt sich dann aus der Multiplikation der drei Einzelmatrizen [53]. Für das eingekoppelte linear polarisierte Licht ergibt der Matrixformalismus

$$(01) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{i}{2}\Delta\Phi\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{-i}{2}\Delta\Phi\right) \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \cos\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad \text{Gl. (44)}$$

mit $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$. Setzt man nun noch für $\Delta\Phi$ den Ausdruck aus Gl. (43) ein, so folgt für die Intensität am Interferometerausgang

$$I = \frac{1}{2} \left(1 + \cos(k_0 L (N_{meas} - N_{ref})) \right). \quad \text{Gl. (45)}$$

Die Intensität I am Interferometerausgang hängt von der Länge der Wechselwirkungsstrecke L und der Differenz der beiden effektiven Brechungsindizes im Meß- und Referenzarm N_{meas} und N_{ref} ab. Eine Brechungsindexänderung der zu messenden Probe wird durch die Mach-Zehnder Anordnung der Wellenleiter in eine Intensitätsänderung übersetzt. In Abbildung 17 ist die gemessene Intensität am Interferometerausgang als Folge einer Brechungsindexänderung auf dem Meßarm gezeigt. Die Brechungsindexänderung wurde mit Hilfe zweier unterschiedlich konzentrierten wässrigen Kochsalzlösungen erreicht. Die integriert optische Mach-Zehnder Struktur reagiert besonders sensitiv auf Brechungsindexänderungen im Umgebungsmedium des Wellenleiters. Integriert optische Mach-Zehnder Interferometer wurden bereits mehrfach als Chemo- und Biosensoren eingesetzt [19], [54], [55]. Die Detektion mit Hilfe des Evaneszentfeldes ermöglicht dabei insbesondere oberflächennahe Änderungen sehr empfindlich zu messen.

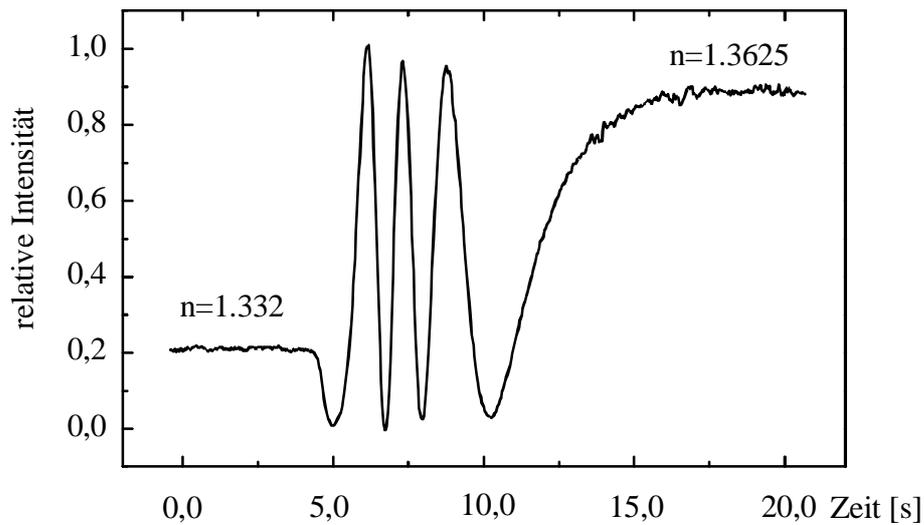


Abbildung 17: Meßsignal am Interferometerausgang aufgrund einer Brechungsindexänderung auf dem Meßarm. Die Brechungsindexänderung wurde mit Hilfe zweier unterschiedlich konzentrierten wäßrigen Kochsalzlösungen erreicht.

Störungen, die weit außerhalb der Oberfläche stattfinden, werden hingegen nicht erfaßt. Das integrierte optische Mach-Zehnder-Interferometer ist daher besonders für die Charakterisierung flüssigkristalliner Transduktionsschichten geeignet. Die flüssigkristalline Transduktionsschicht wird an der modifizierten Oberfläche des Interferometerbausteines orientiert. Die gesamte Orientierung geht dabei allein von der Interferometeroberfläche aus. An der Grenzfläche zur Luft ist der Ordnungsgrad im Flüssigkristall aufgrund der fehlenden Orientierungsschicht reduziert. Durch die geringe Eindringtiefe des Evaneszentfeldes wird sich dieser Effekt aber nicht wesentlich auf das Ergebnis auswirken. Denn folgt man Gl. (37) und nimmt dabei einen Wellenleiter mit $n_F = 1,60$ an, so ist das Evaneszentfeld in Luft bereits in einer Entfernung von $\lambda/8$ auf den e -ten Teil seines Ausgangswertes gesunken. In einer flüssigkristallinen Transduktionsschicht fällt das Evaneszentfeld langsamer ab. In einem Medium mit $n_C = 1,57$ ist das Evaneszentfeld in einer Entfernung von $\lambda/2$ von der Wellenleiteroberfläche auf den e -ten Teil seines Ausgangswertes gesunken.

3.4 Der Gitterkoppler

Ein typischer Gitterkoppler besteht im Wesentlichen aus einem Schichtwellenleiter in den das Koppelgitter eingebracht ist. In Abbildung 18 ist der Strahlverlauf an einen Gitterkoppler schematisch dargestellt.

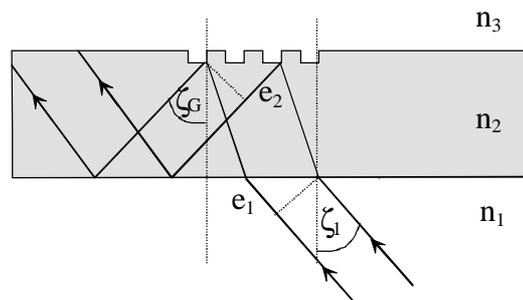


Abbildung 18: Strahlenverlauf an einem Gitterkoppler.

Die Anforderungen an die Positioniergenauigkeiten bei der Lichteinkopplung in einem experimentellen Aufbau sind bei einem Gitterkoppler geringer als bei einer Stirnflächenkopplung. Die periodische Gitterstruktur auf dem optischen Wellenleiter ermöglicht eine effektive Lichteinkopplung. Um Licht von außerhalb in den Wellenleiter zu koppeln, muß eine Phasen Anpassung zwischen eingekoppelter und geführter Welle erreicht werden. Die Bedingung dafür läßt sich aus der Bragg-Bedingung des Gitters ableiten. Dazu betrachtet man ein ebenes Wellenfeld, das unter dem Winkel ζ_1 auf das Gitter mit der Gitterkonstanten Λ fällt und daran gebeugt wird. Infolge der Beugung wird ein Teil des einfallendes Lichts im Wellenleiter unter dem Winkel ζ_G verlaufen. Damit das Licht im Wellenleiter geführt werden kann, müssen wieder die Bedingungen für die Totalreflexion und die konstruktive Interferenz der reflektierten Wellen gleichermaßen erfüllt sein. Die entsprechenden Bedingungen wurden in Kapitel 3.1 hergeleitet. Mit den Bezeichnungen in Abbildung 18 muß also

$$n_1 e_1 - n_2 e_2 = m \lambda, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \text{Gl. (46)}$$

gelten. Die geometrischen Wege e_1 und e_2 lassen sich durch die

Gitterkonstante Λ , den Einfallswinkel ζ_1 und den effektiven Modenbrechungsindex N_{eff} ausdrücken. Damit wird Gl. (46) zu

$$N_{eff} = n_3 \sin \zeta_1 + \frac{m\lambda}{\Lambda} \quad \text{Gl. (47)}$$

In diese Bedingung für den Koppelwinkel ζ_1 geht der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} des Wellenleiters ein. Damit ist der Koppelwinkel vom Brechungsindex des Mediums auf dem Koppelgitter abhängig. Ändert sich der Brechungsindex des Mediums auf dem Koppelgitter, so ändert sich über das Evaneszentfeld auch die Ausbreitungseigenschaft im Wellenleiter, also der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} und damit auch der Koppelwinkel. Dieser Zusammenhang wird besonders bei der Verwendung der Gitterkoppler als Bio- und Chemosensoren ausgenutzt. [17], [18]. Die technische Realisation und die Meßaufbau für einen Gitterkoppler sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

3.5 Analyte Influenced Birefringent Display (AIBD)

Bei einem einheitlich orientiertem nematischen Flüssigkristall ist eine Änderung des Ordnungsparameters immer mit einer Änderung der Doppelbrechung verbunden. Die Wechselwirkung mit einem Analyt reduziert den Ordnungsgrad und damit auch die Doppelbrechung des orientierten Flüssigkristalls. Um eine Änderung der Doppelbrechung bei einem analytinduzierten Phasenübergang zu detektieren, kann man sich die in Abbildung 19 skizzierte Anordnung vorstellen [56]. Das AIBD ist ähnlich einem Polarisationsmikroskop aufgebaut. Die Flüssigkristallschicht ist in einer homogen planaren Orientierung zwischen zwei gekreuzten Linearpolarisatoren angeordnet. Die Vorzugsrichtung der Flüssigkristallschicht ist unter einem Winkel von 45° zu den Polarisatoren orientiert. Das Licht durchläuft den Polarisator P_1 und fällt linear polarisiert auf die doppelbrechende Flüssigkristallschicht.

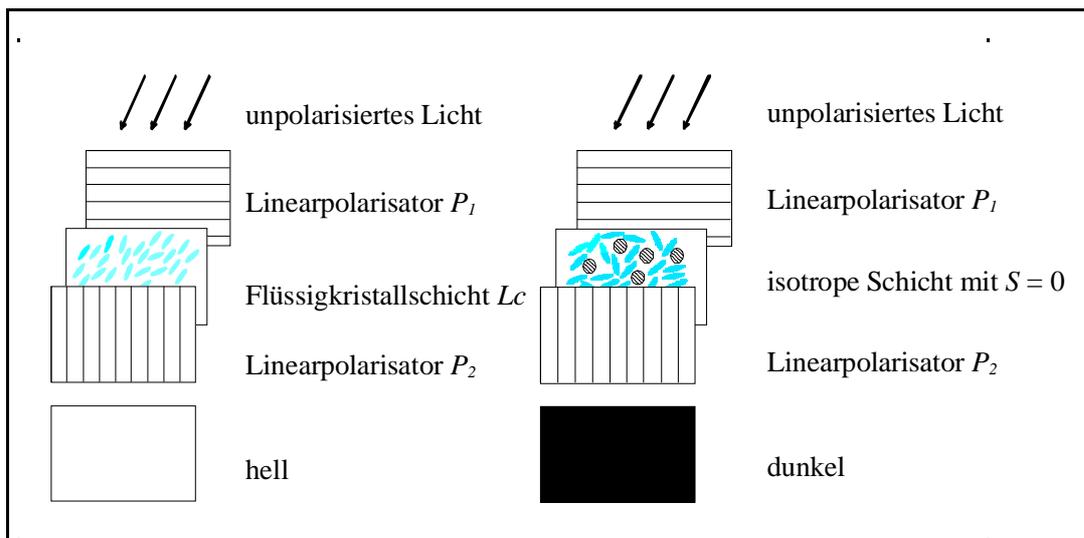


Abbildung 19: Flüssigkristallschicht zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren.

Links: Ohne Analyt wird die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes durch die doppelbrechende Flüssigkristallschicht gedreht. Das Display erscheint hell.

Rechts: Unter Analyteinwirkung und mit analytinduziertem Phasenübergang wird die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle aufgehoben und die Drehwirkung der Flüssigkristallschicht bleibt aus. Das Display erscheint dunkel.

Aufgrund der Doppelbrechung und der Orientierung der Flüssigkristallschicht wird die Polarisationssebene des Lichtes gedreht. Um hinter dem zweiten Polarisator P_2 die maximale Intensität zu erhalten, muß die Flüssigkristallschicht die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes um 90° in die Durchlaßrichtung von P_2 drehen. Dabei ist die Drehung der Polarisationssebene von der Doppelbrechung und der Dicke der Flüssigkristallschicht abhängig. Für den Fall eines analytinduzierten Phasenübergangs wird die flüssigkristalline Schicht isotrop. Die Polarisationssebene des Lichtes wird nun nicht in die Durchlaßrichtung des zweiten Polarisators P_2 gedreht. Das Display ist dunkel.

3.5.1 Berechnung der transmittierten Lichtintensität

Der Eingangspolarisator sorgt dafür, daß linear polarisiertes Licht auf die Flüssigkristallzelle Lc fällt. Betrachtet man den Eingangspolarisator P_1 und die Lichtquelle als eine Einheit, so kann das Polarisationsdisplay mit Hilfe der Jones-Matrizen [57] beschrieben werden. Für das transmittierte elektrische Feld erhält man

$$\vec{E}_t = P_2 Lc P_1 \vec{E}_i, \quad \text{Gl. (48)}$$

wobei die Vektoren \vec{E}_t und \vec{E}_i das transmittierte und das eingestrahlte E-Feld beschreiben. Die Matrizen P_1 , Lc und P_2 stehen für den Eingangspolarisator, die Flüssigkristallschicht und den Ausgangspolarisator. Der Eingangspolarisator P_1 läßt nur linear polarisiertes Licht unter 45° auf die Flüssigkristallschicht fallen. Die Kombination aus Lichtquelle und Eingangspolarisator kann deshalb durch den normierten Eingangsvektor ersetzt werden. Für das Gesamtsystem erhält man

$$\begin{pmatrix} E_{t,x} \\ E_{t,y} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} P_2 Lc \begin{pmatrix} E_i \\ E_i \end{pmatrix}. \quad \text{Gl. (49)}$$

Die doppelbrechende Flüssigkristallschicht wird durch die Matrix

$$Lc = \exp(-i \varphi_1) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(-i \Delta \varphi) \end{pmatrix} \quad \text{Gl. (50)}$$

$$\text{mit } \varphi_1 = \frac{2 \pi}{\lambda} d n_{\parallel} \quad \text{und} \quad \Delta \varphi = \frac{2 \pi}{\lambda} d (n_{\parallel} - n_{\perp})$$

beschrieben [58]. Dabei ist λ die Wellenlänge des verwendeten Lichts, d die Dicke und $\Delta \varphi$ die Phasenverschiebung der doppelbrechenden Flüssigkristallschicht. Dabei wurde allerdings der sogenannte "Pretilt" der Flüssigkristallschicht für n_{\parallel} vernachlässigt. Die Durchlaßrichtung des zweiten Polarisator P_2 ist in einem Winkel von 45° zur orientierten Flüssigkristallschicht ausgerichtet. Für P_2 erhält man die Jones Matrix

$$P_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad \text{Gl. (51)}$$

Für die Intensität des transmittierten Lichts I_t folgt dann

$$I_t = I_i \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right). \quad \text{Gl. (52)}$$

Damit die transmittierte Intensität I_t ohne Analyteinwirkung ein Maximum hat, muß die Flüssigkristallschicht die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes um 90° drehen. Die optimale Schichtdicke errechnet man aus der Bedingung

$$\sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) = 1.$$

Daraus folgt dann

$$d_{OPT} = \frac{(2m+1)\lambda}{6(k_l\alpha_l - k_t\alpha_t)\rho S}, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{Gl. (53)}$$

Dabei ist ρ die Dichte des Systems, λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und $k_l, k_t, \alpha_l, \alpha_t$ die Materialkonstanten aus Gl. (2). Im Falle eines Phasenüberganges wird $n_{\parallel} = n_{\perp} = n_{ISO}$ und damit Lc zu einem vielfachen der Identitätsmatrix. Für die Transfermatrix erhält man

$$\begin{pmatrix} E_{t,x} \\ E_{t,y} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda} d n_{iso}\right) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \\ E_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad \text{Gl. (54)}$$

Bei einem Phasenübergang wird die transmittierte Intensität $I_t = 0$.

4 Meßaufbauten und eingesetzte Materialien

In den Kapiteln 4.1 bis 4.3 sind die verwendeten optischen Transducer und die jeweiligen Meßaufbauten vorgestellt. In Kapitel 4.4 sind die eingesetzten Transduktionsschichten und die Präparation der Transducer zusammengefaßt. Insbesondere werden die eingesetzten Flüssigkristalle und die Methoden zur homogen, planaren und homöotropen Orientierung auf den Transduceroberflächen beschrieben.

4.1 Mach-Zehnder Interferometer

4.1.1 Mach-Zehnder Interferometerbausteine in Glas

Die Interferometerbausteine wurden von JDS Uniphase Photonics GmbH & Co KG (Waghäusel, Deutschland) hergestellt. Die integrierten optischen Wellenleiter entstanden durch einen Ionenaustauschprozeß in Glas [59], [60]. Als Substratmaterial wurde das Brechungsindexgradientenglas BGG36 gewählt. Dieses Spezialglas eignet sich besonders für einen Ionenaustausch mit Ag^+ Ionen. Es hat einen Brechungsindex von $n_D = 1,6$ und ist darüber hinaus säurestabil. In dem Ionenaustauschprozeß werden die Na^+ Ionen des Glassubstrats durch Ag^+ Ionen aus einer Silbersalzschnmelze ausgetauscht (siehe Abbildung 20). Durch den Einbau der Ag^+ Ionen entsteht gegenüber der Glasmatrix ein erhöhter Brechungsindex, dessen Wert von der Ag^+ Konzentration in der Schmelze, der Austauschdauer und vom Substratmaterial selbst abhängig ist. Der integrierte optische Wellenleiter entsteht also durch die lokale Erhöhung des Brechungsindex im Substratmaterial. Um die Interferometerstruktur in das Glassubstrat zu übertragen, wurde eine entsprechende Titanmaske auf einen Glaswafer mit 2 Zoll Durchmesser aufgebracht. Die Maskenöffnungsbreite für die Streifenwellenleiter betrug $1,5 \mu\text{m}$. Der Ionenaustausch wurde mit einer 10 % Ag^+ Schmelze bei

316°C durchgeführt. Nach dem Ionenaustausch wurden die Glaswafer nochmals für 90 Minuten bei 316°C außerhalb der Schmelze getempert. Dadurch entstand ein Streifenwellenleiter mit einem maximalen Brechungsindexänderung von $\Delta n = 0,075$.

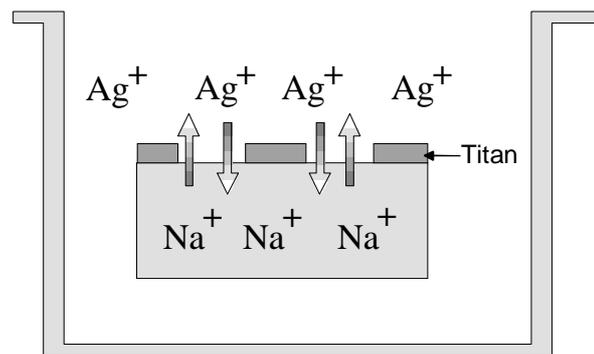


Abbildung 20: Herstellung integriert optischer Wellenleiter durch Ionenaustausch in einem Glassubstrat. Der Austausch der Na^+ Ionen aus dem Glas durch Ag^+ aus der Schmelze führt in den Diffusionszonen zu einer lokalen Brechungsindexerhöhung. Die Strukturierung wird durch eine Titanmaske erreicht.

Die Streifenwellenleiter verlaufen an der Substratoberfläche und führen bei einer Arbeitswellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$ nur die Grundmode. Damit eine Kopplung zwischen Meß- und Referenzarm ausgeschlossen ist, verlaufen die beiden Interferometerarme in einem Abstand von $250 \mu\text{m}$ nebeneinander. Nach dem Ionenaustausch und dem Tempersschritt wurde die SiO_2 Deckschicht im PICVD⁶ Verfahren aufgebracht. Mit Hilfe einer weiteren Maske wurde die Deckschicht oberhalb des Meßarmes dann auf einer Länge von 15 mm geöffnet. Abschließend mußten die Interferometerbausteine aus dem Glaswafer gesägt und die Stirnfächen poliert werden. Der Interferometerbaustein, wie er in Abbildung 15 skizziert ist, hat einen Länge von 35 mm und eine Breite von 5 mm.

⁶ Plasma Impulsed Chemical Vapour Deposition

4.1.2 Mach-Zehnder Interferometer in SOI Technologie

Die Lichtführung in einem integriert optischen Mach-Zehnder Interferometer wurde in Kapitel 4.1.1 vorgestellt. Damit das Licht in einem Substratmaterial geführt werden kann, muß der Brechungsindex des integriert optischen Wellenleiters größer als der Brechungsindex des umgebenden Substratmaterials sein. Bei der SOI⁷ Technologie wird eine hochbrechende SiON Schicht auf eine SiO₂ Schicht aufgedampft und anschließend lithografisch strukturiert. Als Substratmaterial diente eine 2,3 µm dicke SiO₂ Schicht auf einem Siliziumträger. Durch die SiO₂ Schicht wird zum einen das lichtabsorbierende Silizium von der wellenleitenden Schicht isoliert und zum anderen wird dadurch eine niedrigbrechende Schicht eingebracht. Die Interferometerbausteine wurden vom Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (IMS2) in Dresden in einen CVD⁸ Prozeß hergestellt [61]. Der Schichtaufbau mit den Rippenstrukturwellenleitern ist in Abbildung 21 skizziert.

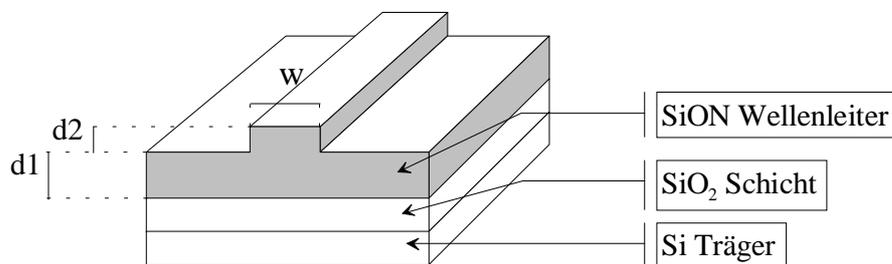


Abbildung 21: Querschnitt des sogenannten SOI Rippenwellenleiters. Durch die Rippenstruktur wird das Modenfeld begrenzt. Die SiO₂-Schicht verhindert die Abstrahlung der geführten Lichtwelle in das Siliziumsubstrat.

Der Brechungsindex der Wellenleiter hängt von der Zusammensetzung der SiO_xN_y-Schicht ab. Mit den gängigen CVD-Herstellungsverfahren

⁷ Silica On Insulator

⁸ Chemical Vapour Deposition

können Brechungsindizes von $n = 1,45$ für $i = 2$ und $j = 0$ bis hin zu $n = 2,0$ für reines Si_3N_4 eingestellt werden [62]. Die verwendeten Interferometerbausteine wurden vom IMS2 mit $n_D = 1,5$ spezifiziert. Bei einer Arbeitswellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ wird in der Wellenleiterstruktur nur die Grundmode geführt. Die Abmessungen und Brechungsindizes des Rippenwellenleiters sind in Tabelle 1 aufgelistet.

d1	d2	w	n SiO_2	n SiO_iN_j
1,2 μm	0,3 μm	2,4 μm	1,45	1,50

Tabelle 1: Parameter für den SOI Rippenwellenleiter.

Auf die Rippenwellenleiter wurde eine 1,6 μm dicke, fensterstrukturierte SiO_2 Deckschicht aufgebracht und damit das Meßfenster auf einer Länge von 8 mm geöffnet. Die Ein- und Auskopplung des Laserlichtes in die Interferometerstruktur erfolgte über stirnseitig angekoppelte Standardglasfasern mit 8 μm Kerndurchmesser. An den beiden Enden der Interferometerstruktur wurde durch anisotropes Ätzen entlang der 1, 0, 0 Kristallrichtung eine V-förmige Grube in den Siliziumträger eingebracht. Durch die Führung in der V-Grube kann die Glasfaser exakt an den Eingangs- und Ausgangswellenleitern des Interferometers justiert und mit einem unter UV-Licht aushärtenden Acrylatkleber fixiert werden.

4.1.3 Experimenteller Aufbau

Die Transducer wurden mit den zu charakterisierenden Polymer- und Flüssigkristallschichten beaufschlagt und dem Analytgasstrom ausgesetzt. Dazu mußten für die Mach-Zehnder Interferometer und die Gitterkoppler entsprechende Meßzellen aus Teflon und Messing angefertigt werden. Der Meßplatz für die diffusionsausgetauschten Mach-Zehnder Interferometer wurde in einer Freistrahlanordnung aufgebaut. Um Einflüsse durch Erschütterungen und Staubpartikel zu vermeiden, waren die einzelnen Komponenten auf einem schwingungsgedämpften Tisch in

einem Reinraum der Klasse $K 10000$ aufgebaut. Der Meßplatz ist in Abbildung 22 skizziert.

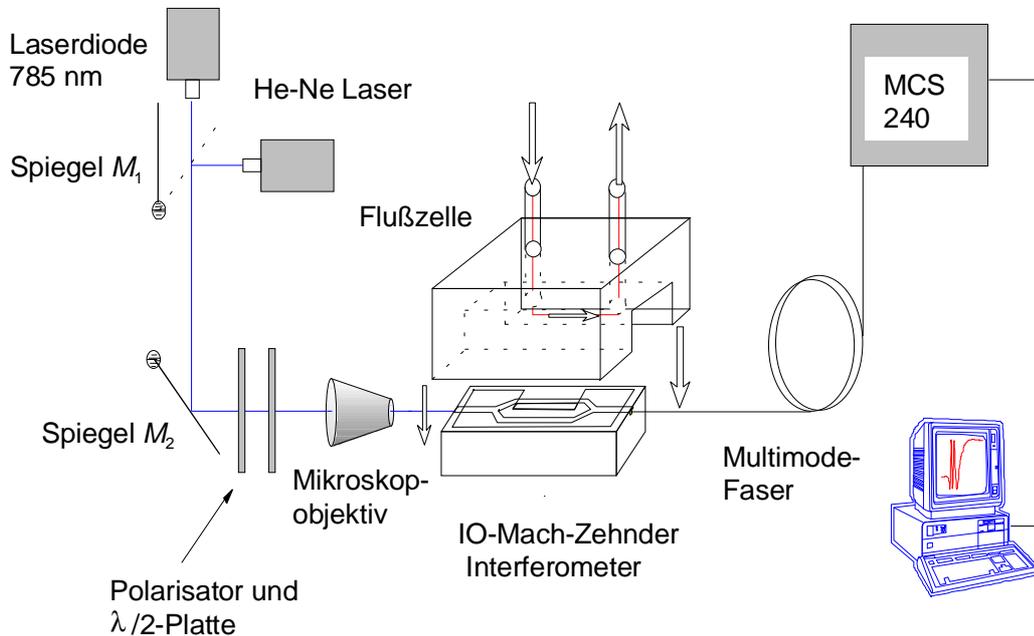


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Freistrahlmessplatzes mit zwei Lichtquellen für die Messungen mit integriert optischen Mach-Zehnder Interferometern.

Als Lichtquelle diente eine Laserdiode mit Kollimatoroptik (KD 790P8 von GFO-Optoelektronik). Die Laserdiode bietet eine hohe Wellenlängenstabilität und emittiert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$ nur die TEM_{00} Mode, wodurch eine hohe Koppel-effizienz bei der Lichteinkopplung in den Wellenleiter gewährleistet war. Um eine möglichst präzise Einkopplung bei minimalem Streulicht zu erhalten, mußte das Laserlicht mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs (10x40 von Zeiss) auf den Interferometereingang fokussiert werden. Dazu wurden das Mikroskopobjektiv und der Interferometerbaustein mit aufgesetzter Meßzelle auf einem Dreiaachsenpositioniertisch (Photon Control) montiert. Ein Linearpolarisator vor dem Mikroskopobjektiv sorgte für TE-polarisiertes Licht. Mit Hilfe der Viertelwellenplatte konnte die Polarisations-ebene des teilweise linear polarisierten Laserdiodenlichtes in die TE-Durchlaßrichtung des Linearpolarisators gedreht werden. Dadurch war

die Intensität unabhängig von der Einbaulage der Laserdiode. Am Interferometerausgang wird das Meßlicht mit Hilfe einer Glasfaser auf den Eingangsspalt eines Diodenzeilenspektrometers vom Typ MCS 240 der Firma ZEISS abgebildet. Zur Spektrometeransteuerung und Meßwertaufnahme wurde das Programm *MEASURE* und ein Personalcomputer mit einer 12 Bit A/D Wandlerkarte verwendet.

Meßaufbau für die fasergekoppelten Mach-Zehnder Interferometer

Der Meßaufbau für die fasergekoppelten Interferometerbausteine entspricht im Wesentlichen dem Freistahlaufbau in Abbildung 22. Als Lichtquelle diente hier ein He-Ne Laser ($\lambda = 632,8$ nm). Die Glasfaser am Interferometereingang wurde in einem speziellen Faserhalter (Spindler & Hoyer) auf einem Dreiachsenpositioniertisch montiert und im Fokus des Mikroskopobjektives fixiert. Die Intensität am Interferometerausgang wurde direkt mit der dort angekoppelten Glasfaser zum Diodenzeilenspektrometer übertragen.

4.2 Integriert optische Gitterkoppler

Der Gitterkopplerbaustein besteht aus einem dünnen, hochbrechenden, gitterstrukturierten Ta₂O₅-Film, der auf einem Glassubstrat aufgebracht ist. Der Ta₂O₅-Film mit einer Dicke von 157 nm und einen Brechungsindex von $n_D = 2,22$ dient als Schichtwellenleiter. Das integrierte Koppelgitter hat eine Länge von 1 mm und eine Gitterperiode von $\Lambda = 0,75$ μm . Die Gitterkopplerbausteine wurden von Artificial Sensing Instruments in Zürich hergestellt. Den apparativen Aufbau stellte das Fraunhofer Institut für Meßtechnik in Freiburg zur Verfügung gestellt. Der Gitterkoppler wurde mit TE-polarisiertem Licht in Reflexion betrieben. Damit kann auf eine aufwendige Winkelpositionierung verzichtet werden. Der Aufbau ist in Abbildung 23 skizziert. Als Lichtquelle diente ein He-Ne Laser ($\lambda = 628,5$ nm). Das Licht wird konfokal auf das Koppelgitter abgebildet. Aus dem einfallenden

Winkelspektrum wird dann, entsprechend der Koppelbedingung in Gl. (43), der entsprechende Koppelwinkel selektiert und das Licht im Wellenleiter geführt.

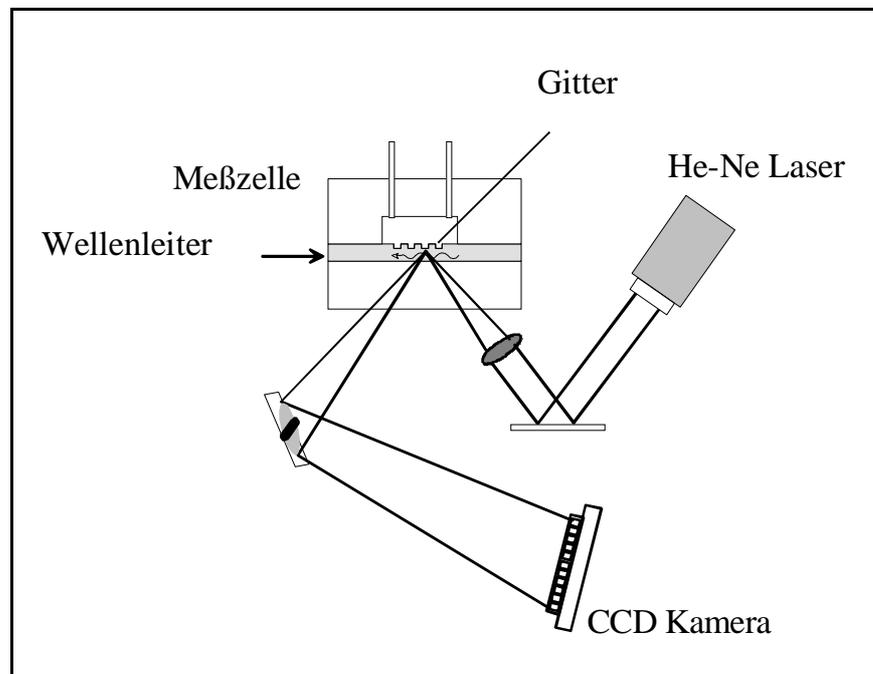


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau für die Messungen mit dem Gitterkoppler. Der Gitterkoppler wird in Reflexion betrieben. Bei konfokaler Beleuchtung wird das, unter dem Koppelwinkel einfallende Licht, im Wellenleiter geführt. Dies führt in Reflexion zu einer dunklen Linie im Winkelspektrum. Der Gitterreflex wird über eine Spiegeloptik auf eine CCD-Kamera abgebildet und dort detektiert.

Dem eingekoppelten Licht entspricht im reflektierten Strahl eine dunkle Linie. Bei der Reflexionsanordnung wird das vom Gitter reflektierte Licht über einen Spiegel auf eine CCD-Kamera abgebildet und dort detektiert. Der Aufbau war in ein mit regelbaren Heizmatten thermostatisiertes Gehäuse integriert. Das Signal der Kamera wurde in ein 12 Bit Signal übersetzt und mit Hilfe eines Personalcomputers ausgelesen. In Abbildung 24 ist die Intensitätsverteilung des reflektierten Lichts dargestellt.

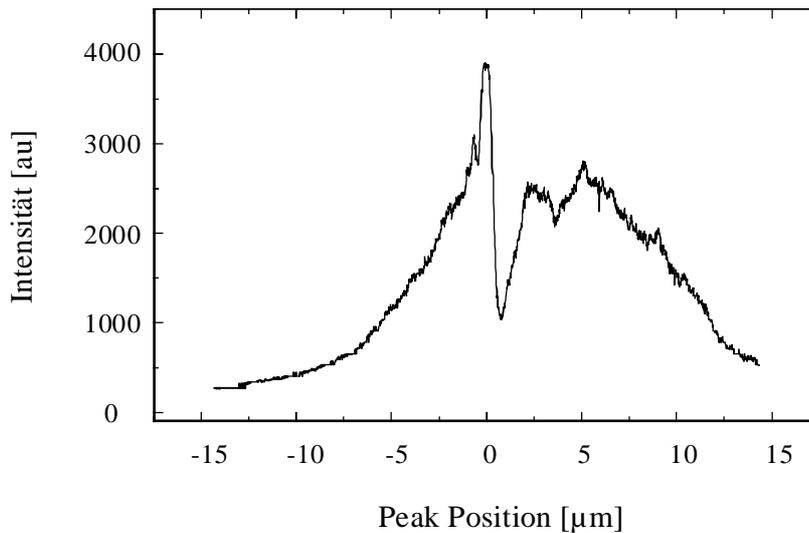


Abbildung 24: Intensitätsverteilung des reflektierten Lichts am Gitterkoppler. Das Minimum entspricht dem Winkel, unter dem das eingestrahlte Licht über das Gitter in den Wellenleiter gekoppelt und geführt wurde. Das Minimum verschiebt sich in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Superstrats auf dem Gitter. Die Lage des Minimums wurde mit Hilfe der Schwerpunktmethode bestimmt.

Man erkennt deutlich das scharfe Minimum, das dem eingekoppelten Licht entspricht. Ändert sich der Koppelwinkel aufgrund eines variierenden Brechungsindex auf dem Gitter, so wird aus dem einfallenden Winkelspektrum ein anderer Koppelwinkel selektiert und das Reflexionsminimum verschiebt sich entlang der Abszisse. Die jeweilige Lage des Minimums wird mit Hilfe der sogenannten Schwerpunktmethode [63] bestimmt. Daraus läßt sich dann wieder mit Hilfe der Koppelbedingung und den Gitterparametern die Änderung des effektiven Brechungsindex ΔN_{eff} bestimmen.

4.3 Analyte Influenced Birefringent Display

Das Funktionsprinzip des AIBD⁹ wurde bereits in Kapitel 3.5 erläutert. Hier soll die technische Realisierung (Abbildung 25) und die Beschichtung der Glasträger mit dem Flüssigkristall beschrieben werden.

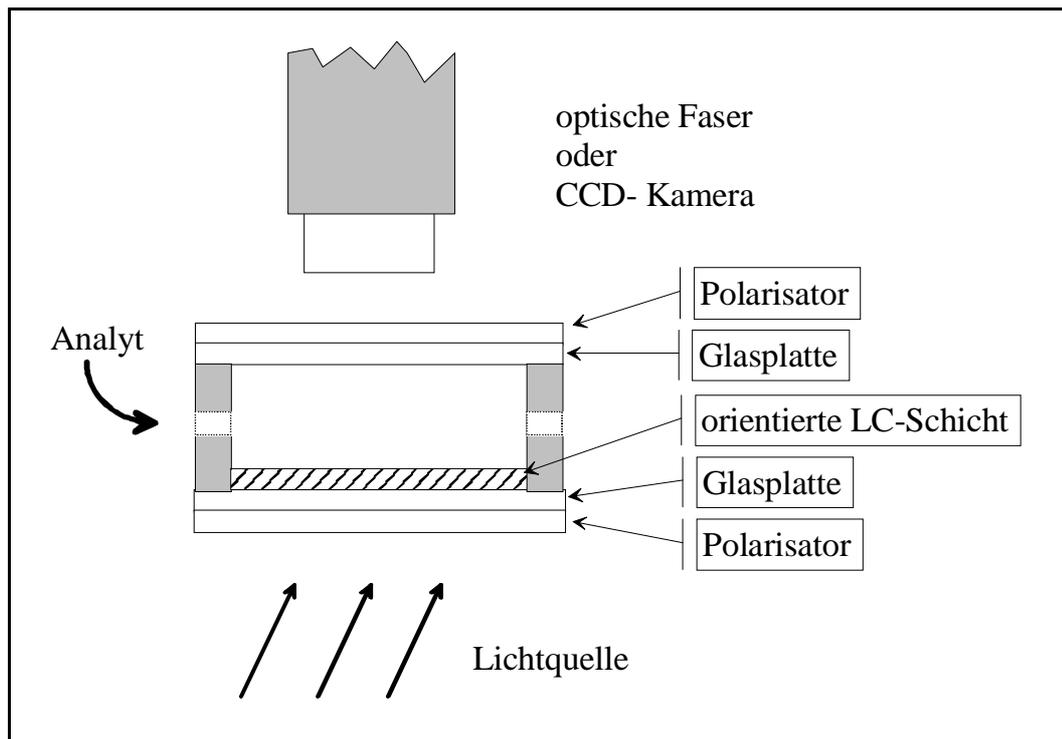


Abbildung 25: Meßanordnung für eine flüssigkristalline Sensorschicht zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren.

Das AIBD besteht aus einer flüssigkristallinen Sensorschicht zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren. Die Flüssigkristallschicht wurde in einer homogenen planaren Orientierung auf einer kreisrunden Glasplatte mit einem Durchmesser von 3 cm aufgebracht und dann so eingebaut, daß die Hauptrichtung der Flüssigkristallschicht einen Winkel von 45° zu den Polarisatoren bildet. Eine zweite kreisrunde, unbeschichtete Glasplatte wird von der Gegenseite auf die Meßzelle montiert. Die Glasplatten dienen zum einem als Träger für die Flüssigkristallschicht, zum anderen

⁹ Analyte Influenced Birefringent Display

sind sie ein Schutz für die Polarisatoren, die sonst direkt dem Analyten in der Meßkammer ausgesetzt wären. Die Abdichtung zwischen der Meßzelle und den Glasplatten konnte mit konventionellen O-Ringen aus Gummi erreicht werden. Für die Aufnahmen mit der CCD-Kamera (Hitachi Ltd, Japan) wurde das AIBD von einer Seite mit einer handelsüblichen Halogenlampe beleuchtet und die Kamerabilder auf einen Personalcomputer übertragen. Eine Auswahl der Bilder, die während einem Phasenübergang des Flüssigkristalls aufgenommen wurden, ist in Abbildung 76 gezeigt. Für die Transmissionsmessungen wurde die Meßzelle mit einer Laserdiode (KD 640P4 von GFO-Optoelektronik, Deutschland) beleuchtet und die transmittierte Intensität mit Hilfe eines Lichtleiters auf den Eingangsspalt eines Diodenzeilenspektrometers (Zeiss MCS 240) abgebildet. Die Laserdiode wurde unterhalb des Schwellstroms betrieben und diente als eine Superlumineszenzdiode mit einem Intensitätsmaximum bei 642 nm. Zur Spektrometeransteuerung und Meßwertaufnahme wurde das Programm *MEASURE* und ein Personalcomputer mit einer 12 Bit A/D Wandlerkarte verwendet.

4.4 Flüssigkristalle

Bei allen Messungen mit einer flüssigkristallinen Transduktionsschicht kamen niedermolekulare, nematische Flüssigkristalle zum Einsatz. Bei der Auswahl der Flüssigkristalle ist darauf zu achten, daß die Bedingung für die Lichtführung im Wellenleiter eingehalten wird. Nicht alle Flüssigkristalle haben einen Brechungsindex n_{\perp} oder n_{\parallel} , der unterhalb dem des Wellenleiters liegt. Darüber hinaus ist zu beachten, daß der Brechungsindex unter Analyteinfluß eine, über einen weiten Bereich, variierende Größe ist. Durch die Verwendung von Mischungen flüssigkristalliner Einzelsubstanzen konnten die Brechungsindizes und auch der Klärpunkt variiert werden. Die chemische Struktur der untersuchten Flüssigkristallmischungen sind in Abbildung 26 und

Abbildung 27 dargestellt. Das fluorsubstituierte CCP¹⁰ System aus Abbildung 26 lag als eine Mischung aus 0,5396 g CCP-3OCF₃.F und 0,5031 g CCP-5OCF₃.F vor.

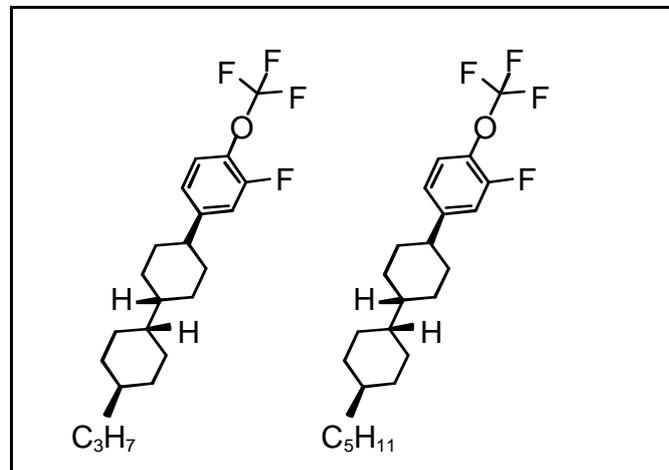


Abbildung 26: Einzelsubstanzen CCP-3OCF₃.F (links) und CCP-5OCF₃.F (rechts) der CCP Mischung.

Die PYP¹¹ Flüssigkristallmischung aus Abbildung 27 hat gegenüber der CCP Flüssigkristallmischung eine höhere Doppelbrechung und einen niedrigeren Klärpunkt.

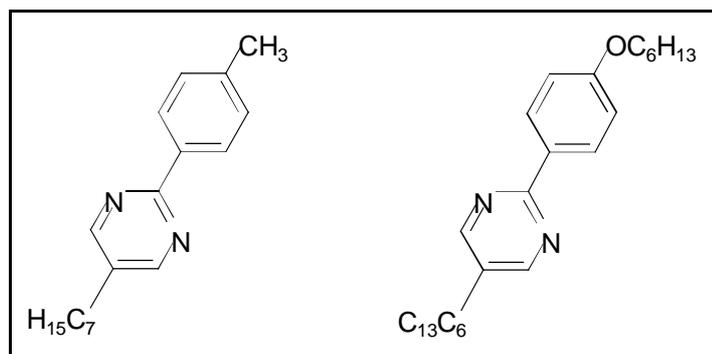


Abbildung 27: Einzelsubstanzen PYP-701 (links) und PYP-606 (rechts) der PYP Mischung.

¹⁰ CCP steht für die Abfolge Cyclohexan - Cyclohexan - Phenyl im Kern des Flüssigkristalls

¹¹ PYP steht für die Pyrimidin - Phenylmolekül-abfolge im Kern des Flüssigkristalls.

Alle Flüssigkristalle wurden von der Fa. Merck KG aA in Darmstadt zur Verfügung gestellt. Die Struktur der Flüssigkristalle läßt sich aus der Nomenklatur erkennen. Auf die spezielle Kodierung soll hier aber nicht eingegangen werden. Die Grundstruktur der PYP Mischung bildet ein Pyrimidin - Phenyl basierter Flüssigkristallkern. Die Mischung bestand aus 0,9986 g PYP-701 und 1,003 g PYP-606. In Tabelle 2 sind die Brechungsindizes und die Klärpunkte für die beiden Flüssigkristallmischungen PYP und CCP aufgeführt.

LC-Typ	n_{\perp}	n_{\parallel}	T_c
CCP	1,5240	1,4570	88,3° C
PYP	1,6818	1,5057	44,6° C

Tabelle 2: Brechungsindizes und Klärpunkt der verwendeten Flüssigkristallmischungen (Quelle: Merck KG aA, Darmstadt).

Das Pyrimidinsystem wurde bei allen Messungen in einer homogen planaren Orientierung aufgebracht. Das fluorierte System wurde sowohl in homogen planarer Orientierung als auch in homöotroper Orientierung eingesetzt.

4.4.1 Homöotrope Orientierung

Bei einer homöotropen Orientierung stehen die Moleküllängsachsen im Flüssigkristall senkrecht zur orientierenden Oberfläche. Eine homöotrope Orientierung wurde durch die Modifikation der Interferometeroberfläche mit langkettigen Silanen erreicht. Bei der verwendeten Substanz (ZLI-331, Merck KG aA) handelt es sich um ein Triethoxysilan mit einem flüssigkristallinen Rest, der über das Silan an die SiO₂- bzw. SiON-Oberfläche gebunden wird. Die Moleküle des CCP-Flüssigkristalls orientieren an den kovalent gebundenen Flüssigkristallmolekülen. Bei der Silankonzentration ist darauf zu achten, daß die Interferometeroberfläche nicht zu dicht mit dem Silan belegt wird, da sich sonst keine homöotrope Orientierung ausbildet [26].

Silanisierungsprotokoll zur homöotropen Orientierung

- Spülen mit Aceton
- Spülen mit Wasser (bidestilliert)
- 30 min. in einer Lösung aus 7 ml H_2SO_4 konz. und 3 ml H_2O_2
- Spülen mit Wasser (bidestilliert) und trocknen im N_2 Strom
- Aufschleudern einer 0,2 % ZLI-3334 Lösung in Ethanol (10 s bei 4000 Umin^{-1})
- 5 min. unter Wasserdampf
- 10 min. bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen

Um die Silanisierung zu protokollieren, wurde ein Siliziumwafer mit einer oxidierten Oberfläche ellipsometrisch vermessen und mitprozessiert. Der Vergleich mit einer weiteren Messung nach der Silanisierung ergab eine Änderung der Schichtdicke von 2 nm [64]. Dies entspricht einer Monolage des eingesetzten Silans.

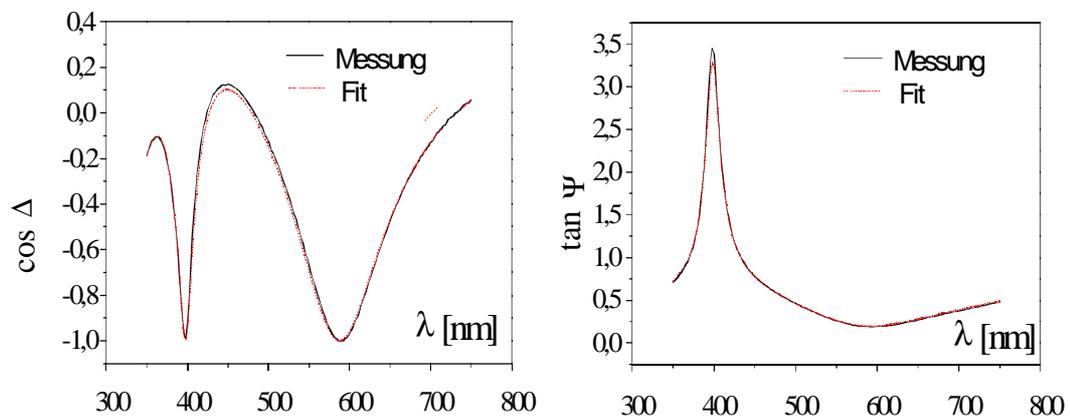


Abbildung 28: Kontrolle der Silanisierung mit spektraler Ellipsometrie. Die Interpretation der Daten ergibt eine Zunahme der Schichtdicke von 2 nm nach der Silanisierung mit dem Orientierungsmolekül.

Auftragen der CCP-Flüssigkristallmischung

Es wurden zwei Verfahren eingesetzt:

- a) Der Interferometerbaustein und ein Deckglas werden mit ZLI-3334 belegt. Dann wird 1 μl der CCP Mischung auf den Interferometerbaustein aufpipettiert und anschließend das silanisierte Deckgläschen aufgesetzt. Durch die fensterstrukturierte SiO_2 -Deckschicht entsteht auf dem Meßarm eine einfache Flüssigkristallzelle mit einer Tiefe von 1,6 μm . Der CCP-Flüssigkristall folgt der homöotropen Orientierung des Silans auf der Interferometeroberfläche und dem Deckglas. Nach zwei Stunden wurde das Deckglas mit einer seitlichen Drehbewegung von dem Interferometerbaustein abgenommen. Die Orientierung des CCP bleibt dabei erhalten

- a) Es hat sich gezeigt, daß eine homöotrope Orientierung auch ohne die zusätzliche Orientierungsfläche des Deckgläschens erreicht werden kann. Der CCP-Flüssigkristall wurde auf den silanisierten Interferometerbaustein aufpipettiert und mit einer Lackschleuder 20 Sekunden lang bei 2000 Umin^{-1} rotiert. Der beschichtete Interferometerbaustein wurde in einem Ofen bei 110° C 30 Minuten lang aufgeheizt und danach zwei Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Orientierung stellt sich während der Abkühlung aus der isotropen Phase ein.

4.4.2 Homogene Orientierung

Eine 3%ige Lösung des Polyimids (AM 4276, Du Pont, Kanada) in Cyclopentanol wurde mit einer Lackschleuder bei 4000 Umin^{-1} und einer Rotationsdauer von 20 Sekunden auf die gereinigte Interferometeroberfläche aufbracht und anschließend bei 120° C unter Vakuum ausgehärtet. Die Schichtdickenmessung mit einem Oberflächenprofilgeber (Alphastep) ergab eine Dicke von 80 nm. Um eine homogen planare

Orientierung der CCP- und PYP-Flüssigkristalle zu erhalten, mußte die Polyimidschicht entlang der gewünschten Vorzugsrichtung gerieben werden. Dazu wurden die Interferometerbausteine unter dem Druck eines 100 g Massestückes mit der polyimidbeschichteten Seite 10 mal über einen 10 cm langen Samtstreifen gezogen. Auf die so vorbereitete Transduceroberfläche konnte die flüssigkristalline Schicht mit der Lack-schleuder bei 2000 Umin^{-1} und einer Rotationsdauer von 20 Sekunden aufgetragen werden. Aufgrund der transparenten Polyimidschicht und dem Glassubstrat der Transducer ließ sich die Orientierung unter dem Polarisationsmikroskop kontrollieren.

4.5 Polymerschichten

Es wurden zwei unterschiedliche Polymere vermessen. Für die unpolaren Analyte kam das kommerziell erhältliche Polydimethylsiloxan SE 30 (Flucka, Deutschland) zum Einsatz. SE30 ist als stationäre Phase für die Gaschromatographie bekannt und ist bereits mehrfach in anderen Meßsystemen als sensitive Transduktionsschicht zur Detektion von leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln eingesetzt worden [65]. Um einen dünnen Polymerfilm auf der Transduceroberfläche zu erzeugen, überschichtet man die Interferometer- und Gitterkopplerbausteine mit einer 10%igen Lösung von SE30 in Toluol und rotiert anschließend die überschichteten Transducerbausteine 20 Sekunden lang mit 4000 Umin^{-1} auf einer Lackschleuder. Zum Nachweis von 1-Hexanol ist das unpolare SE30 nur sehr eingeschränkt tauglich. Deshalb wurde für die Messungen mit 1-Hexanol das an den Seitengruppen modifizierte Polysiloxan Dichlor-(carbomethoxyethyl)-methylsiloxan oder kurz DCS75 eingesetzt. Bei DCS75 handelt es sich um ein Copolymer das in der Arbeitsgruppe von Prof. Gauglitz hergestellt wurde und kommerziell nicht verfügbar ist. Die Synthese von DCS75 und dessen Charakterisierung für den Einsatz in der Sensorik leichtflüchtiger organischer Lösungsmittel ist in [66] ausführlich dargestellt. Die Modifikation mit polaren Seitengruppen führt zu einer Sensitivitätssteigerung gegenüber polaren Analyten. Für die

Beschichtung der Interferometer- und Gitterkoppleroberflächen lag das modifizierte Siloxan DCS75 in einer 5 %igen Lösung in Tetrahydrofuran vor. Damit wurde bei einer Rotationsdauer von 20 Sekunden bei 4000 Umin^{-1} ein gleichmäßiger und klarer Polymerfilm auf den Transduceroberflächen erzeugt.

4.6 Eingesetzte Analyte

Als Vertreter für leichtflüchtige organische Lösungsmittel wurden Tetrachlorethylen (TCE) und die Benzolderivate m-Xylol, p-Xylol und Toluol gewählt. Die Analyte wurden in spezielle, thermostatisierte Verdampferföhrchen eingefüllt. Durch das Verdampfersystem wird synthetische Luft als Trägergas geleitet. Die Analytkonzentration in der Meßzelle wurde durch Mischen des Analytstroms mit synthetischer Luft eingestellt. Die Durchflußraten im Trägergas- und Analytgasstrom wurden mit Hilfe von Durchflußreglern und einer Steuereinheit (alle von MKS, Deutschland) eingestellt.

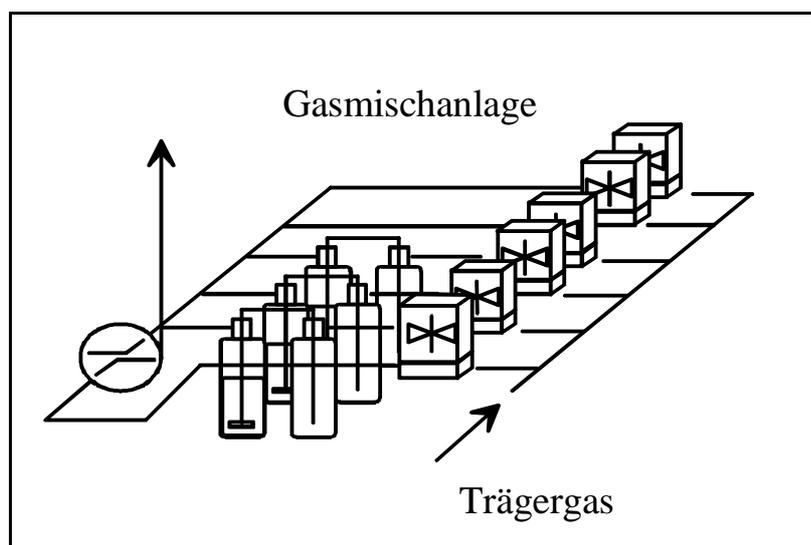


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage mit Verdampfer und Durchflußregler.

Die beiden Xylolisomere werden aufgrund ihrer Brechungsindizes und ihres nahezu identischen Siedepunktes häufig als Testsubstanzen für die Trennfähigkeit von stationären Phasen in der Gaschromatographie eingesetzt. Als Vertreter der polaren Analyte wurde 1-Hexanol gewählt. In Tabelle 3 sind die für eine Meßdatenauswertung verwendeten physikalischen Grunddaten der eingesetzten Analyte aufgelistet.

Analyt	Brechungsindex n_D	Siedepunkt [° C]	Molmasse	Dichte [kg/l]
m-Xylol	1,4972	139	106,17	0,86
p-Xylol	1,4958	138	106,17	0,86
Toluol	1,4961	111	92,14	0,87
TCE	1,5053	121	165,82	1,62
1-Hexanol	1,4179	157	102,18	0,82

Tabelle 3: Daten der eingesetzten Analyte. Quelle: Merck KG aA.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt sind die Messungen mit flüssigkristallinen und polymeren Transduktionsschichten zusammengestellt und diskutiert. Zunächst sind die Ergebnisse aus den Kalibrierexperimenten mit einer flüssigkristallinen Transduktionsschicht dargestellt. Die Ergebnisse charakterisieren den Einfluß der Analytmoleküle auf die Brechungsindizes und den Ordnungsgrad des flüssigkristallinen Systems. Die Messungen sind sowohl mit Mach-Zehnder Interferometern als auch mit Gitterkopplern durchgeführt worden. Um den Einfluß der Analytmoleküle auf das Verhalten der Flüssigkristalle näher zu charakterisieren, wird ein Modell für die Flüssigkristall-Analyt Wechselwirkung vorgestellt. Außerdem wird das Modell mit den experimentellen Daten verglichen. Im Gegenzug werden die experimentellen Daten dazu benutzt, um die Parameter des Modells an die Materialparameter der eingesetzten Flüssigkristalle anzupassen. Mit Hilfe der Simulation lassen sich die experimentellen Ergebnisse und die Schlußfolgerungen über den Einfluß der Anisotropie auf das Trennverhalten bei Strukturisomeren erklären. Die Messungen an den isotropen Polymersystemen SE30 und DCS75 dienen dazu, einen Vergleich der flüssigkristallinen Transduktionsschicht mit bekannten Transduktionsschichten zu ermöglichen und so die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkristalle aufzuzeigen. In weiteren Kapiteln werden dann die analytinduzierten Phasenübergänge vermessen und theoretisch beschrieben. Bei den Messungen variieren Klärpunkt, Orientierung und Doppelbrechung der Flüssigkristalle. Dadurch kann der Einfluß auf das Verhalten der Transduktionsschicht unter Analyteinwirkung aufgezeigt werden. Die theoretische Betrachtung und die Simulation der Flüssigkristall-Analyt Wechselwirkung im Verlauf eines Phasenübergangs ermöglichen die Interpretation experimenteller Daten aus der zeitaufgelösten Darstellung analytinduzierter Phasenübergänge. Die Kalibrierung über den Phasenübergang hinaus zeigt schließlich, in welchem Rahmen Flüssigkristalle als Transduktionsschicht für organische Lösungsmittel eingesetzt werden können.

5.1 Kalibrirexperimente an Flüssigkristallen

Um den Einfluß eines Analyten auf die optischen Eigenschaften eines flüssigkristallinen Systems zu charakterisieren, wurde ein Mach-Zehnder Interferometer mit dem nematischen PYP-Flüssigkristall in homogen planarer Orientierung beschichtet. Aufgrund der Brechungsindexverhältnisse des integriert optischen Wellenleiters und des PYP-Flüssigkristalls, mußte die Vorzugsrichtung des PYP-Flüssigkristall so gewählt werden, daß mit TE-polarisiertem Licht die Änderung von n_{\perp} gemessen wurde. Als Analyt diente zunächst p-Xylol, das im Wechsel mit synthetischer Luft durch die Meßzelle strömte. Die normierten Intensitätswerte am Interferometerausgang sind in Abbildung 30 wiedergegeben. Am Punkt F_{ein} wurde die Flüssigkristallschicht einer Analytkonzentration von 1200 ppm p-Xylol ausgesetzt. Die Meßkurve steigt darauf hin an und durchläuft ein Maximum um dann einen Endwert zu erreichen.

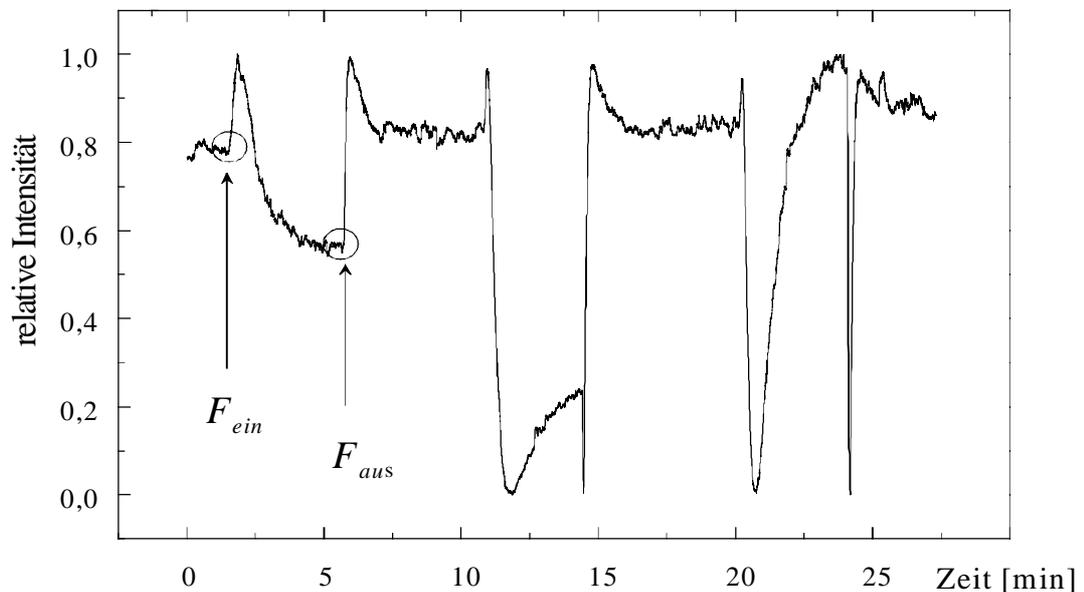


Abbildung 30: Normierte Intensität am Interferometerausgang bei 1200 ppm, 1600 ppm und 1800 ppm p-Xylol im Wechsel mit synthetischer Luft. Je höher die Analytkonzentration, desto größer ist die Intensitätsänderung.

Nachdem am Punkt F_{aus} die Analytkonzentration auf Null zurückgesetzt wurde, ging die Intensität wieder auf den Ausgangswert der Basislinie zurück. Wird das Interferometer einer höheren Analytkonzentration von 1600 ppm ausgesetzt, durchläuft die Kurve wiederum das Maximum und erreicht den neuen Endwert erst nach Durchlaufen eines Minimums. Auch in diesem Fall läuft die Kurve ohne Analyteinwirkung wieder auf die Basislinie zurück. Die Kurve zeigt einen cosinusförmigen Verlauf wie er durch Gl. (45) für das Interferometer beschrieben ist. Um den Einfluß des Analyten genauer analysieren zu können, wurde aus den gemessenen Intensitätswerten, unter Berücksichtigung der Periodizität der Cosinusfunktion, die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ gegenüber der Basislinie berechnet.

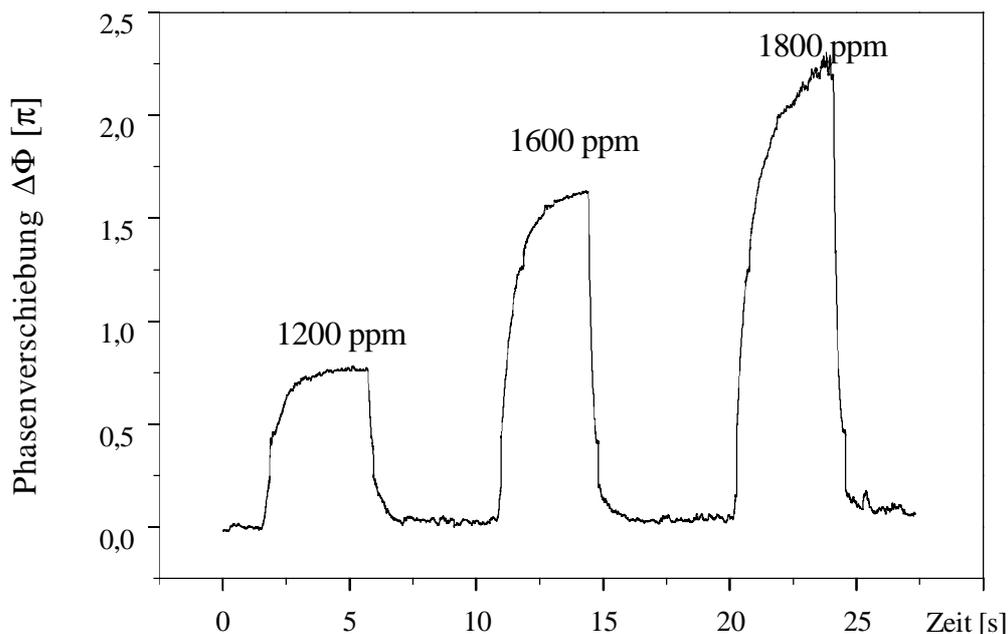


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der Phasenverschiebung bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen Die Phasenverschiebung wurde unter Berücksichtigung der Periodizität der Cosinuns-Funktion aus dem Intensitätsverlauf in Abbildung 30 berechnet. Der Kurvenverlauf zeigt deutlich die zeitliche Entwicklung der Analytdiffusion im Flüssigkristall.

Für die Differenz der effektiven Modenbrechungsindizes eines beliebigen Brechungsindex zur Basislinie berechnet man

$$\left(N_{eff} - N_{eff,Ref}\right) - \left(N_{eff,Basis} - N_{eff,Ref}\right) = N_{eff} - N_{eff,b}, \quad \text{Gl. (55)}$$

so daß die Phasenverschiebung gegenüber der Basislinie

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(N_{eff} - N_{eff,b}\right) \quad \text{Gl. (56)}$$

von der absoluten Phasenlage des Interferometers unabhängig ist. In Abbildung 31 ist der zeitliche Verlauf der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ für die Meßkurve in Abbildung 30 dargestellt. Aus der Messung berechnet man für 1200 ppm p-Xylol eine Phasenverschiebung von $\Delta\Phi = (1,1498 \pm 0,0032) \pi$. Eine Erhöhung der Analytkonzentration auf 1600 ppm und 1800 ppm entspricht einer Phasenverschiebung von $\Delta\Phi = (2,4423 \pm 0,0049) \pi$ und $\Delta\Phi = (3,3442 \pm 0,0437) \pi$. Für das Rauschen der $\Delta\Phi$ Basislinie wurde ein Mittelwert von $0,0096 \pi$ ermittelt. Die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ zeigt bei allen drei Konzentrationen einen asymmetrischen Kurvenverlauf für die Ein- und Ausdiffusion. Die Dynamik der Phasenverschiebung und damit die Änderung von n_{\perp} des PYP-Flüssigkristalls sind durch die Analytdiffusion gekennzeichnet. Das zeitliche Verhalten der Phasenverschiebung wird in Abbildung 32 durch die Ableitung von $\Delta\Phi$ nach der Zeit illustriert. Zu Beginn ist die Analytkonzentration in der flüssigkristallinen Schicht groß und die Diffusion verläuft schnell. Die Ableitung der $\Delta\Phi$ Kurve hat zu diesem Zeitpunkt ein Maximum. Die anfängliche Steigung der Anstiegsflanke in Abbildung 31 ist von der Analytkonzentration abhängig. Die Steigung entspricht der Peakhöhe der Ableitung in Abbildung 32. Im Verlauf der Analytdiffusion verringert sich die Steigung der $\Delta\Phi$ -Kurve, die Brechungsindexänderung verläuft immer langsamer bis schließlich das Konzentrationsgefälle ausgeglichen und der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für die Ausdiffusion des Analyten erhält man einen analogen Kurvenverlauf.

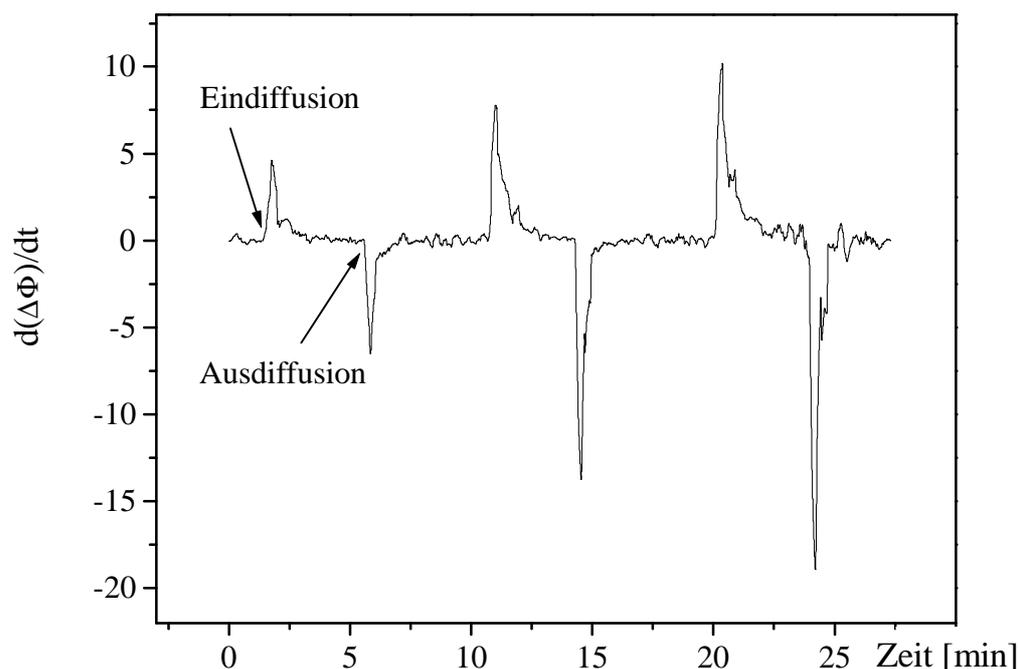


Abbildung 32: Ableitung der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ nach der Zeit. Der positive Anstieg entspricht der Eindiffusion des Analyten in die Flüssigkristallschicht. Die Ausdiffusion, also die Verringerung von $\Delta\Phi$ ist durch negative Werte gekennzeichnet. Die Höhe der jeweiligen Ausschläge ist von der eingesetzten Analytkonzentration abhängig. Je höher die Analytkonzentration, desto steiler ist der Anstieg der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$.

Nach der Messung mit p-Xylol auf dem PYP beschichteten Mach-Zehnder Interferometer wurde m-Xylol im Wechsel mit p-Xylol vermessen. Die beiden Isomere unterscheiden sich in ihrem Brechungsindex und ihrem Siedepunkt nur sehr wenig (siehe Tabelle 3). In der Literatur [5] sind die beiden Isomere deshalb auch als Testsubstanzen für die Trenneigenschaften von stationären Phasen für die Gaschromatographie aufgeführt. Die eingesetzten Analytkonzentrationen mußten für die beiden Isomere so gewählt werden, daß die Meßkurven für beide Analyte sowohl ein Maximum als auch ein Minimum durchlaufen. Nur so kann aus den gemessenen Intensitätswerten die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ eindeutig berechnet werden. Stellt man die Durchflußregler der Gasmischanlage für beide Isomere auf den gleichen Wert ein, so erhält man aufgrund der Siedepunktsdifferenz der beiden Isomere für m-Xylol

eine geringere Analytkonzentration in der Meßkammer als für p-Xylol. Die Darstellung in Abbildung 33 zeigt für 1420 ppm m-Xylol aber eine deutlich größere Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ als für 1500 ppm p-Xylol.

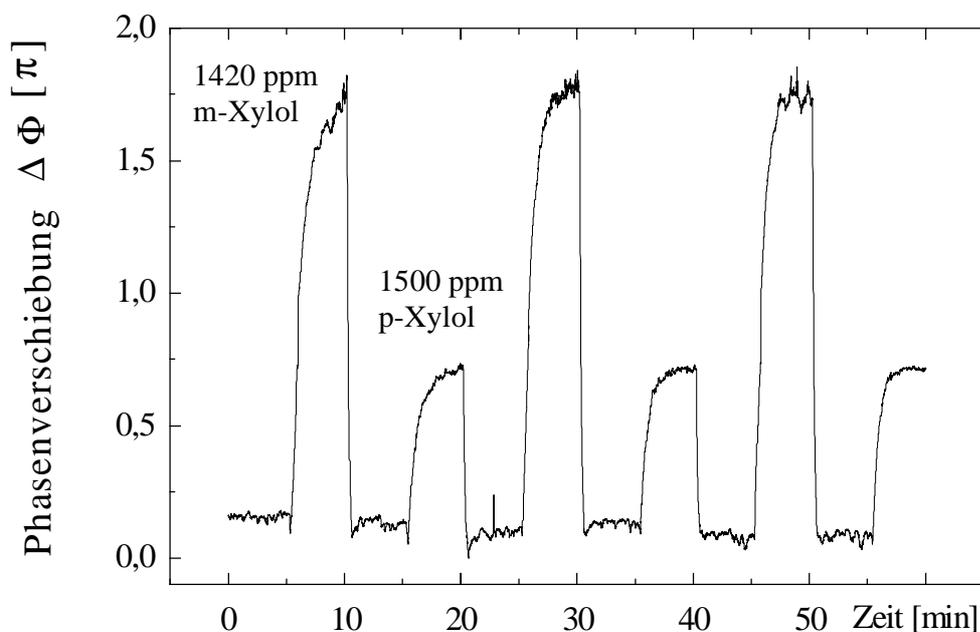


Abbildung 33: Phasenverschiebung für 1420 ppm m-Xylol und 1500 ppm p-Xylol im Wechsel. Die Messung zeigt deutlich höhere Signale für die geringere Konzentration m-Xylol als für p-Xylol.

Ein genaueres Bild erhält man, wenn man die Kalibrierkurven der beiden Isomere miteinander vergleicht. Um den Einfluß der leicht unterschiedlichen Siedepunkte zu eliminieren, wurde für die Darstellung in Abbildung 34 die eingesetzte Analytkonzentration auf den jeweiligen Sättigungsdampfdruck bezogen. Gezeigt sind die Mittelwerte der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ und die entsprechenden Standardabweichungen in Abhängigkeit von der relativen, auf den Sättigungsdampfdruck bezogenen Analytkonzentration.

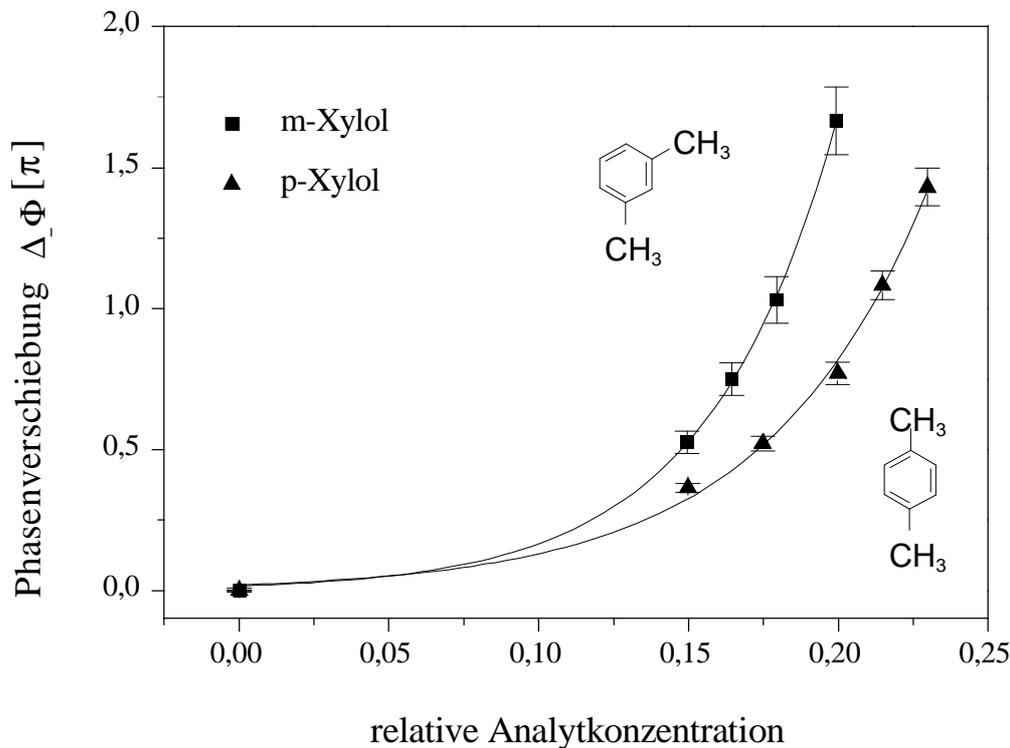


Abbildung 34: Kalibrierkurven für m-Xylol und p-Xylol. Die Konzentrationswerte sind jeweils auf den Sättigungsdampfdruck bezogen. Dennoch zeigen beide Kurven einen unterschiedlichen nicht-linearen Verlauf. Die flüssigkristalline Transduktionsschicht zeigt ein gutes Trennverhalten für die beiden Xylolisomere. Die Stellung der Methylgruppe beeinflusst die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle.

Beide Kalibrierkurven sind deutlich voneinander verschieden. Der PYP-Flüssigkristall zeigt also ein deutliches Trennverhalten. Die Kalibrierkurve für m-Xylol verläuft deutlich steiler als die Kurve für p-Xylol. D.h. m-Xylol hat den größeren Einfluß auf die Änderung von $\Delta\Phi$ und damit auch einen größeren Einfluß auf die Brechungsindexänderung des PYP-Flüssigkristalls. Anschaulich kann der Unterschied in den Kalibrierkurven durch die geometrische Form der beiden Isomere erklärt werden. Die abgewinkelte Methylgruppe des m-Xylols führt in dem PYP-Flüssigkristall mit seinen langgestreckten Molekülen zu einer größeren Störung der molekularen Orientierung und damit zu einer größeren Brechungsindexänderung als die Methylgruppe in Parastellung.

Neben den Xylolisomeren wurden weitere Messungen an der PYP Schicht mit den Analyten Toluol und Tetrachlorethylen (TCE) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt.

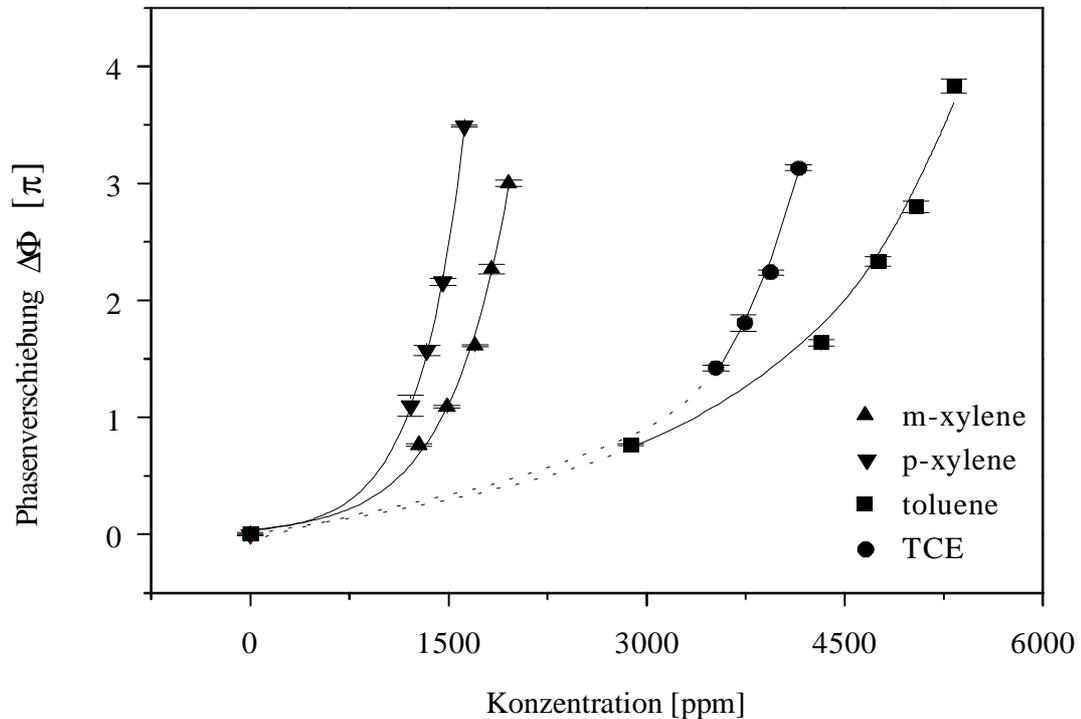


Abbildung 35: Kalibrierkurven für TCE, Toluol und die Xylolisomere im Vergleich. Gemessen mit einem PYP beschichteten Mach-Zehnder Interferometer.

Vergleicht man die Kalibrierkurven für die Benzolderivate, so läßt sich eine absteigende Reihenfolge von m-Xylol über p-Xylol hin zu Toluol erkennen. Ein Vergleich der Kalibrierkurven für Toluol und TCE zeigt, daß die Sensitivität hauptsächlich durch den Siedepunkt des Analyten und nicht durch die Molekülgröße bestimmt wird. Nur bei ähnlichen Analyten, wie den beiden Xylolisomeren, kommt der Einfluß der unterschiedlichen Molekülform zum Tragen. Die Kalibrierkurven für das flüssigkristalline PYP-System in Abbildung 35 zeigen für alle eingesetzten Analyte einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ und der eingesetzten Analytkonzentration. Dieser Umstand soll im Folgenden näher untersucht werden.

Der Analyt mit der eingesetzten Konzentration c ändert den Brechungsindex n_{\perp} der flüssigkristallinen Schicht, wodurch über das evaneszente Feld der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} des Meßwellenleiters verändert wird. Bei der Darstellung der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ wird also immer die Verkettung $\Delta\Phi(N_{eff}(n_{\perp}(c)))$ dargestellt. Die Nichtlinearität kann somit durch folgende Zusammenhänge zustande kommen:

- Der Zusammenhang zwischen N_{eff} und n_{\perp} ist nichtlinear.
- Die flüssigkristalline Schicht reagiert überproportional auf die eingesetzte Analytkonzentration c . Die Funktion $n_{\perp}(c)$ ist nichtlinear.
- Die Kombination beider Effekte ergibt einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen N_{eff} und der Analytkonzentration.

Der Zusammenhang zwischen N_{eff} und n_{\perp} ist eine Eigenschaft des Transducers und kann durch die Transferfunktion $\Gamma: n \rightarrow N_{eff}$ beschrieben werden. Eine Möglichkeit, die Transferfunktion experimentell zu bestimmen, wäre die Kalibrierung des Interferometers durch Flüssigkeiten mit bekanntem Brechungsindex. Allerdings liegt der Brechungsindex des PYP-Flüssigkristalls, abhängig vom Ordnungsgrad, zwischen $n_{\perp} = 1,506$ und $n_{iso} = 1,567$. Da in diesem Brechungsindexbereich aber keine handhabbaren Flüssigkeiten für eine Kalibrierung des Interferometers zur Verfügung stehen, ist die Transferfunktion experimentell nicht zu bestimmen und muß aus den Wellenleiterparametern berechnet werden. Dazu wurde mit Hilfe der effektiven Indexmethode der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} in Abhängigkeit vom Brechungsindex n auf dem Meßarm berechnet. An die N_{eff} Werte läßt sich in guter Näherung sowohl ein Polynom 4. Grades als auch eine Exponentialfunktion der Form

$$\Gamma_{MZI}: n \mapsto N_{eff} = \gamma_0 + \gamma_1 \exp\left(\frac{n - \gamma_2}{\gamma_3}\right) \quad \text{Gl. (57)}$$

anpassen. Die berechneten N_{eff} Werte, die daraus bestimmte Transferfunktion Γ_{MZI} und die Residuen der exponentiellen und der polynomen Regressionskurven sind in Abbildung 36 dargestellt.

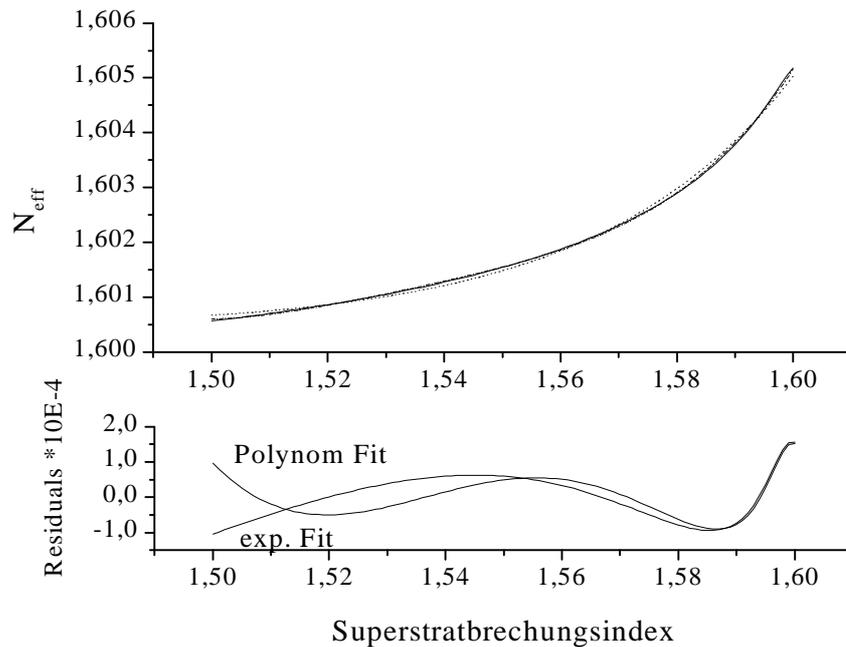


Abbildung 36: Transferfunktion Γ_{MZI} eines ionenausgetauschten Wellenleiters mit TE polarisiertem Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$.

Die Parameter für die Polynomregression sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Parameter	γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
Wert	1,600	-15,775	30,974	-20,278	4,427
Fehler	0,008	0,662	1,282	0,827	0,018

Tabelle 4: Parameter für die Polynomregression für Γ_{MZI} an die N_{eff} -Werte eines ionenausgetauschten Wellenleiters mit TE polarisiertem Licht und einer Wellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$.

Im Fall eines Polynom 4. Grades bedeutet die Umkehrung der Transferfunktion, die Nullstelle des Polynoms zu bestimmen. Dabei ist die Lösung im allgemeinen nicht immer eindeutig. Der exponentielle Ansatz hat gegenüber einem Polynom 4. Grades den Vorteil, daß die Funktion sehr leicht invertiert und damit die Brechungsindizes n vergleichsweise einfach aus den N_{eff} -Werten berechnet werden können. Deshalb wurde für die folgenden Berechnungen für das Mach-Zehnder Interferometer immer

die exponentielle Darstellung der Transferfunktion gewählt. Die Parameter für die Exponentialfunktion sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Parameter	γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	χ^2
Wert	1,600	9,794E-11	1,003	0,03397	3,764E-9
Fehler	2,0E-6	2,774E-12	8,1E-5	5,4E-5	

Tabelle 5: Parameter für die Regression einer Exponentialfunktion an die N_{eff} -Werte eines ionenausgetauschten Wellenleiters mit TE polarisiertem Licht und einer Wellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$.

Mit Hilfe der Transferfunktion Γ_{MZI} kann nun die Änderung des Brechungsindex n_{\perp} der flüssigkristallinen Schicht aus der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ berechnet werden. Für die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ aus Gl. (57) wird dann

$$\Delta\Phi = k_0 L \gamma_4 \left(\exp\left(\frac{n_{LC}}{\gamma_3}\right) - \exp\left(\frac{n_b}{\gamma_3}\right) \right) \quad \text{Gl. (58)}$$

mit $\gamma_4 = \gamma_1 \exp\left(-\frac{\gamma_2}{\gamma_3}\right)$ und n_b , dem Brechungsindex des Flüssigkristalls ohne Analyteinwirkung. Für den Brechungsindex unter Analyteinwirkung erhält man

$$n_{LC} = \gamma_3 \ln\left(\frac{\Delta\Phi}{k_0 L \gamma_4} + \exp\left(\frac{n_b}{\gamma_3}\right)\right). \quad \text{Gl. (59)}$$

Die berechneten Werte für n_{LC} sind von n_b , dem Brechungsindex zu Beginn der Messung abhängig. Dies ist klar, da mit dem Mach-Zehnder Interferometer nur Phasenverschiebungen gegenüber der Basislinie gemessen werden können. Der Wert n_b läßt sich aufgrund der Periodizität der Interferometergleichung nicht eindeutig bestimmen. Für den Fall einer idealen Orientierung aller Flüssigkristallmoleküle ist $n_b = n_{\perp}$. Im vorliegenden Fall wird die Orientierung des Flüssigkristalls nur von der Interferometeroberfläche initiiert und ist, bedingt durch die freie

Grenzfläche auf der Analytseite, sicherlich nicht über die ganze Schichtdicke hinweg konstant. Dieser Umstand wird aber durch das exponentiell abfallende Evaneszenzfeld weitgehend kompensiert, so daß der Wert n_{\perp} als Näherung für n_b angenommen werden kann. Mit dieser Annahme können die Brechungsindizes aus den Phasenverschiebungen berechnet und damit vom Transducertyp unabhängig dargestellt werden. Die Brechungsindizes in Abbildung 37 wurden aus den $\Delta\Phi$ -Mittelwerten der p-Xylolmessung in Abbildung 34 berechnet.

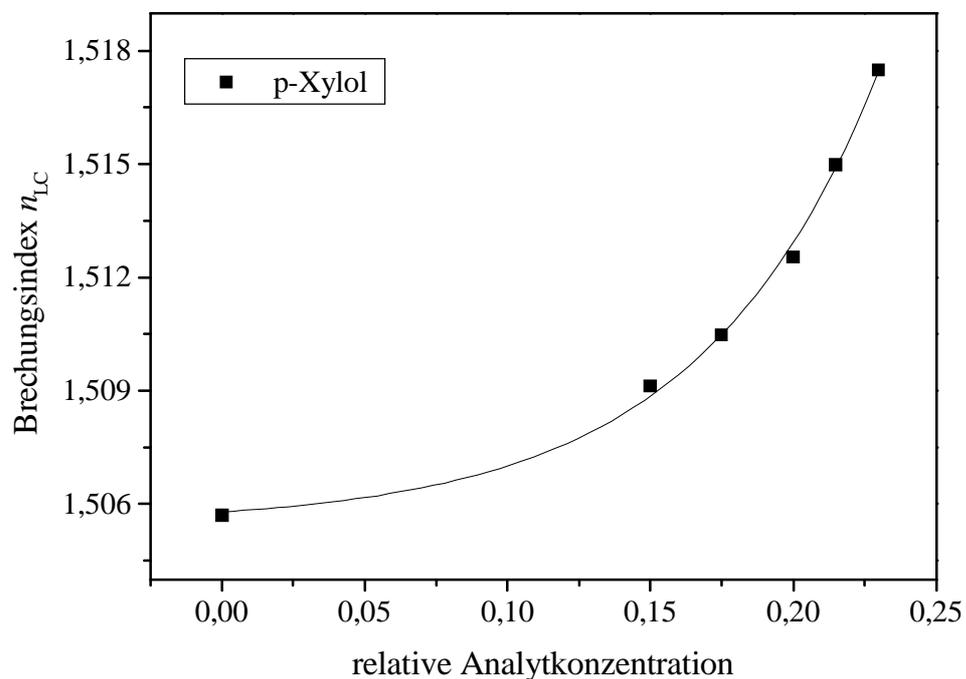


Abbildung 37: Analytinduzierte Änderung des Brechungsindex n_{LC} des PYP-Flüssigkristalls. Die Werte wurden mit Hilfe der inversen Transferfunktion aus den Mittelwerten der Kalibrierkurve von p-Xylol berechnet.

Die aus den experimentellen Daten berechnete Kurve in Abbildung 37 beschreibt einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Brechungsindex des Flüssigkristalls. Mit der Annahme, $n_b = n_{\perp}$ beschreiben die berechneten Werte für n_{LC} aus Gl. (59) und die Darstellung in Abbildung 37 den Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Brechungsindex des Flüssigkristalls zunächst nur qualitativ. Da n_b aber nicht von der Analytkonzentration

abhängt, wirkt sich die Annahme $n_b = n_{\perp}$ zwar auf die Absolutwerte von n_{LC} , nicht aber auf die Steigung der Kurve aus. Wenn die transducerfreie Darstellung der Kalibrierexperimente zu einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und Brechungsindex des Flüssigkristalls führt, so muß sich dieser Zusammenhang auch mit jedem anderen Transducer verifizieren lassen. Um diese Aussage zu überprüfen, wurde ein Gitterkopplerbaustein mit dem PYP-Flüssigkristall ebenfalls in der homogen planaren Orientierung beschichtet.

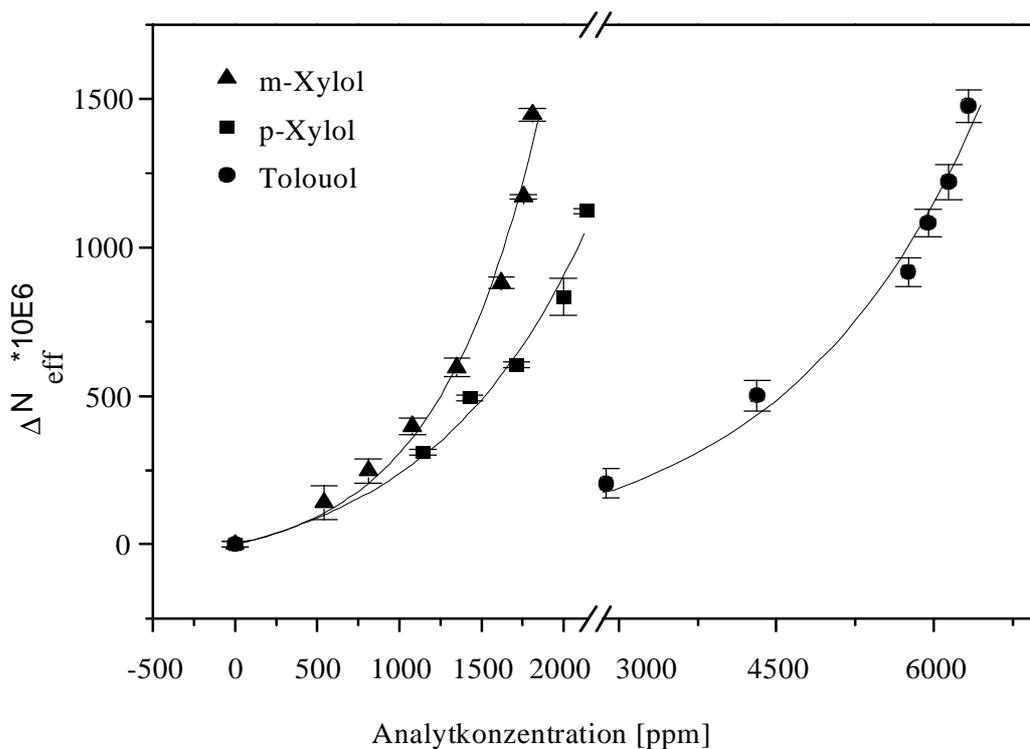


Abbildung 38: Kalibrierkurven für *m*-Xylol, *p*-Xylol und Toluol auf einem PYP beschichteten Gitterkoppler. Die Kurven für die Xylolisomere sind deutlich getrennt. Die größte Empfindlichkeit findet man für *m*-Xylol. Die Gitterkopplerdaten zeigen das gleiche Bild wie die Interferometerdaten.

Die experimentellen Kalibrierkurven in Abbildung 38 zeigen ebenfalls einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Analytkonzentration und ΔN_{eff} . Für den PYP-Flüssigkristall erhält man mit den beiden unterschiedlichen Transducern nichtlineare Kalibrierkurven. Für die Benzolderivate erhält man für die Kalibrierkurven die gleiche

Reihenfolge wie mit dem Mach-Zehnder Interferometer. Die Steilheit der Kalibrierkurven nimmt ausgehend von m-Xylol über p-Xylol zu Toluol hin ab. Für m-Xylol und p-Xylol erhält man mit dem Gitterkoppler ebenfalls zwei deutlich voneinander getrennt verlaufende Kurven. Unter der Annahme einer nichtlinearen Kalibrierkurve ermittelt man aus dem Rauschen der Basislinie ($3 \text{ sdv} = 2,55 \cdot 10^{-6}$) eine Nachweisgrenze für Xylol unterhalb von 20 ppm.

Die Meßdaten aus den Gitterkopplermessungen sind nicht direkt mit den Ergebnissen aus den Interferometermessungen vergleichbar. Um dennoch vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden mit Hilfe von Gl. (60) die Flüssigkristallbrechungsindizes n_{\perp} aus den Gitterkopplermessungen berechnet. Die Werte sind in Abbildung 40 dargestellt. Dazu mußte die Transferfunktion Γ_{GK} des Gitterkopplers aus den effektiven Modenbrechungsindizes N_{eff} für die TE-Grundmode aus der Dispersionsgleichung Gl. (39) berechnet werden. An die N_{eff} Werte wurde ein Polynom angepaßt. Die Transferfunktion des Gitterkopplers kann durch das Polynom

$$\Gamma_{GK} = \gamma_0 + \gamma_1 n + \gamma_2 n^2 \quad \text{Gl. (60)}$$

beschrieben werden. Die Parameter aus der Polynomregression sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Parameter	Wert	Fehler
γ_0	2,110	0,003
γ_1	-0,314	0,004
γ_2	0,132	0,001

Tabelle 6: Parameter für die Transferfunktion des Gitterkopplers bei TE polarisiertem Licht und einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Die Berechnung der N_{eff} Werte wurde mit Hilfe des Softwarepakets *Maple V* (Waterloo Software) durchgeführt. Die berechneten N_{eff} Werte und die Transferfunktion Γ_{GK} sind im oberen Abschnitt von Abbildung 39

dargestellt. Der untere Abschnitt von Abbildung 39 zeigt die Residuen für die gewählte Polynomregression.

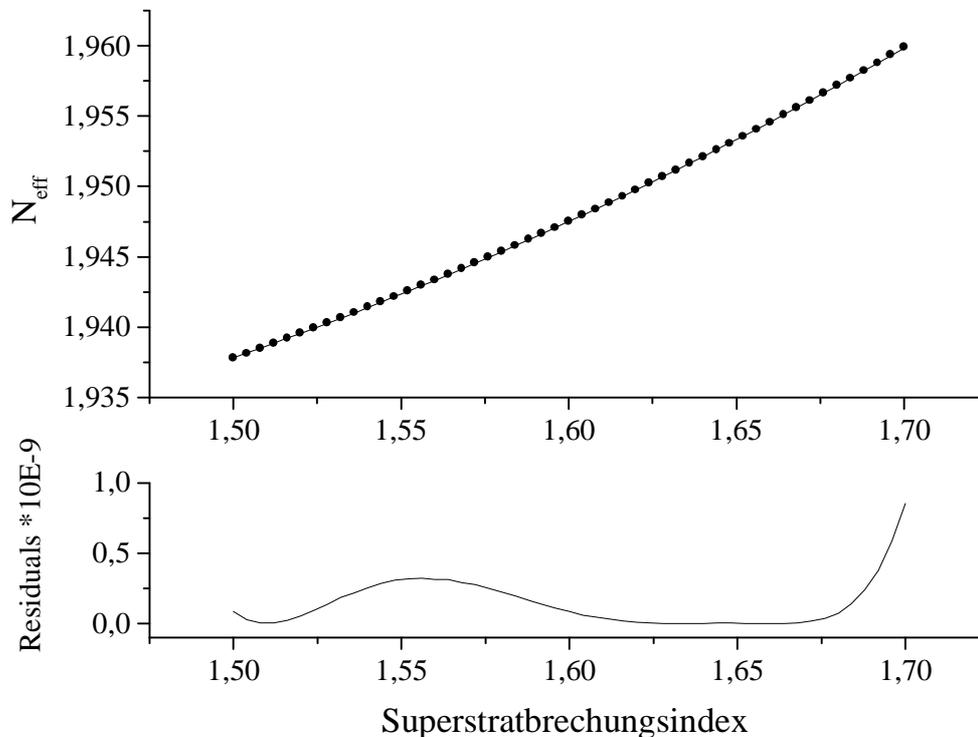


Abbildung 39: Polynomregression an die N_{eff} -Werte beim Gitterkoppler und die Residuen für ein Polynom 2. Grades. Die N_{eff} Werte konnten aus der Dispersionsgleichung Gl. (39) bestimmt werden.

Im Vergleich zur Transferfunktion des Mach-Zehnder Interferometers Γ_{MZI} ist die Steigung der Transferfunktion des Gitterkopplers Γ_{GK} für Brechungsindizes im Bereich von $n = 1,50$ bis $n = 1,60$ geringer. Grund dafür ist der vergleichsweise hohe Brechungsindex der wellenleitenden Ta_2O_5 Schicht. Die geringe Steigung der Transferfunktion in diesem Meßbereich bedingt auch eine, im Vergleich zum Mach-Zehnder Interferometer, verringerte Sensitivität des Gitterkopplers gegenüber Änderungen des Brechungsindex in der Transduktionsschicht. Mit Hilfe der inversen Transferfunktion können nun auch für den Gitterkoppler die Brechungsindizes des PYP-Flüssigkristalls unter Analyteinwirkung aus den Kalibrierdaten berechnet werden. In Abbildung 40 sind die

berechneten Brechungsindizes gegen die relative Analytkonzentration aufgetragen.

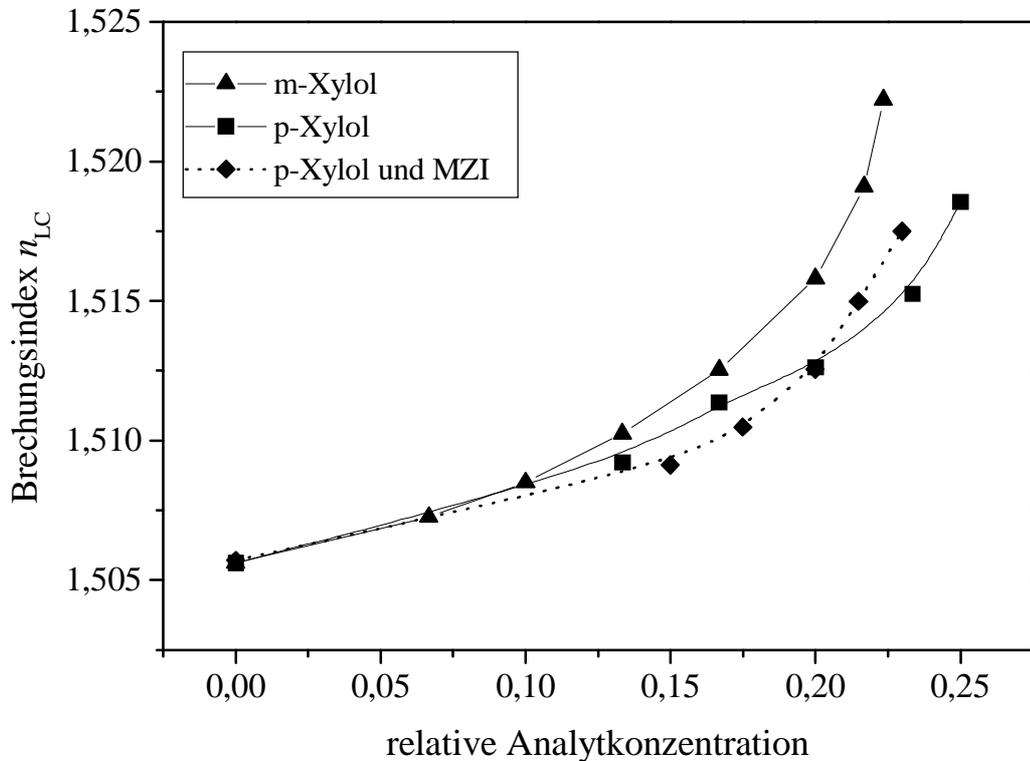


Abbildung 40: Brechungsindizes des homogen planar orientierten PYP-Flüssigkristalls unter Analyteinwirkung. Die Werte wurden mit Hilfe der inversen Transferfunktion des Gitterkopplers aus den Mittelwerten der entsprechenden Kalibrierkurven von m-Xylol und p-Xylol berechnet. Die gestrichelte Kurve zeigt die berechneten Daten aus den Interferometermessungen.

Der Brechungsindex der Basislinie ohne Analyteinwirkung wurde, wie beim Mach-Zehnder Interferometer, mit $n_b = n_{\perp}$ angenommen. Im direkten Vergleich der p-Xylolkurven erhält man für die berechneten Daten aus den Interferometermessungen geringfügig unterschiedliche Werte. Eine mögliche Ursache hierfür könnten geringe Unterschiede in der Orientierung des PYP-Flüssigkristalls auf den unterschiedlichen Transducern sein. Dennoch zeigen die experimentellen Ergebnisse unabhängig vom Transducer, daß für den PYP-Flüssigkristall die Nicht-linearität der Kalibrierkurven aus der Wechselwirkung des Flüssigkristalls mit dem Analyten folgt.

5.2 Mathematisches Modell

Es ist allerdings noch nicht geklärt, wodurch der überproportionale Anstieg in den Kalibrierkurven zustande kommt. Die eindiffundierenden Analytmoleküle reduzieren den Ordnungsgrad S und ändern die Dichte der Flüssigkristall-Analyt Mischung. Folgt man der Lorentz-Lorenz Relation [46], so ist die Dichte eines Mediums näherungsweise proportional zu n^2 . Die Dichte von Xylol ist kleiner als die Dichte des PYP-Flüssigkristalls und dennoch nimmt unter Analyteinwirkung der Brechungsindex n_{\perp} des Flüssigkristalls zu. Der überproportionale Anstieg von n_{\perp} kann demnach mit der Dichteänderung allein nicht erklärt werden. Betrachtet man den unterschiedlich starken Einfluß, den die Xylolisomere auf den Brechungsindex des Flüssigkristalls haben, so scheint der Ordnungsgrad S die zentrale Größe zu sein. Im folgenden soll nun ein Modell entwickelt werden, das den Einfluß der Analytkonzentration auf den Ordnungsgrad S aufzeigt.

5.2.1 Simulation

Die Landau-de Gennes Entwicklung der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsgrades S liefert

$$G(S, T) = G_{iso} + \frac{1}{2} A(T) S^2 - \frac{1}{3} B S^3 + \frac{1}{4} C S^4 \quad \text{Gl. (61)}$$

wobei G_{iso} die freie Energie des isotropen Zustandes, T die Temperatur des Systems und A, B, C Materialparameter des Flüssigkristalls sind [31]. Der Term S^3 in der obigen Gl. (61) ist notwendig, da $-S$ und $+S$ zwei unterschiedliche Zustände des Systems mit unterschiedlichen molekularen Anordnungen (parallel und antiparallel) repräsentieren. Die beiden Zustände entsprechen unterschiedlich freien Energiebeiträgen. Dies wird insbesondere dann ersichtlich, wenn man für den Ordnungsgrad anstelle des 2. Legendre Polynoms eine Tensorarstellung wählt. Der Unterschied

ist dann aus den Diagonalelementen der beiden unterschiedlichen Tensoren

$$S_1 = \begin{pmatrix} -\xi & 0 & 0 \\ 0 & -\xi & 0 \\ 0 & 0 & 2\xi \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad S_2 = \begin{pmatrix} \xi & 0 & 0 \\ 0 & \xi & 0 \\ 0 & 0 & -2\xi \end{pmatrix} = -S_1 \quad \text{Gl. (62)}$$

zu sehen. Die zwei unterschiedlichen Energiebeiträge und der Term S^3 führen dazu, daß am Klärpunkt die 1. Ableitung $\partial G / \partial S = 0$ wird. Deshalb wird der Phasenübergang des nematischen Systems auch als ein Phasenübergang 1. Ordnung bezeichnet.

Ein nematisches System mit isotropen Störzentren wird durch Gl. (61) nicht mehr ausreichend beschrieben. In [67] wurde deshalb ein zusätzlicher, von der Störstellenkonzentration x abhängiger, Term $\chi(x) S^2$ eingeführt. Die Funktion $\chi(x)$ beschreibt dabei die Kopplung zwischen dem Ordnungsgrad S und der Störstellenkonzentration x . Entwickelt man χ in die Potenzreihe mit

$$g : (S, x) \mapsto g(S, x) = \frac{1}{2} A_M x^2 + \frac{1}{2} \eta x S^2 + \dots \quad \text{Gl. (63)}$$

und behält die ersten Glieder bei, so wird die freie Energie durch

$$G^*(S, T, x) = G_{iso} + \frac{1}{2} A(T) S^2 - \frac{1}{3} B S^3 + \frac{1}{4} C S^4 + \frac{1}{2} A_M x^2 + \frac{1}{2} \eta x S^2 \quad \text{Gl. (64)}$$

ausgedrückt. Dabei ist η der Störparameter zwischen dem Ordnungsparameter S und der Störstellenkonzentration x im Flüssigkristall. Die Störstellenkonzentration entspricht der relativen Analytkonzentration im Flüssigkristall. D.h. in der Größe x ist der Anreicherungskoeffizient bereits enthalten. Nach de Gennes liegt ein stabiler Zustand des Flüssigkristalls vor, wenn $\frac{\partial G^*}{\partial S} = 0$ und damit

$$S (A(T) - B S + C S^2 + \eta x) = 0 \quad \text{Gl. (65)}$$

ist. Diese Bedingung führt auf die 3 Lösungen für den Ordnungsgrad mit

$$S_l = 0 \quad \text{und} \quad S_{2/3} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4(A(T) + \eta x)C}}{2C} \quad \text{Gl. (66)}$$

wobei die Lösung $S_l = 0$ dem isotropen Zustand entspricht. Der Ansatz $\frac{\partial G^*}{\partial S} = 0$ ist plausibel, da mit $S_l = 0$ der isotrope Zustand als stabiler

Zustand reproduziert wird. Damit die freie Energie G^* tatsächlich ein globales Minimum hat, muß die Lösung

$$S = B - \frac{\sqrt{B^2 - 4(A + \eta x)C}}{2C} \quad \text{Gl. (67)}$$

verwendet werden. Dieser Ausdruck beschreibt den Ordnungsgrad S in Abhängigkeit von der relativen Analytkonzentration x im Flüssigkristall. Neben der relativen Analytkonzentration x hängt der Ordnungsgrad aber auch vom Störparameter η und mit $A = A(T)$ auch von der Temperatur ab. Die Größe ηx entspricht der effektiven Analytkonzentration im Flüssigkristall. Um einen Ausdruck für den analytabhängigen Brechungsindex zu erhalten, wird $S(x)$ in

$$n_{\perp}^2 = 1 + \left(\frac{\rho N_A}{3M \epsilon_0} \right) \left[\alpha_l k_l (1 - S(x)) + \alpha_t k_t (2 + S(x)) \right] \quad \text{Gl. (68)}$$

eingesetzt. Bisher ist der Einfluß, den die analytinduzierte Dichteänderung auf den Brechungsindex hat, unberücksichtigt geblieben. Die Dichteänderung wird im Folgenden mit Hilfe der Bruggemann-Approximation berechnet [68]. Diese Methode liefert den Mischbrechungsindex für sphärische Einschlüsse in einem Hostmedium. Es hat sich gezeigt, daß sich diese Methode auch zur Bestimmung des Mischbrechungsindex bei einem analytdurchmischten Polymer angewandt werden kann [69]. Es liegt also nahe, den Einfluß der Dichteänderung auf den Brechungsindex eines flüssigkristallinen Systems ebenfalls durch die Bruggemann-Approximation zu beschreiben. Der Mischbrechungsindex wird dabei aus der Bedingung

$$\frac{f_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon} + \frac{(1 - f_1) (\varepsilon_2 - \varepsilon)}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon} = 0 \quad \text{Gl. (69)}$$

für die Dielektrizitätskonstante ε der Mischung berechnet. Dabei bezeichnen ε_1 die Dielektrizitätskonstante und f_1 den Volumenanteil des Analyten im Flüssigkristall. Die Größe ε_2 steht für die Dielektrizitätskonstante des Flüssigkristalls. Setzt man für ε_2 den analytabhängigen Ausdruck unter Berücksichtigung von $S(x)$ ein, so führt die Lösung der Bruggemann-Gleichung auf einen mehrfach verschachtelten Wurzelausdruck. Zur Berechnung wurde daher das Programm *Maple V* verwendet.

Im ersten Schritt der Simulation wurde untersucht, ob das aus der Landau-de Gennes Entwicklung hergeleitete Modell eine nichtlineare Kalibrierkurve erklärt. Die dazu notwendigen Materialparameter waren zunächst nicht bekannt. Es wurden deshalb die Literaturwerte ähnlicher Flüssigkristalle [5] als Startwerte eingesetzt und dann die Parameter so variiert, daß die Brechungsindizes n_{\perp} und n_{\parallel} des PYP-Flüssigkristalls reproduziert wurden. Die angepaßten Parameter sind in Tabelle 7 aufgelistet.

$k_l \alpha_l$	$k_t \alpha_t$	ρ	A	B	C
$5,9 \cdot 10^{-23}$	$4,1 \cdot 10^{-23}$	$1,2 \text{ g/cm}^3$	-0,07	0,16	0,24

Tabelle 7: Simulationsparameter für den PYP-Flüssigkristall.

Um den Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und Brechungsindex n_{\perp} zu simulieren, werden zwei Kurven mit unterschiedlichen Störparametern η_1 und η_2 berechnet. Die beiden berechneten Kurven in Abbildung 41 zeigen deutlich den nichtlinearen Zusammenhang zwischen der relativen Analytkonzentration und dem Brechungsindex des flüssigkristallinen Systems. Die berechneten Kurven entsprechen den experimentell ermittelten Kalibrierkurven für die beiden Xylolisomere in Abbildung 34 und Abbildung 35.

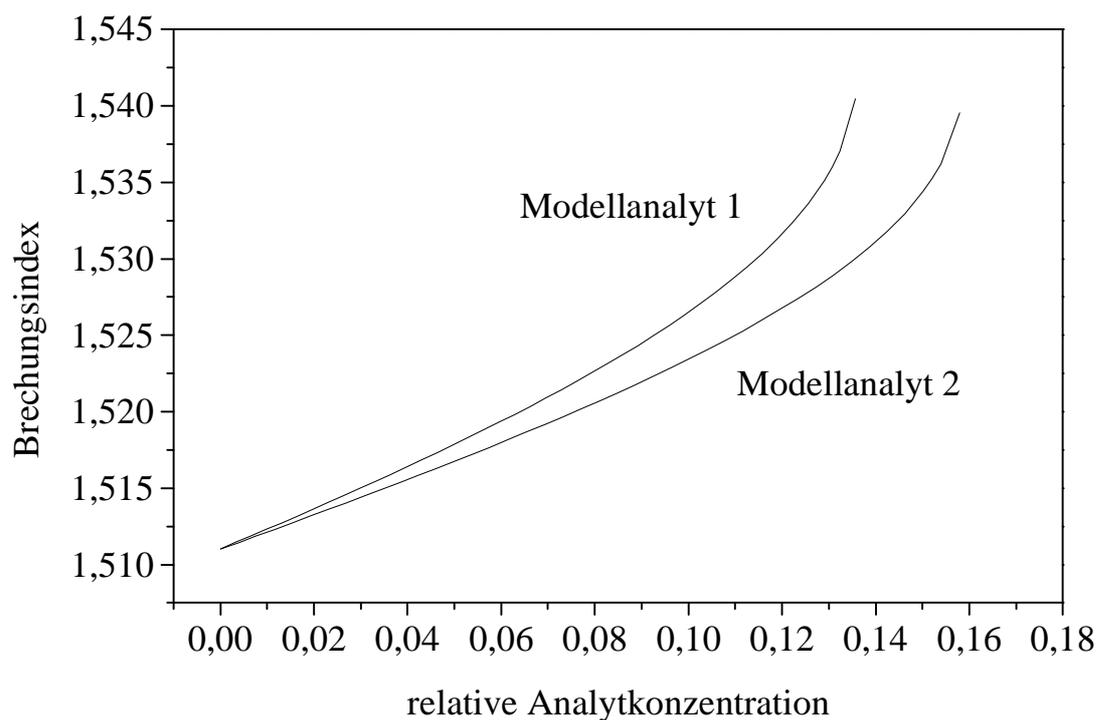


Abbildung 41: Einfluß unterschiedlicher Störparameter auf die Kalibrierkurve. Die Variation des Störparameters ergibt zwei unterschiedliche Kalibrierkurven. Dies entspricht den zwei Isomeren eines Moleküls.

Aus der Simulation folgt für den größeren Störparameter η_{meta} die steilere Kurve. Die anschauliche Deutung mit Hilfe der unterschiedlichen Stellung der Methylgruppen und der damit verbundenen Störung der Flüssigkristallorientierung wird in dem modifizierten Landau-deGennes Modell durch die unterschiedlichen Störparameter $\eta_{\text{meta}} > \eta_{\text{para}}$ erklärt. Darüber hinaus folgt die Nichtlinearität aus den Ordnungsgrad und damit aus einer Eigenschaft des Flüssigkristalls. Dies entspricht den experimentellen Ergebnissen. Aus den Meßdaten kann die Ursache für die Nichtlinearität der Kalibrierkurven unter Verwendung der inversen Transferfunktion ebenfalls als eine Eigenschaft des Flüssigkristalls identifiziert werden. Die Simulationsergebnisse stimmen in allen bisher untersuchten Bereichen mit den experimentellen Daten überein. Das modifizierte Landau-deGennes Modell bietet somit eine gute Basis für die Simulation der Flüssigkristalle unter Analyteinwirkung. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn mit Hilfe der Simulation experimentelle

Ergebnisse diskutiert und erklärt werden. Für die ersten Simulationen mußten die Störparameter der einzelnen Analyte abgeschätzt werden. Die Materialparameter A , B und C wurden durch eine Anpassung an die Brechungsindizes des PYP-Flüssigkristalls ermittelt. Als Startwerte dienten die Literaturwerte vergleichbarer Flüssigkristalle. Die unterschiedlichen Parameter des realen PYP-Flüssigkristalls und des Modellflüssigkristalls ergeben einem geringen Unterschied zwischen den Absolutwerten der berechneten und der experimentell ermittelten Daten. Dennoch erlaubt das Modell eine Reihe von Erklärungen und Vorhersagen. Die Nichtlinearität der Kalibrierkurven und der Einfluß der Isomere kann erklärt werden. Darüber hinaus können Phasenübergänge (z.B. Abbildung 65) simuliert und der Einfluß unterschiedlicher Analyte und verschiedener Klärpunkte diskutiert werden. In allen Fällen zeigen die berechneten Werte eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Im folgenden soll nun die Kurve aus dem Modell an die experimentell ermittelten Kalibrierkurven angepaßt werden. Dazu wurden die Materialparameter als variable Größen in das Regressionsverfahren eingeben. Es hat sich aber gezeigt, daß der Ausdruck für den analyt-abhängigen Brechungsindex aufgrund der Anzahl der untereinander verknüpften Parameter für eine Regression ungeeignet ist. Deshalb wurde zunächst der Wurzelausdruck in der Bruggemann-Gleichung durch die lineare Näherung

$$n_{LC\perp}^2 = n_{\perp}^2 + (n_A^2 - n_{\perp}^2)x \quad \text{Gl. (70)}$$

ersetzt. Dabei sind n_A der Analytbrechungsindex und n_{\perp} der Flüssigkristallbrechungsindex aus Gl. (68). Faßt man alle Parameter mit derselben Ordnung in x zusammen, erhält man damit den vereinfachten Ausdruck

$$n_{LC\perp}^2 = n_A^2 x + (x - 1)(p_1 + \sqrt{p_2 - p_3 x}). \quad \text{Gl. (71)}$$

Mit den beiden Substitutionen

$\alpha = \alpha_{\parallel} k_{\parallel} \rho \frac{N_A}{3\epsilon_0 M}$ und $\beta = \alpha_{\perp} k_{\perp} \rho \frac{N_A}{3\epsilon_0 M}$ folgt für die Parameter

$$p_1 = \beta B - \alpha \beta - \alpha - 2\beta - 1, \quad \text{Gl. (72)}$$

$$p_2 = (\alpha - \beta)^2 B^2 - 4A(\alpha - \beta)^2 \quad \text{Gl. (73)}$$

und

$$p_3 = 4\eta(\alpha - \beta)^2. \quad \text{Gl. (74)}$$

In den Substituenten α und β sind die materialabhängigen Größen aus Gl. (4) zusammengefaßt. Mit dem so vereinfachten Ausdruck aus Gl. (71) konnte die Regression an die Mittelwerte der Kalibrierdaten aus Abbildung 40 durchgeführt werden. das Ergebnis ist in Abbildung 42 dargestellt.

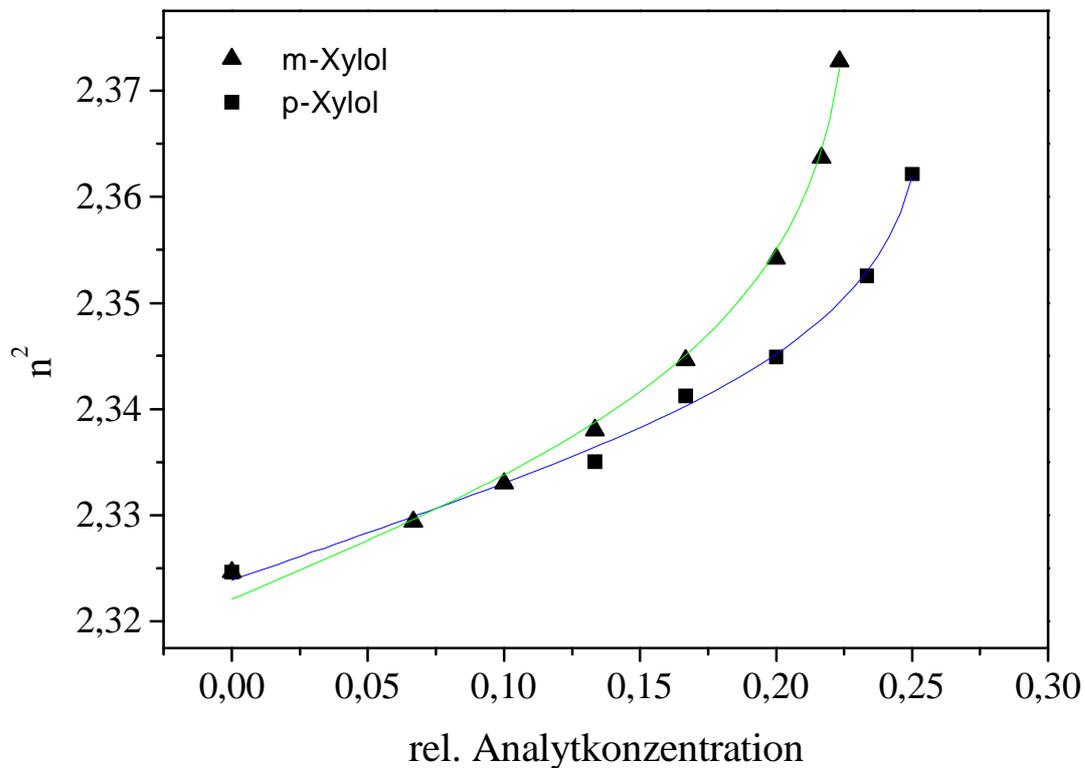


Abbildung 42: Regression des Modells an die experimentellen Daten aus der Gitterkopplermessung von m-Xylol und p-Xylol.

Der theoretisch vorgegebene Kurvenverlauf kann sehr gut an die Meßwerte angepaßt werden. Damit können die Modellparameter, die im ersten Simulationsschritt für einen Modellflüssigkristall abgeschätzt werden mußten, an die realen Verhältnisse des PYP-Flüssigkristalls angepaßt werden. Die entsprechenden Werte aus der Regression an die Kalibrierkurven der beiden Xylolisomere sind in Tabelle 8 aufgelistet.

	p_1	p_2	p_3	χ^2
m-Xylol	-2,437 $\pm 0,019$	0,0127 $\pm 0,004$	0,0575 $\pm 0,016$	1,094E-6
p-Xylol	-2,4186 $\pm 0,005$	0,009 $\pm 0,001$	0,035 $\pm 0,002$	1,100E-6

Tabelle 8: Parameter für beide Xylolisomere aus der Regression des mathematischen Modells an die experimentellen Daten aus der Gitterkopplermessung.

Die Materialkonstanten A , B und C sind allerdings in den einzelnen Termen multiplikativ miteinander verknüpft, so daß sie nach der Regression an die experimentellen Daten nicht mehr vollständig aus den Parametern p_1 , p_2 und p_3 separiert werden können. Für alle weiteren Simulationen wird deshalb Gl. (71) mit den Modellparameter p_1 , p_2 und p_3 aus der Regression verwendet.

5.3 Polymermessungen

Um einen Vergleichsmaßstab für die Sensitivität der PYP-Flüssigkristallschicht zu haben, wurde ein Mach-Zehnder Interferometer mit dem Polymer SE30 belegt und unter Analyteinwirkung vermessen. Das verwendete Polysiloxan (SE30) wird sowohl in der Gaschromatographie als auch in der Umweltanalytik als sensitive Schicht zum Nachweis leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe eingesetzt [65], [66], [70]. Der Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und einer Brechungsindexänderung ist bei SE30 über einen weiten Konzentrationsbereich

hinweg linear. Abweichungen von der Linearität konnten bislang nur bei extrem hohen Konzentrationen im Prozentbereich beobachtet werden. Bei derart hohen Konzentrationen folgt die Sorption des Analyten im Polymer nicht mehr dem Gesetz von Henry, sondern muß nach der Theorie von Flory und Huggins beschrieben werden [70], [71]. Die folgenden Kalibrierexperimente mit SE30 wurden in einem breiteren Konzentrationsbereich als die Messungen an dem PYP-Flüssigkristall durchgeführt. Dadurch sollte auch eine geringe Nichtlinearität in der Kalibrierkurve erfaßt werden können. In Abbildung 45 ist die Kalibrierkurve für TCE auf SE30 gezeigt.

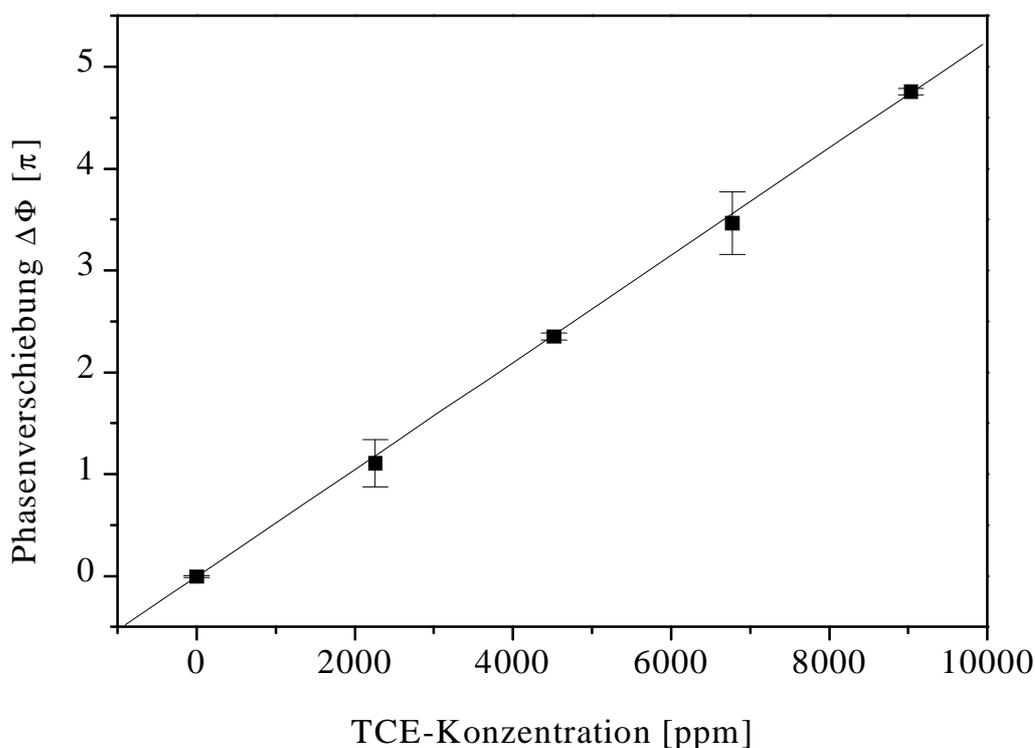


Abbildung 43: Kalibrierkurve für TCE auf SE30. Die Regressionsgerade zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Analytkonzentration und der Phasenverschiebung am Interferometer. Die lineare Kalibrierfunktion deutet auf einen Sorptionsmechanismus nach Henry hin. Die Regressionsgeraden zeigt nur eine geringe Steigung.

Die Kalibrierung zeigt über einen weiten Konzentrationsbereich hinweg einen linearen Verlauf. Eine lineare Regression an die experimentellen

Daten aus den SE30 Messungen ergibt für die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytkonzentration c_A :

$$\Delta\Phi = 5,260 \cdot 10^{-4} \cdot c_A - 6,8 \cdot 10^{-4}.$$

Im Gegensatz dazu zeigen die Kalibrierkurven an dem PYP-Flüssigkristall in Abbildung 34 oberhalb von 3000 ppm TCE einen deutlichen nichtlinearen Anstieg. Die Dynamik der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ während der Analytexposition des Polymers ist durch die Diffusion gekennzeichnet.

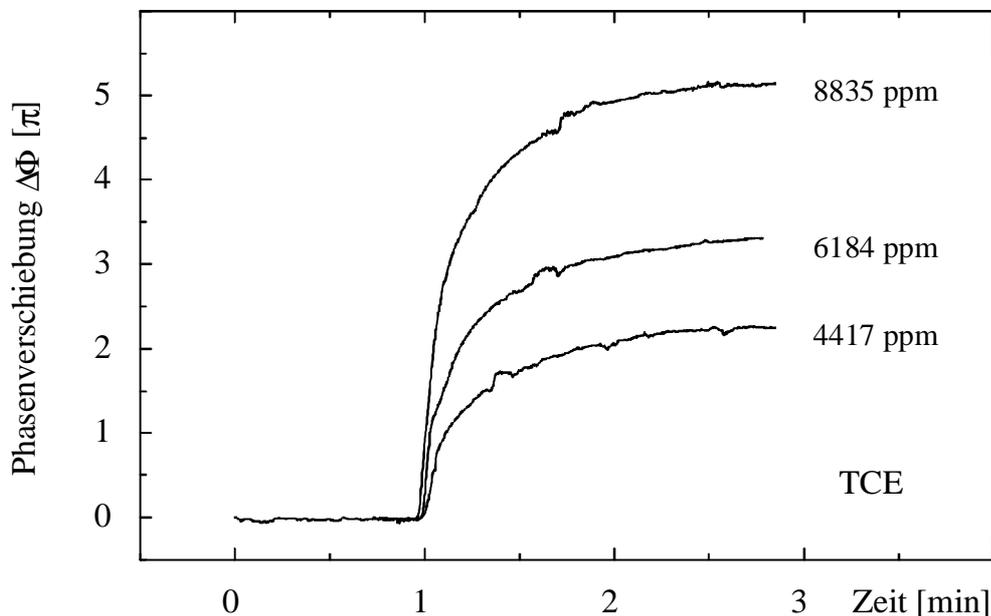


Abbildung 44: Zeitaufgelöste Darstellung der Phasenverschiebung bei SE30 für unterschiedliche TCE Konzentrationen. Der Kurvenverlauf zeigt die Eindiffusion des Analyten in die Polymerschicht. Die anfänglich hohe Steigung nimmt immer mehr ab bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

In Abbildung 44 sind die Phasenverschiebungen für unterschiedlich hohe TCE Konzentrationen im Verlauf der Meßzeit dargestellt. Die Steigung der Kurve zeigt das Konzentrationsgefälle während der Analytexposition. Aufgrund des anfänglich hohen Konzentrationsgefälles steigen die Kurven zunächst steil an. Ist das Konzentrationsgefälle ausgeglichen, verlaufen die Kurven ohne Steigung parallel zur Abszisse. Die anfängliche Steigung

ist von der eingesetzten Analytkonzentration abhängig und steigt mit zunehmender Konzentration an. Zusätzliche Kalibrierexperimente mit p-Xylol auf SE30 zeigen ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Analytkonzentration c_A und der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ (siehe Abbildung 45).

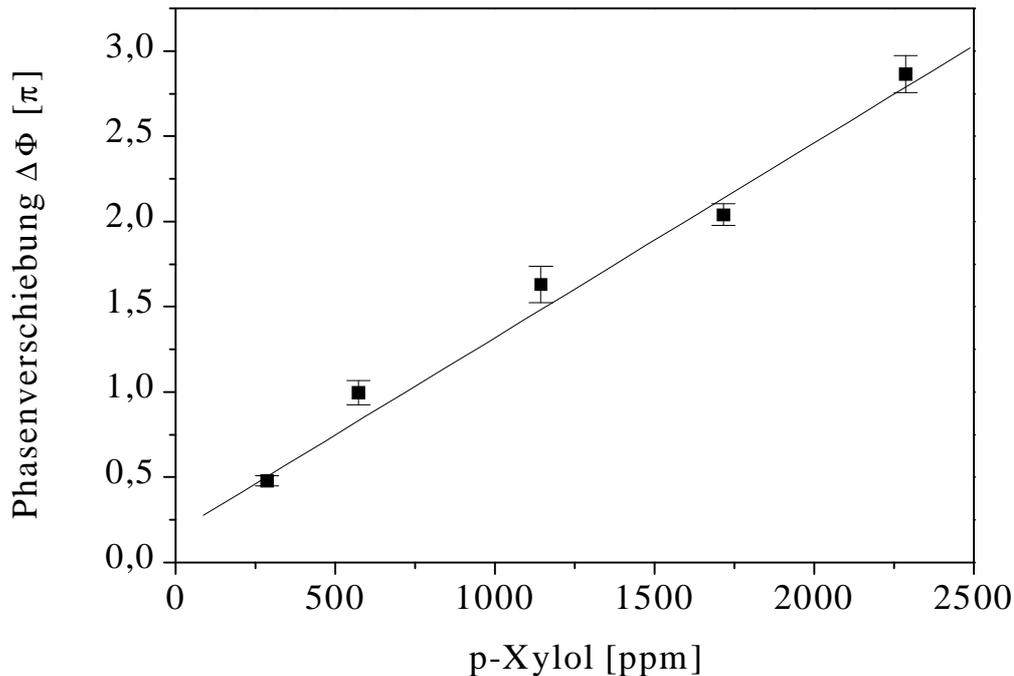


Abbildung 45: Kalibrierkurve für p-Xylol auf SE30 auf IMZ. Die Kurve zeigt anders als bei den Messungen mit einer flüssigkristallinen Deckschicht einen linearen Zusammenhang zwischen eingesetzter Analytkonzentration und der Phasenverschiebung.

Die lineare Regression an die experimentellen Daten liefert die Relation

$$\Delta\Phi = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot c_A + 0,178$$

für die p-Xylolkonzentration c_A auf SE30. Die durchgeführten Kalibrierexperimente an SE30 zeigen alle einen linearen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Analytkonzentration c_A und der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$. Die geringen Steigungen der Kalibriergeraden mit SE30 in Abbildung 43 und Abbildung 45 deuten darauf hin, daß sich der Brechungsindex des Polymers aufgrund der Analyteinlagerung nur wenig ändert. Der lineare Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und der Phasen-

verschiebung scheint zunächst der nichtlinearen Transferfunktion zu widersprechen. Der analytabhängige Brechungsindex der sensitiven Schicht ist immer mit der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ über die nichtlineare Transferfunktion Γ_{MZI} des Transducers verknüpft. Geht man von einer unspezifischen Sorption [72] des Analyten in SE30 aus, so müßten die $\Delta\Phi$ Werte in Abbildung 43 und Abbildung 45 die Nichtlinearität der Transferfunktion wiedergeben. Der Grund für die lineare Kalibrierfunktion ist die geringe Steigung der Transferfunktion Γ_{MZI} in der Umgebung von $n_{SE30} = 1,406$ und die geringe Brechungsindexänderung von SE30 in Folge der Analyteinwirkung. Mit Hilfe der inversen Transferfunktion berechnet man aus den $\Delta\Phi$ Werten für den Brechungsindex von SE30 unter Analyteinwirkung ein $\Delta n_{SE30} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ für TCE und ein $\Delta n_{SE30} = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ für p-Xylol. Die geringe Änderung des Polymerbrechungsindex n_{SE30} unter Analyteinfluß konnte durch ellipsometrische Messungen bestätigt werden. In guter Übereinstimmung zu den Mach-Zehnder Ergebnissen wird in [69] die Sensitivität von SE30 gegen TCE mit $\Delta n_{SE30} = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ angegeben. Die geringe Brechungsindexänderung unter Analyteinwirkung führt dazu, daß die Nichtlinearität der Transferfunktion Γ_{MZI} hier nicht zum Tragen kommt. Daher findet man für die Darstellung der $\Delta\Phi$ Werte in Abbildung 43 und Abbildung 45 eine Kalibriergerade.

Ein ganz anderes Bild zeigt das Kalibrierexperiment in Abbildung 46 mit dem modifizierten Polymer DCS75 und dem polaren 1-Hexanol. Hier kann ein linearer Zusammenhang erst ab einer Hexanolkonzentration von 70 ppm angenommen werden. Der anfängliche Kurvenverlauf deutet vielmehr auf ein Sättigungsverhalten hin. Deshalb wurde die Regression an die Kalibrierdaten in Abbildung 46 mit einer Langmuir-Henry Funktion durchgeführt. Die Funktion beschreibt die Superposition einer sättigungskontrollierten und einer unspezifischen, diffusionskontrollierten Analytsorption. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten liefert

$$\Delta\Phi = \frac{1}{1 + P_1 c_A} + P_2 c_A \quad \text{Gl. (75)}$$

mit den Parametern $P_1 = 14,18 \pm 1,19$ und $P_2 = 8,45 \cdot 10^{-3} \pm 9,00 \cdot 10^{-5}$. Werden dem Langmuir-Term weitere Parameter hinzugefügt, so korrelieren die Parameter untereinander und der Fehler für die einzelnen Parameter nimmt zu. Der Langmuir-Term beschreibt den Einfluß der polaren Seitengruppen auf die Sorption von 1-Hexanol in DCS75.

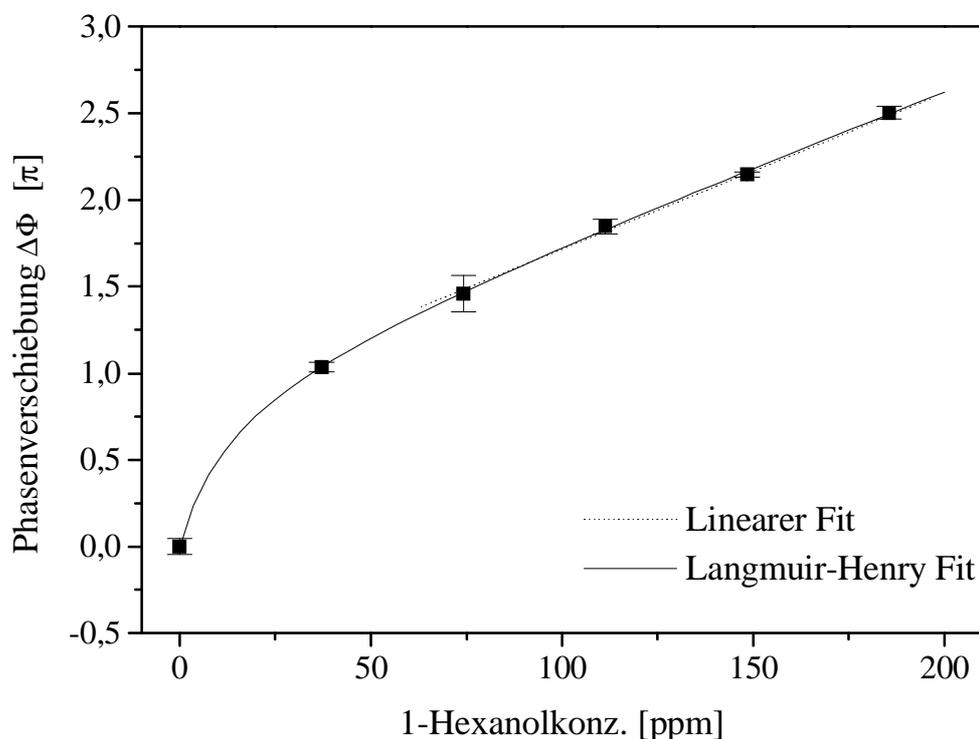


Abbildung 46: Regression an die Kalibrierdaten von 1-Hexanol auf DCS75. Das in den Seitenketten modifizierte Polymer zeigt eine Langmuir-Henry Sorption. Für Hexanolkonzentrationen oberhalb von 70 ppm überwiegt die Henry-Sorption in das Hauptgerüst des polymeren Netzwerkes.

Die Sorption von 1-Hexanol in das unpolare Hauptgerüst des Polymers wird durch den linearen Henry-Term beschrieben. Dabei verläuft die Henry-Sorption langsamer als die Sorption an die polaren Seitengruppen. Erst ab einer Hexanolkonzentration von 70 ppm überwiegt die lineare Form des Henry-Terms. Die unspezifische Sorption in das polymere

Netzwerk ist der Grund dafür, daß die Kalibrierkurve für DCS75 mit zunehmender Analytkonzentration weiter ansteigt und sich nicht einem Sättigungswert annähert.

Insgesamt zeigen die Kalibrierexperimente mit den polysiloxanbasierten Systemen SE30 und DCS75 keinen überproportionalen Zusammenhang zwischen der eingesetzten Analytkonzentration und dem Brechungsindex der Polymerschicht. Der Brechungsindex der beiden Polymere ist allein durch den Mischbrechungsindex gegeben. Die Kalibriergeraden für p-Xylol und für TCE auf SE30 bedeuten eine konstante Sensitivität des Polymers gegenüber dem jeweiligen Analyten. Im Gegensatz dazu reagierte der PYP-Flüssigkristall überproportional auf die Analytexposition. In Abbildung 47 sind die Sensitivitäten von SE30 und dem PYP-Flüssigkristall gegen die p-Xylolkonzentration aufgetragen.

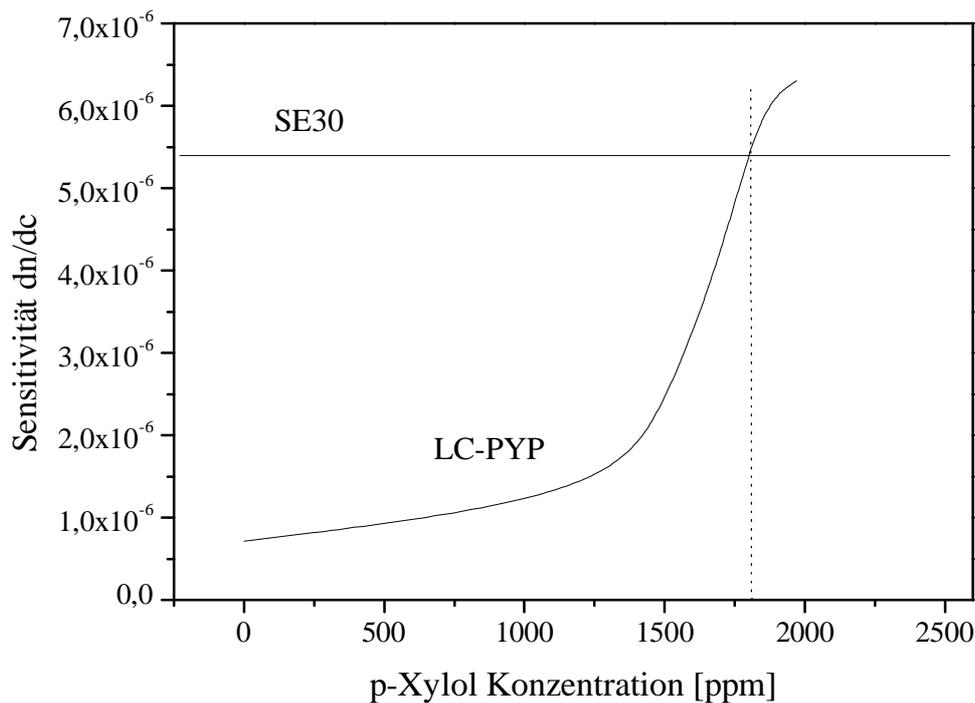


Abbildung 47: Sensitivität für SE30 und PYP gegenüber p-Xylol. Die Sensitivität von SE30 ist konstant. Die Sensitivität des PYP-Flüssigkristalls hingegen ist von der p-Xylolkonzentration abhängig.

Bei niedrigen Analytkonzentrationen ist die Sensitivität von SE30 deutlich höher als die des PYP-Flüssigkristalls. Erst ab 1500 ppm p-Xylol steigt

die Sensitivität des PYP-Flüssigkristalls steil an. Oberhalb einer p-Xylokonzentration von 1700 ppm reagiert der PYP Flüssigkristall empfindlicher auf den Analyten als das SE30. Die nichtlineare Kalibrierfunktion des PYP-Flüssigkristalls bedingt eine, von der Analytkonzentration abhängige, Sensitivität die mit der Analytkonzentration ansteigt. D.h. je mehr Analyt bereits in den Flüssigkristall eindiffundiert ist, desto sensibler reagiert der Flüssigkristall. Im Gegensatz zu dem isotropen Polymer SE30 wird der Brechungsindex des PYP-Flüssigkristalls nicht allein durch den Mischbrechungsindex, sondern auch durch den Ordnungsgrad bestimmt. Der eindiffundierende Analyt stört die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle und reduziert damit den Ordnungsgrad. Je mehr Analytmoleküle eindiffundieren, desto stärker wird der Ordnungsgrad reduziert. Dabei hat der Ordnungsgrad einen wesentlich größeren Einfluß auf den Brechungsindex des Flüssigkristalls als der dichteabhängige Mischbrechungsindex. Dies verdeutlicht ein weiterer Vergleich zwischen dem PYP-Flüssigkristall und SE30 in Abbildung 48.

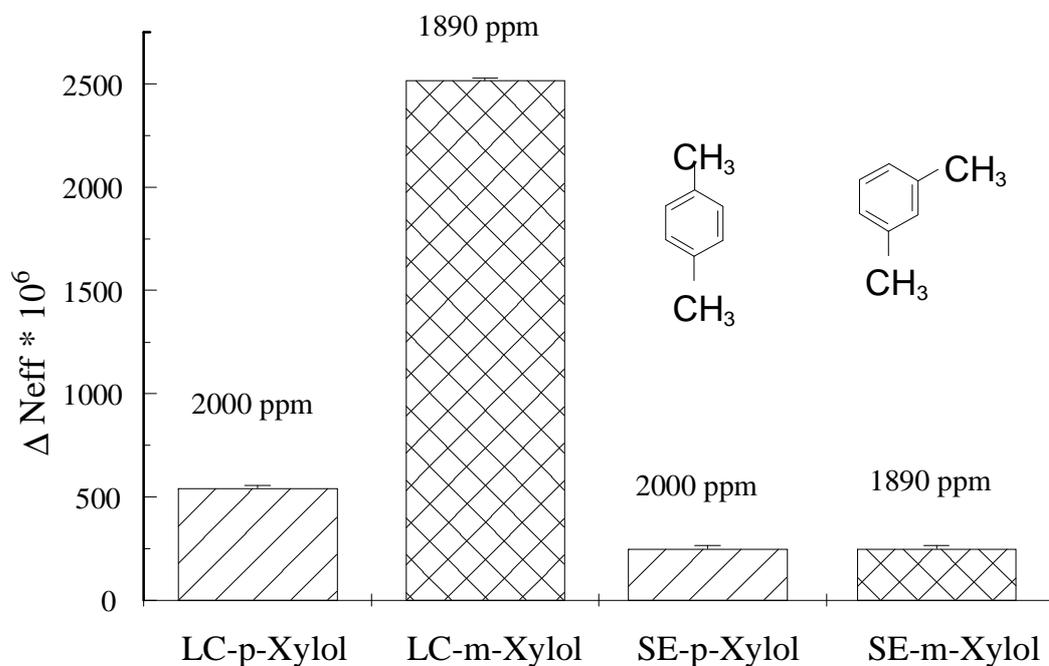


Abbildung 48: Vergleich von flüssigkristalliner und isotroper Sensorschichten für m-Xylo und p-Xylo.

Für Analytkonzentrationen, die oberhalb des Schnittpunktes der beiden Sensitivitäten in Abbildung 47 liegen, erhält man mit der flüssigkristallinen Transduktionsschicht höhere Werte für $\Delta\Phi$ und ΔN_{eff} . Ferner zeigt Abbildung 48 auch, daß der Ordnungsgrad nicht nur die Sensitivität, sondern auch die Selektivität beeinflusst. Der PYP-Flüssigkristall reagiert wie schon aus den Kalibrierexperimenten bekannt ist, deutlich unterschiedlich auf die beiden Xylolisomere. Das SE30-System zeigt dagegen keinen signifikanten Unterschied (ANOVA mit einem Signifikanzniveau von 0,05) in den gemessenen Signalwerten.

5.4 Phasenübergänge des Flüssigkristalls

Eines der außerordentlichen Charakteristika von Flüssigkristallen ist der Phasenübergang vom flüssigkristallinen, anisotropen und geordneten Zustand in den isotropen Zustand. Die molekular statistische Theorie von Maier und Saupe beschreibt den Ordnungsgrad S eines nematischen Systems als eine Größe, die sich am Phasenübergang diskontinuierlich ändert. Bei den folgenden Messungen induzierte der Analyt den Phasenübergang. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Flüssigkristallen in homogen planarer und homöotroper Orientierung durchgeführt. Der Simulation analytinduzierter Phasenübergänge kommt bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse eine besondere Bedeutung zu.

5.4.1 PYP System in homogener Orientierung

Mit einer PYP-Schicht in homogen planarer Orientierung auf einem Gitterkoppler wurde mit den Benzolderivaten m-Xylol, p-Xylol und Toluol in unterschiedlicher Konzentration eine Messung über 14 Stunden hinweg durchgeführt. Während der gesamten Meßdauer zeigte die Basislinie eine Änderung von $\Delta N_{eff} = 70,237 \cdot 10^{-6}$. Das entspricht einer Änderung pro Stunde von 0,2 % des Maximalwertes.

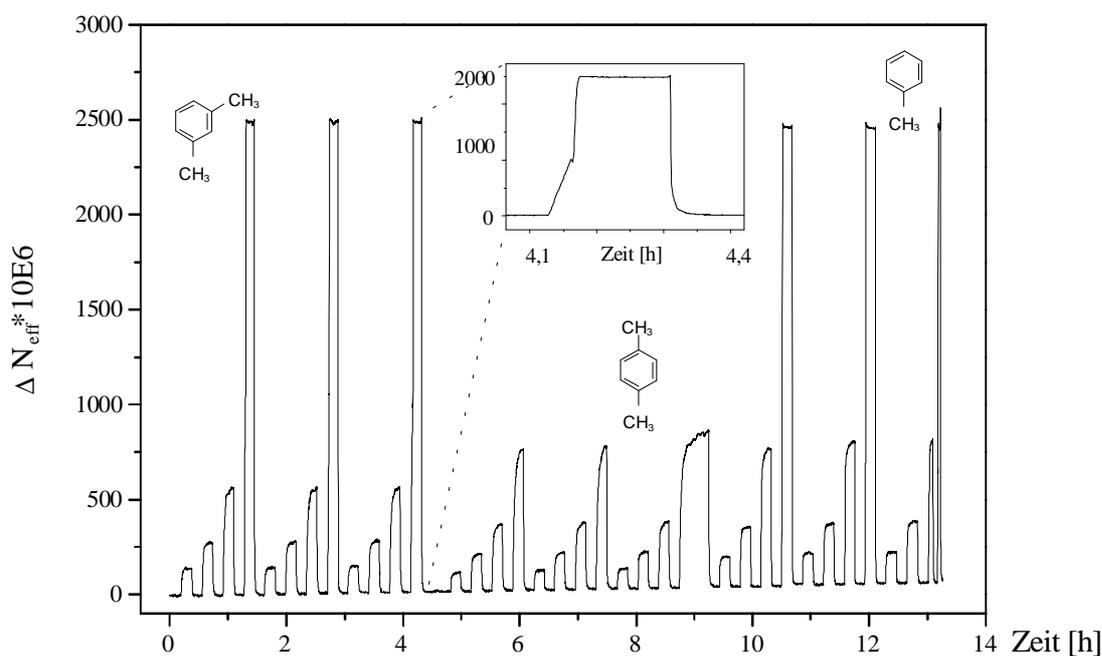


Abbildung 49: Die Signalantwort eines PYP beschichteten Gitterkopplers aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen von *m*-Xylol (810 ppm, 1220 ppm, 1620 ppm, 2030 ppm), *p*-Xylol (860 ppm, 1290 ppm, 1720 ppm, 2150 ppm) und Toluol (2880 ppm, 4320 ppm, 5760 ppm, 7200 ppm). Die Detailzeichnung zeigt einen analytinduzierten Phasenübergang des Flüssigkristalls.

Für jeden der drei Analyten wurde die Konzentration um einen konstanten Betrag erhöht. Für 2030 ppm *m*-Xylol erhält man einen deutlich unterschiedlichen Signalverlauf als für die niedrigeren Analytkonzentrationen. Das Meßsignal steigt sprunghaft auf das vierfache des vorherigen Wertes an. Der Signalverlauf, wie er in der Vergrößerung in Abbildung 49 dargestellt ist, entspricht nicht dem Kurvenverlauf aus den bisherigen Messungen. Eine vergleichbare Änderung im Signalverlauf findet man auch für 7200 ppm Toluol. Auch hier steigt das Meßsignal sprunghaft an. Dieses Phänomen kann nur durch einem Phasenübergang erklärt werden. Hier ändert sich, der Maier-Saupe Theorie zufolge, der Ordnungsgrad diskontinuierlich um $\Delta S = 0,44$ und dies führt dann zu einer deutlichen Änderung des Brechungsindex und somit zu einer sprunghaften Änderung des Meßsignals. Der Phasenübergang des Flüssigkristalls wurde offenbar durch den eindiffundierenden Analyten induziert. Die ursprüngliche

Orientierung der Flüssigkristallmoleküle wird durch die Analytmoleküle derart gestört, daß die langreichweitige Ordnung in dem nematischen System zusammenbricht. Für p-Xylol hingegen wurde kein Phasenübergang beobachtet. Die Analytkonzentration war zu gering gewählt. Da bei den Kalibrierexperimenten der vorangegangenen Kapitel kein Phasenübergang beobachtet wurde, sollte nun ein mit PYP beschichtetes Mach-Zehnder Interferometer mit Toluol über einen extrem breiten Konzentrationsbereich hinweg kalibriert werden. Trifft die Hypothese zu und wird der Phasenübergang tatsächlich durch den Analyten induziert, so muß dies bei höheren Konzentrationen als bei den bisherigen Messungen in Abbildung 35 und Abbildung 38 der Fall sein. Das Ergebnis des erneuten Kalibrierexperimentes ist in Abbildung 50 dargestellt.

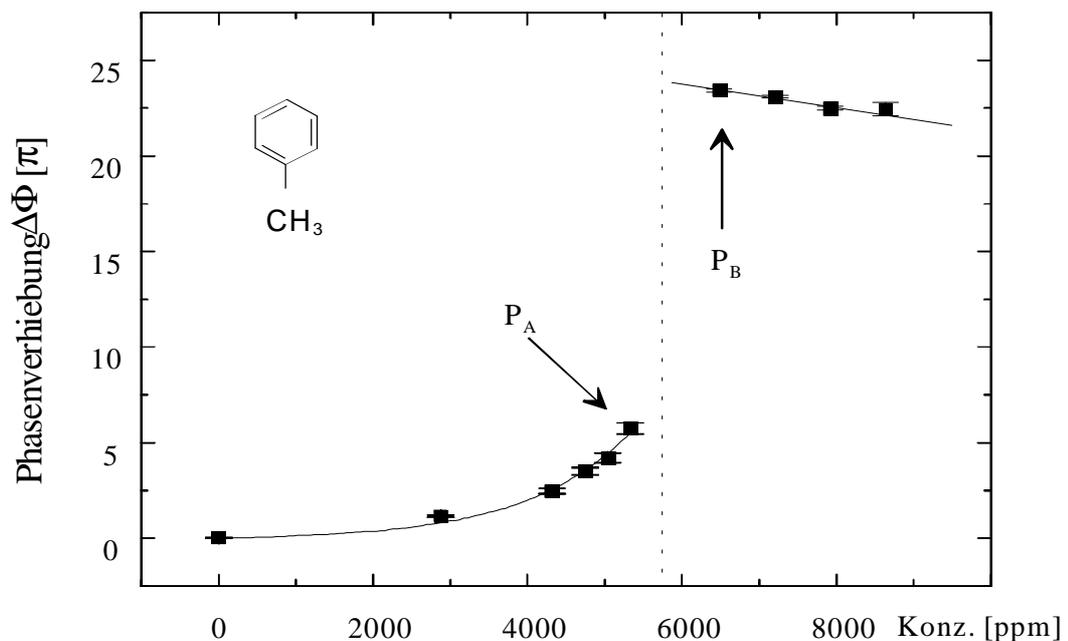


Abbildung 50: Kalibrierkurve für Toluol. Die Kurve zeigt ein nicht-lineares Verhalten im nematischen Bereich und ein lineares Signalverhalten nach dem Phasenübergang im isotropen Bereich.

Die Kalibrierkurve zerfällt dabei in zwei unterschiedliche Bereiche. Für Konzentrationen unterhalb von 6000 ppm zeigt die Kurve einen nicht-linearen Verlauf wie er bereits aus Abbildung 35 und Abbildung 38 bekannt ist. Nach dem steilen Anstieg setzt sich der Kurvenverlauf aber nicht fort, sondern bricht oberhalb von 6000 ppm ab und verläuft linear

mit einer geringen negativen Steigung. Dies ist ein sicheres Indiz für einen Phasenübergang. Nach dem Phasenübergang reagiert das System nicht mehr als geordneter Flüssigkristall, sondern als eine isotrope Flüssigkeit, deren Mischbrechungsindex nur noch durch die Dichteänderung bestimmt wird. Die Kalibrierkurve verläuft nun deutlich flacher und linear, denn im isotropen Bereich gibt es keinen zusätzlichen Einfluß des Ordnungsgrades auf den Brechungsindex. Die negative Steigung ergibt sich aus dem geringeren Brechungsindex von Toluol ($n=1,496$) gegenüber dem Brechungsindex von PYP im isotropen Zustand ohne Analyt ($n_{iso} = 1,567$). Die Durchmischung führt hier also zu einer Verringerung des Brechungsindex, wo hingegen die Durchmischung vor dem Phasenübergang zu einer Erhöhung des Brechungsindex geführt hat. Der Phasenübergang vom nematischen zum isotropen Zustand ist durch den deutlichen Sprung in der Kalibrierkurve zu erkennen. Dem entsprechend zeigt die Meßkurve im Punkt P_B (Abbildung 51) eine deutlich höhere Anzahl an Extrema als im Punkt P_A (Abbildung 52). Betrachtet man die zeitliche Abfolge der Extrema in den beiden Intensitätskurven, so ändert sich am Phasenübergang die Dynamik, mit der die Brechungsindexänderung abläuft. Ohne Phasenübergang wird die Frequenz der Extremawechsel kontinuierlich verringert bis das Konzentrationsgefälle ausgeglichen und ein stationärer Zustand erreicht ist (Abbildung 51). Findet dagegen ein Phasenübergang statt, so beobachtet man ein anderes Verhalten der Extremawechsel. Aufgrund der Diffusion verlangsamt sich zunächst die Frequenz, mit der die Extrema durchlaufen werden und steigt dann aber während des Phasenübergangs wieder an. Erst in der isotropen Phase verlangsamt sich der Extremawechsel wieder (Abbildung 52).

In der Abbildung 51 und Abbildung 52 sind die stark unterschiedlichen Intensitätsverläufe am Interferometerausgang vor und nach dem Phasenübergang nochmals dargestellt.

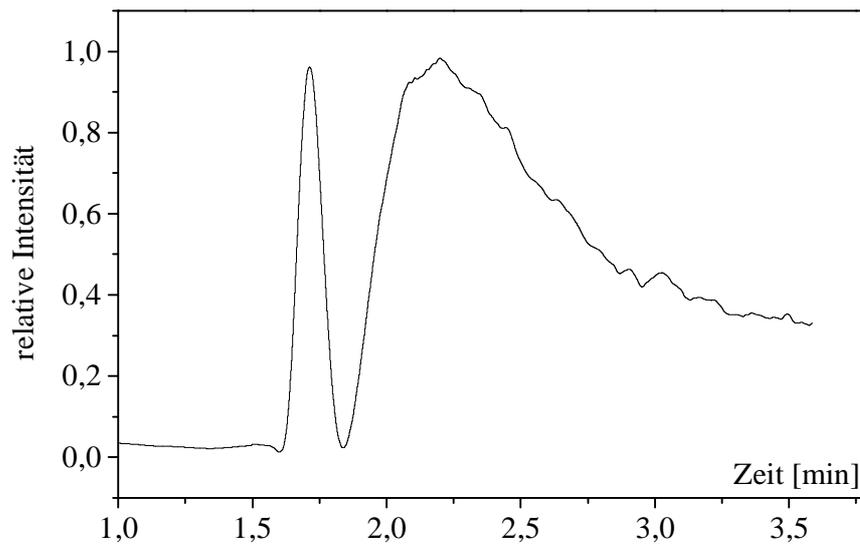


Abbildung 51: Intensitätsverlauf am Interferometerausgang ohne einen Phasenübergang (entspricht $\Delta\Phi$ am Punkt P_A in Abbildung 50).

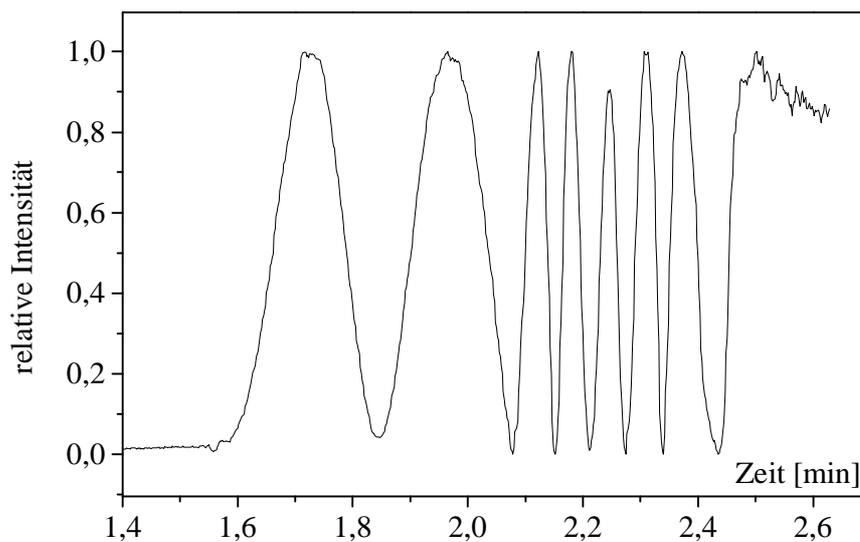


Abbildung 52: Intensitätslauf mit einem Phasenübergang (P_B in Abbildung 50). Der Phasenübergang ist mit mehreren deutlichen Intensitätswechseln verbunden.

Wiederholt man die Kalibrierung des PYP-Flüssigkristalls mit den beiden Xylolisomeren bei hohen Analytkonzentrationen, so läßt sich auch hier ein Phasenübergang durch die Analyten induzieren. Der Kurvenverlauf in Abbildung 53 zeigt dabei die gleichen Charakteristika wie die zweigeteilte Kalibrierkurve für Toluol in Abbildung 50.

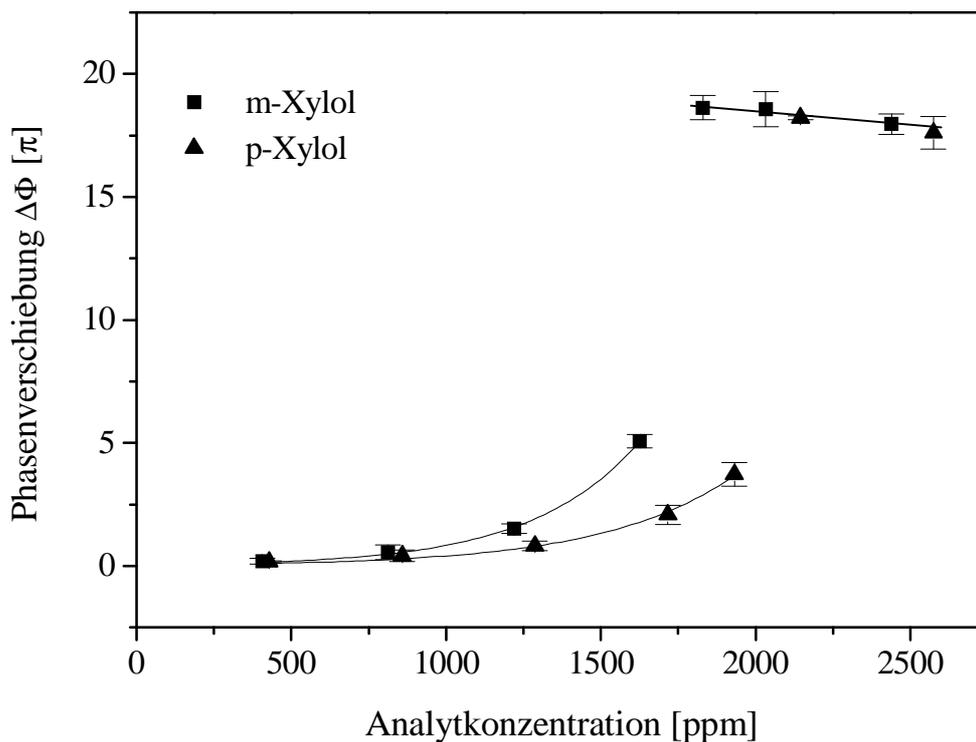


Abbildung 53: Kalibrierkurven für *m*-Xylol und *p*-Xylol auf dem PYP-Flüssigkristall. Im nematischen Bereich verlaufen die Kalibrierkurven der beiden Isomere noch getrennt. Im isotropen Bereich wird die Trennung aufgehoben.

Im isotropen Bereich fallen die ansonsten unterschiedlichen Kalibrierkurven für *p*-Xylol und *m*-Xylol zusammen. Der Einfluß der unterschiedlichen Molekülformen auf den Ordnungsgrad ist hier aufgehoben. Die Trenneigenschaften des PYP-Flüssigkristalls sind demnach eng mit dem Ordnungsgrad im nematischen Zustand verbunden. Der Vergleich der Phasenübergänge für Toluol, *m*-Xylol und *p*-Xylol zeigt auch, daß die für einen Phasenübergang notwendige Analytkonzentration keine Konstante, sondern vom Analyten selbst abhängig ist.

5.4.2 Modell für einen analytinduzierten Phasenübergang

Am Phasenübergang sind die freien Energien des isotropen und des nematischen Zustandes einander gleich. Aus Gl. (61) folgt

$$G^*(S=0) = G^*(S \neq 0) \quad \text{Gl. (76)}$$

bzw.

$$0 = \frac{1}{2}A(T)S^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \frac{1}{2}\eta x S^2. \quad \text{Gl. (77)}$$

Da auf der rechten Seite von Gl. (77) $S \neq 0$ gilt, kann man dann auch

$$\frac{1}{2}(A(T) + \eta x) - \frac{1}{3}BS + \frac{1}{4}CS^2 = 0 \quad \text{Gl. (78)}$$

schreiben. Zusammen mit der Bedingung, daß $\frac{\partial G^*}{\partial S} = 0$, erhält man dann

$$-\frac{1}{3}B + \frac{1}{2}CS = 0 \quad \text{Gl. (79)}$$

und damit

$$S_c = \frac{2B}{3C}. \quad \text{Gl. (80)}$$

D.h. der Ordnungsparameter S_c am Phasenübergang ist unabhängig von der relativen Analytkonzentration, die den Phasenübergang induziert hat. Dies scheint zunächst ein Widerspruch zu den unterschiedlichen Analytkonzentrationen in Abbildung 50 und Abbildung 53 zu sein. Das Ergebnis deckt sich aber mit der Folgerung aus der Maier-Saupe Theorie, daß der Ordnungsgrad bei jedem flüssigkristallinen System am Phasenübergang mit $S_c = 0,44$ eine Konstante ist. Die Gl. (80) bedeutet, daß der Phasenübergang immer dann stattfindet, wenn der Ordnungsgrad durch den Analyten soweit reduziert ist, daß $S = 0,44$ ist. Die für einen Phasenübergang notwendige Analytkonzentration läßt sich dann aus dem Ausdruck für den analytabhängigen Ordnungsgrad berechnen. Auf diese Grenzkonzentration wird an einer späteren Stelle noch ausführlicher

eingegangen. Aus dem modifizierten Landau-deGennes Modell läßt sich noch eine weitere, für die Interpretation der Meßergebnisse, wichtige Gleichung ableiten. Setzt man nämlich den Ausdruck für den Ordnungsparameter S in Gl. (78) ein, so sind die Ausdrücke für die beiden freien Energien am Phasenübergang nur dann gleich, wenn

$$A(T_c) + \eta x = \frac{2 B^2}{9 C}. \quad \text{Gl. (81)}$$

Da $A(T)$ am Phasenübergang das Vorzeichen ändert, kann man $A(T)$ in der Umgebung des Phasenübergangs durch $A(T) = a(T - T^*)$ mit $T^* < T_c$ approximieren [31]. Wobei jetzt a und T^* die Konstanten des Systems sind. Für den Klärpunkt findet man dann den Ausdruck

$$T_c = T^* + \frac{2 B^2}{9 C} - \frac{\eta x}{a}. \quad \text{Gl. (82)}$$

D.h. der Klärpunkt ist linear von der effektiven Analytkonzentration $\eta x / a$ abhängig. Die Analytzugabe führt also zu einer Reduzierung des Klärpunkts. Damit ist auch klar, wie die Analytzugabe einen Phasenübergang induzieren kann. Der Klärpunkt wird durch den Analyten soweit reduziert bis T_c der Arbeitstemperatur entspricht und $\Delta S = 0,44$ wird. In [73] wird ausgehend von einer ab-initio Rechnung eine Darstellung gefunden, bei der sich eine Beimischung von isotropen Dotierstoffen ebenfalls linear auf den Klärpunkt auswirkt. Beide Ansätze, der Störungsansatz und die ab-initio Rechnung, führen auf dasselbe Ergebnis. In Gl. (82) geht der Störparameter η ein. Damit ist die Grenzkonzentration, die einen Phasenübergang auslöst, keine konstante Größe, sondern von der Wechselwirkung zwischen dem Flüssigkristall und dem Analyten abhängig. Dieser Sachverhalt konnte bereits durch den Vergleich der Phasenübergänge von m-Xylol und p-Xylol in Abbildung 53 und von Toluol in Abbildung 50 experimentell abgeleitet werden. Die Bedeutung der Größe T^* ergibt sich aus der zweiten Ableitung der freien Energie nach dem Ordnungsgrad und wird im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert. Der Wert für T^* liegt typischerweise nur einige

Kelvin unterhalb des Klärpunktes und wird auch als „super cooling“ Temperatur bezeichnet [30].

5.4.3 Der zeitliche Verlauf des Phasenübergangs

Betrachtet man den Brechungsindex des Flüssigkristalls n_{\perp} unter Analyt- einwirkung, so wird n_{\perp} aufgrund der Änderung des Ordnungsgrads S zunächst zunehmen. Wird die Messung mit einem Mach-Zehnder Interferometer durchgeführt, ergibt sich aus der Periodizität der cosinus- förmigen Intensitätsmodulation am Interferometerausgang das Problem, daß eine Verringerung des Brechungsindex im isotropen Bereich nicht immer als eine Verringerung der Intensität erkannt wird (Abbildung 54).

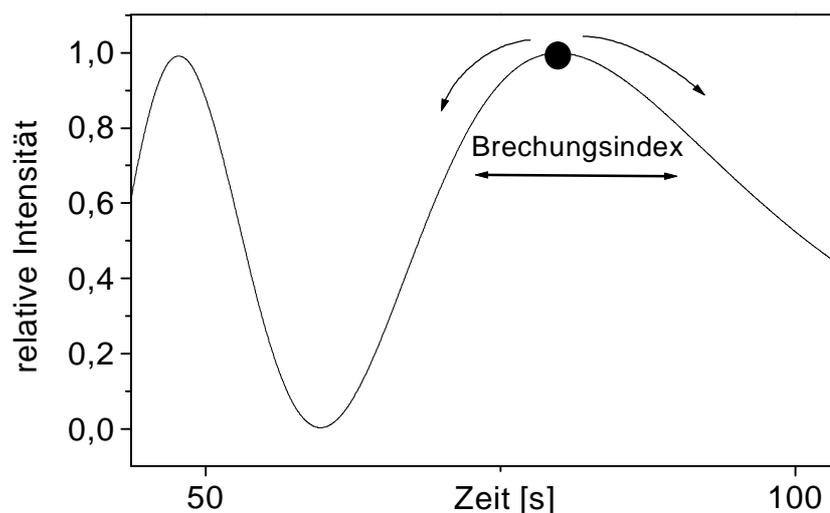


Abbildung 54: Simulierte Intensitätskurve am Ausgang des Mach-Zehnder Interferometers. Fällt der Brechungsindex am Phasenübergang mit einem Maximum der Intensitätskurve zusammen, so verringert sich das Interferometersignal in jedem Fall, unabhängig davon ob sich der Brechungsindex nun verringert oder vergrößert.

Fällt zum Beispiel der Umkehrpunkt des Brechungsindex mit einem Maximum der Intensitätskurve zusammen, so folgt darauf immer eine Verringerung des Meßsignals unabhängig davon, ob der Brechungsindex nun weiter ansteigt oder wieder verringert wird (siehe Abbildung 54). Bei einem Gitterkoppler hingegen ergibt eine Verringerung von n_{\perp} immer

auch eine Verringerung des Meßsignals. Für die zeitaufgelöste Darstellung des Phasenübergangs wurde deshalb die Meßreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen von *p*-Xylol mit einem Gitterkoppler durchgeführt (Abbildung 55).

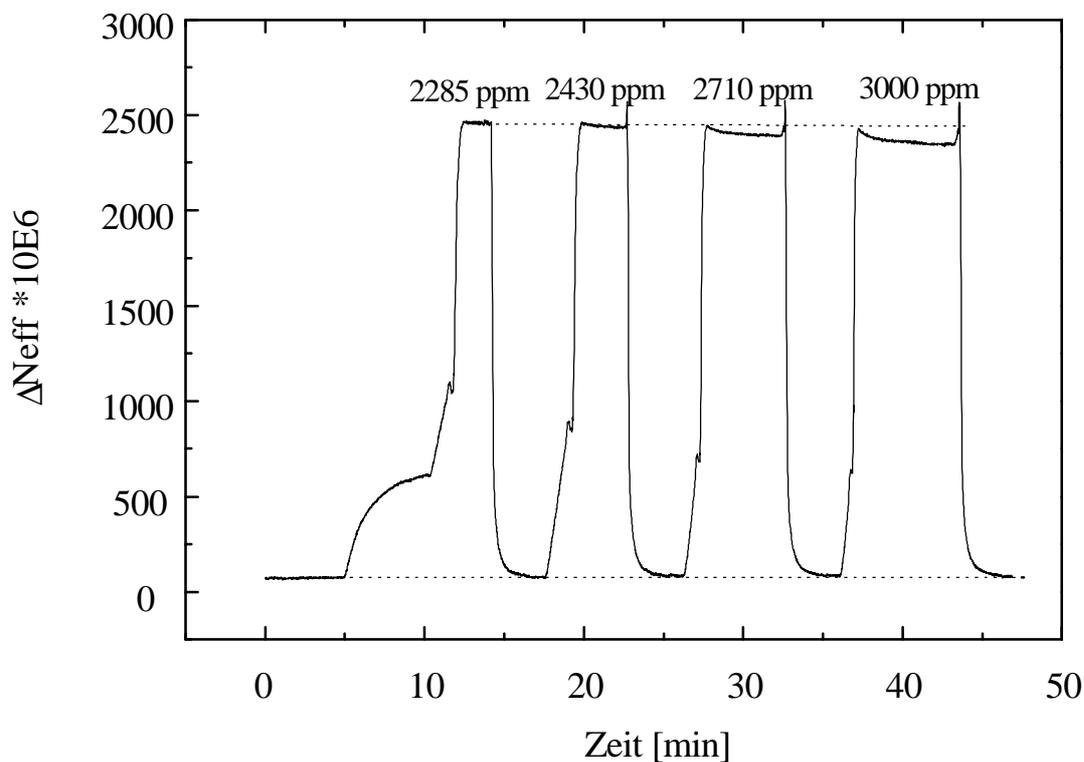


Abbildung 55: Phasenübergänge induziert durch unterschiedlich hohe Konzentrationen von *p*-Xylol. Die Anfangssteigung der Kurven ist aufgrund der Eindiffusion des Analyten konzentrationsabhängig. Die Signale zeigen im Gleichgewichtszustand eine deutliche Verringerung des Meßsignals bei ansteigender Konzentration. Das Meßsignal durchläuft dabei ein Maximum.

Die eingesetzten Analytkonzentrationen induzierten alle einen Phasenübergang in dem PYP-Flüssigkristall. Die vier Signale in Abbildung 55 lassen sich daher in einen flüssigkristallinen und einen isotropen Bereich einteilen.

Isotroper Bereich

Im Fall des PYP-Flüssigkristalls ist der Brechungsindex im isotropen Bereich n_{iso} größer als der Brechungsindex von p-Xylol, so daß die Durchmischung mit dem Analyten vor Erreichen des Endzustandes zu einer Verringerung des Mischungsbrechungsindex führt. D.h. das Meßsignal durchläuft vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes einen Maximalwert (Abbildung 55) und nimmt im isotropen Bereich mit steigender Analytkonzentration ab.

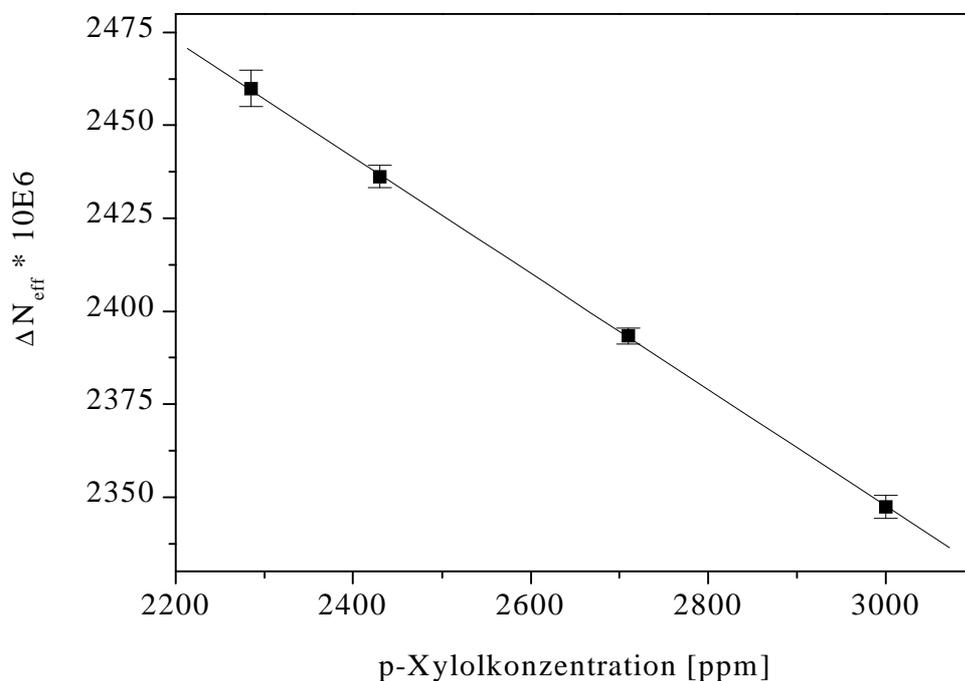


Abbildung 56: Lineare Regression an die ΔN_{eff} -Werte aus den Messungen in der vorstehenden Abbildung 55.

In Abbildung 56 sind die Endwerte der stationären Zustände aus Abbildung 55 gegen die eingesetzte Analytkonzentration aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen der Änderung des effektiven Brechungsindex und der eingesetzte Analytkonzentration wird durch die Relation

$$\Delta N_{eff} \cdot 10^6 = -0,156 \cdot c_A + 2816,680$$

beschrieben. Je höher die eingesetzte Analytkonzentration ist, desto geringer ist der Endwert des Meßsignals im isotropen Zustand.

Flüssigkristalliner Bereich

Für 2000 ppm p-Xylol zeigt der Signalverlauf in Abbildung 57 (Detailansicht aus Abbildung 55) zunächst keinen Phasenübergang. Der Signalverlauf ist allein durch die Diffusion gekennzeichnet. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf 2285 ppm steigt die Kurve dann linear an und zeigt in P_M einen sprunghaften Anstieg. Dieser sprunghafte Anstieg läßt sich auf die Änderung des Ordnungsgrades am Phasenübergang von $\Delta S = 0,44$ und auf die damit verbundene Brechungsindexänderung zurückführen.

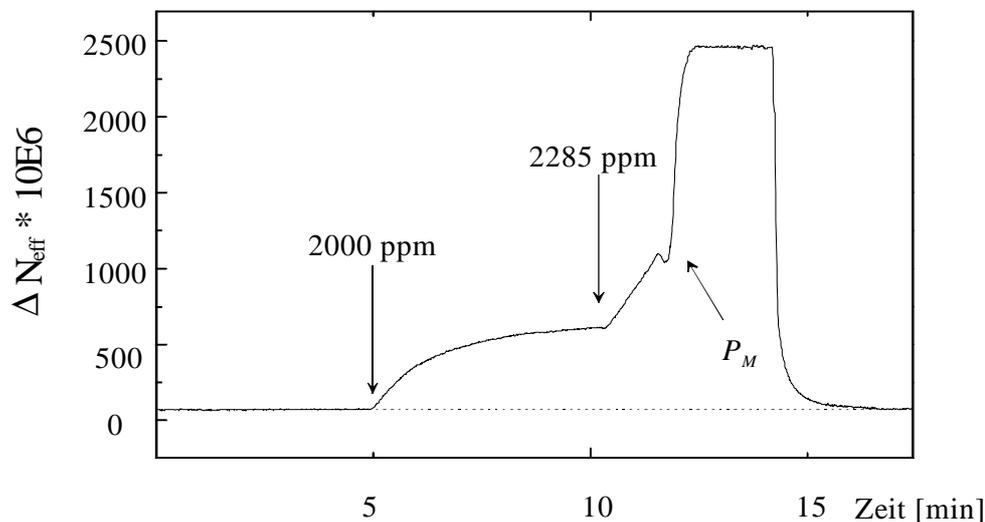


Abbildung 57: Analytinduzierter Phasenübergang mit p-Xylol auf einem PYP beschichteten Gitterkoppler. Für 2000 ppm p-Xylol zeigt der Flüssigkristall noch keinen Phasenübergang. Die geringe Erhöhung um 285 ppm induziert einen Phasenübergang der mit einer deutlichen Signalerhöhung verbunden ist. Ohne Analyt wird der Flüssigkristall reorganisiert und das Signal geht auf die Basislinie zurück.

Der Signalverlauf zeigt allerdings im Punkt P_M eine Besonderheit. Vor dem sprunghaften Anstieg verringert sich der Signalwert; die Kurve hat in P_M ein lokales Minimum. Im vorliegenden Fall wird der Brechungsindex n_{\perp} des PYP-Flüssigkristalls gemessen. Gemäß Gl. (68) führt eine Verringerung des Ordnungsgrades um δS wegen $\alpha > \beta$ aber zu einer Erhöhung des Brechungsindex um $\delta n_{\perp} = \rho (\alpha - \beta) \delta$. Das lokale Minimum in P_M ist also durch die Reduzierung des Ordnungsgrades allein nicht zu

erklären. Vielmehr deutet die systematische Verschiebung des Minimums zu kleineren N_{eff} -Werten bei steigender Konzentration auf den Einfluß der Dichte hin. Das lokale Minimum tritt bei der vorliegenden Messung in Abbildung 55 zwar immer in Verbindung mit einem Phasenübergang auf, wird aber nicht generell bei einem Phasenübergang beobachtet. Die Messungen mit TCE auf den PYP und CCP-Flüssigkristallen zeigen trotz Phasenübergang kein lokales Minimum. Das lokale Minimum ist für den Fall von p-Xylol auf PYP zwar mit dem Phasenübergang von PYP verbunden, kennzeichnet den Übergang aber nicht. Dies wird durch die folgende Überlegung verdeutlicht:

An den vorangegangenen Messungen mit den Xylolisomeren konnte gezeigt werden, daß der Ordnungsgrad S einen größeren Einfluß auf die Brechungsindexänderung hat als die Dichte ρ .

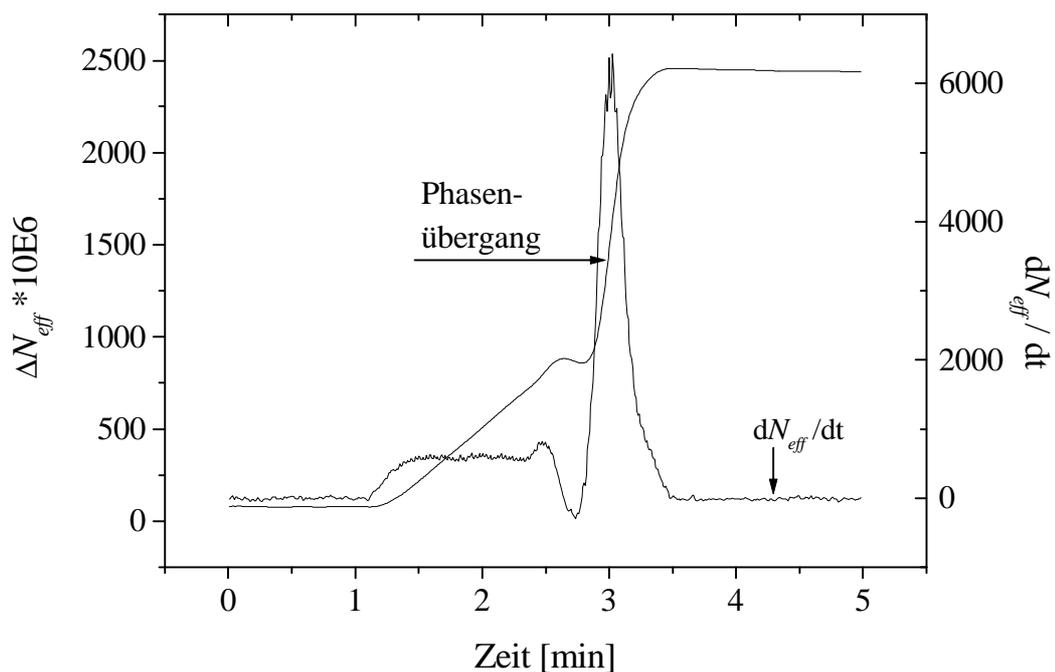


Abbildung 58: Meßkurve und Ableitung nach der Zeit für einen von p-Xylol induzierten Phasenübergang des PYP-Flüssigkristalls.

Am Phasenübergang sollte demnach die Brechungsindexänderung aufgrund von $\Delta S = 0,44$ maximal sein. In Abbildung 58 sind die Messkurve und die 1. Ableitung nach der Zeit dargestellt. Aus der

Ableitung dN_{eff}/dt erkennt man, daß der Phasenübergang, also das Maximum der Ableitung, nicht mit dem lokalen Minimum zusammenfällt. Um das Phänomen des lokalen Minimums zu klären, wurde der analytinduzierte Phasenübergang mit den Daten von p-Xylol und denen des PYP-Flüssigkristall simuliert.

5.4.4 Simulation des lokalen Minimums

Um den Verlauf der N_{eff} Kurve zu simulieren, wurde für die Analytdiffusion die zeitliche Entwicklung mit

$$x(t) = x_f \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \right) \quad \text{Gl. (83)}$$

angesetzt. Dabei ist x_f die Konzentration im Gleichgewichtszustand, t die Zeit, τ die Zeitkonstante der Diffusion und t_0 der Zeitpunkt, zu dem die Diffusion beginnt. Die Simulation ergibt, daß ein lokales Minimum in der N_{eff} -Kurve nur dann vorkommt, wenn die Materialparameter A und B geändert werden. D.h. entweder beschreibt die Simulation den Anfang der Diffusion oder - mit geänderten Parametern A und B - das lokale Minimum. Eine Regression an die komplette Kurve war ohne eine Änderung der Materialparameter A und B nicht möglich. Dies gibt Anlaß zu der Vermutung, daß sich bei einer hohen Analytkonzentration die Materialparameter des Ensembles durch den isotropen Anteil ändern. Es ist durchaus möglich, daß sich in einem ansonsten flüssigkristallinen Material eine isotrope Gastphase ausbildet. Wie bereits erwähnt, ergibt sich die Bedeutung der Größe T^* aus der zweiten Ableitung der freien Energie nach dem Ordnungsgrad. Für $T^* < T < T_c$ ist

$$\frac{\partial^2 G}{\partial S^2} = a(T - T^*) + 2BS + 3CS^2 + \eta x \quad \text{Gl. (84)}$$

und damit bleibt auch für $S = 0$ der Ausdruck $\frac{\partial^2 G}{\partial S^2} > 0$. D.h. eine isotrope

Phase kann auch unterhalb des Klärpunktes thermodynamisch stabil sein.

Für $\eta x = 0$ kennzeichnet T^* die unterste Temperatur an der eine isotrope Phase noch stabil sein kann. Für Analytkonzentrationen $x > 0$ wird die Grenztemperatur durch

$$T_{\min} = T^* - \frac{\eta x}{a} \quad \text{Gl. (85)}$$

definiert. Von diesem Punkt ab kann sich neben der nematischen Phase bereits eine isotrope Phase ausbilden. Durch die isotrope Gastphase werden die ursprünglichen Materialparameter A und B , und damit der Brechungsindex n_{\perp} verändert. Der Wert von T_{\min} ist von der Analytkonzentration abhängig. Je größer die Analytkonzentration ist, desto niedriger liegt T_{\min} . Mit der Temperatur T_{\min} ist der Brechungsindex n_{\perp}^* verbunden. Ein niedriges T_{\min} bedeutet auch einen niedrigeren Wert für n_{\perp}^* . Mit steigender Analytkonzentration nimmt aber auch die Diffusionsgeschwindigkeit zu und die Meßkurve wird steiler. Der Punkt T_{\min} wird somit früher erreicht. Insgesamt bedeutet dies, daß bei ausreichend hoher Konzentration das lokale Minimum mit steigender Analytkonzentration immer niedriger liegt und auch früher durchlaufen wird. Diese Interpretation stimmt mit den experimentellen Daten in Abbildung 55 überein. Das lokale Minimum könnte also durch die isotrope Gastphase zustande kommen. Dabei ist nicht klar, wie sich die isotrope Phase auf den Ordnungsgrad und auf die Dichteänderung auswirkt. Mit Hilfe der Simulation ist es nun möglich, die unterschiedlichen Beiträge der Dichteänderung und des Ordnungsgrades getrennt zu betrachten. Wie die Brechungsindexkurve in Abbildung 59 zeigt, ergibt der Beitrag des Ordnungsgrades trotz geänderter Materialparameter noch kein lokales Minimum. Berücksichtigt man hingegen den Anteil der Dichteänderung, so zeigt die Kurve in Abbildung 60 für den für den Brechungsindex n_{\perp} ein lokales Minimum vor dem Phasenübergang.

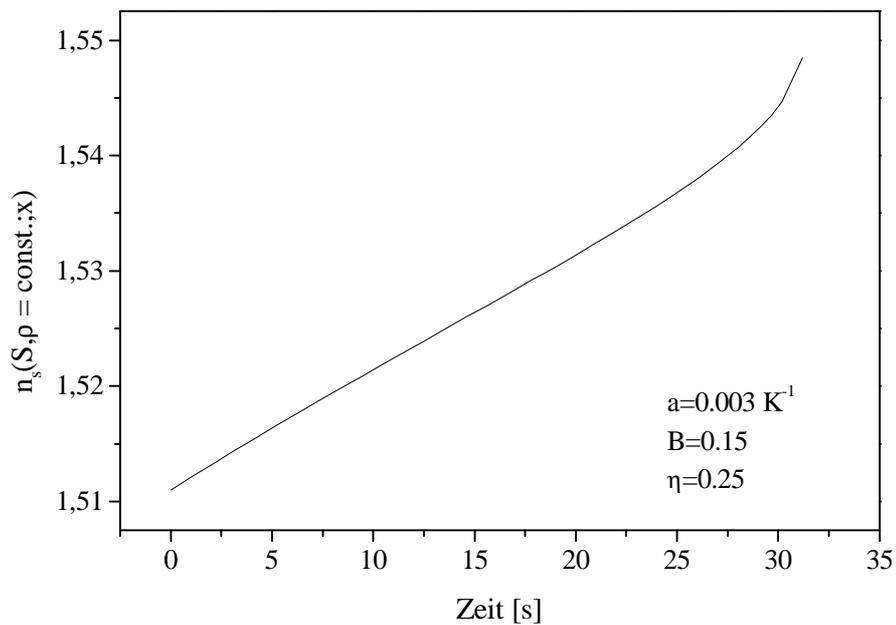


Abbildung 59: Brechungsindex n_{\perp} mit geänderten Materialparametern a und B . Ohne den Beitrag der Dichte zeigt die Kurve kein Minimum.

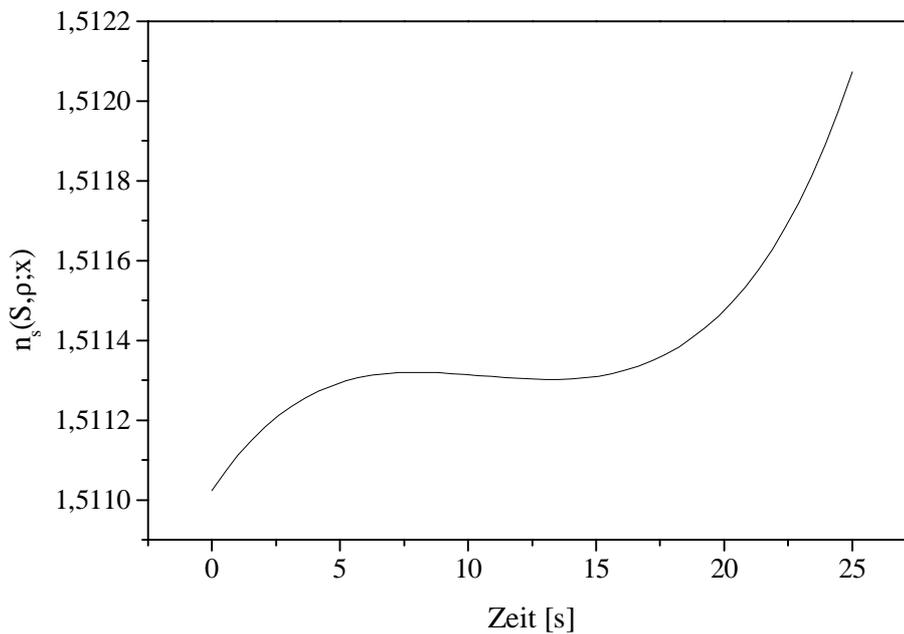


Abbildung 60: Simulation des Brechungsindex n_{\perp} unter Berücksichtigung der analytbedingten Dichteänderung bei gleichzeitiger Änderung der Materialparameter a und B . Durch den isotropen Anteil des Analyten in der nematischen Wirtsphase ändern sich Dichte und Materialparameter so, daß im Verlauf der Analytdiffusion ein lokales Minimum auftritt.

Mit Hilfe der Simulation läßt sich somit das lokale Minimum in der Meßkurve in Abbildung 55 erklären:

Vor dem Phasenübergang bildet sich eine isotrope Gastphase in dem flüssigkristallinen System aus. Der Brechungsindex n_A des isotropen Analyten reduziert dabei den Brechungsindex n_{\perp} des flüssigkristallinen Systems so, daß kurzzeitig ein lokales Minimum zustande kommt. Mit steigender Analytkonzentration nimmt der Einfluß der isotropen Gastphase zu. Die isotrope Gastphase kann sich nach Gl. (86) mit steigender Analytkonzentration immer früher ausbilden. Das lokale Minimum wird daher zu kleineren Werten hin verschoben, die immer früher erreicht werden. Am Phasenübergang überwiegt dann aber mit $\Delta S = 0,44$ der Einfluß des Ordnungsgrades und das System geht ganz in den isotropen Zustand über. Das Phänomen des lokalen Minimums ist mit dem Störparameter η und den vorliegenden Brechungsindexverhältnissen verbunden. Es tritt nur in Zusammenhang mit einem Phasenübergang auf.

5.4.5 CCP System in homogen planarer Orientierung

Das fluorierte Flüssigkristallsystem CCP hat gegenüber dem PYP-System nicht nur eine geringere Doppelbrechung, sondern auch einen kleineren Brechungsindex n_{\perp} . Dadurch verschieben sich die numerischen Verhältnisse zwischen n_{\perp} , n_{iso} und n_A . Dies zeigt sich im Verlauf der Meßkurven. Die Messungen an dem CCP-Flüssigkristall wurden in einer homogen planaren Orientierung auf einem Mach-Zehnder Interferometer durchgeführt. Der zeitliche Verlauf eines durch Toluol initiierten Phasenübergangs ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Meßkurve für den CCP-Flüssigkristall weist weniger Extrema auf als die entsprechenden Kurven mit dem PYP-Flüssigkristall. Der Grund dafür liegt in der geringeren Doppelbrechung des CCP-Flüssigkristalls ($\Delta n_{PYP} = 0,176$ und $\Delta n_{CCP} = 0,067$). Die geringere Doppelbrechung ergibt dann am Phasenübergang eine geringere Änderung des Brechungsindex und damit eine geringere Anzahl an Intensitätswechsel am Interferometerausgang. Die Dynamik des Phasenübergangs zeigt sich in der Frequenz mit der die

Intensitätsmaxima und Minima aufeinander folgen und in der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$. Zum Vergleich sind in Abbildung 61 die Intensitätskurve und die Phasenverschiebung dargestellt.

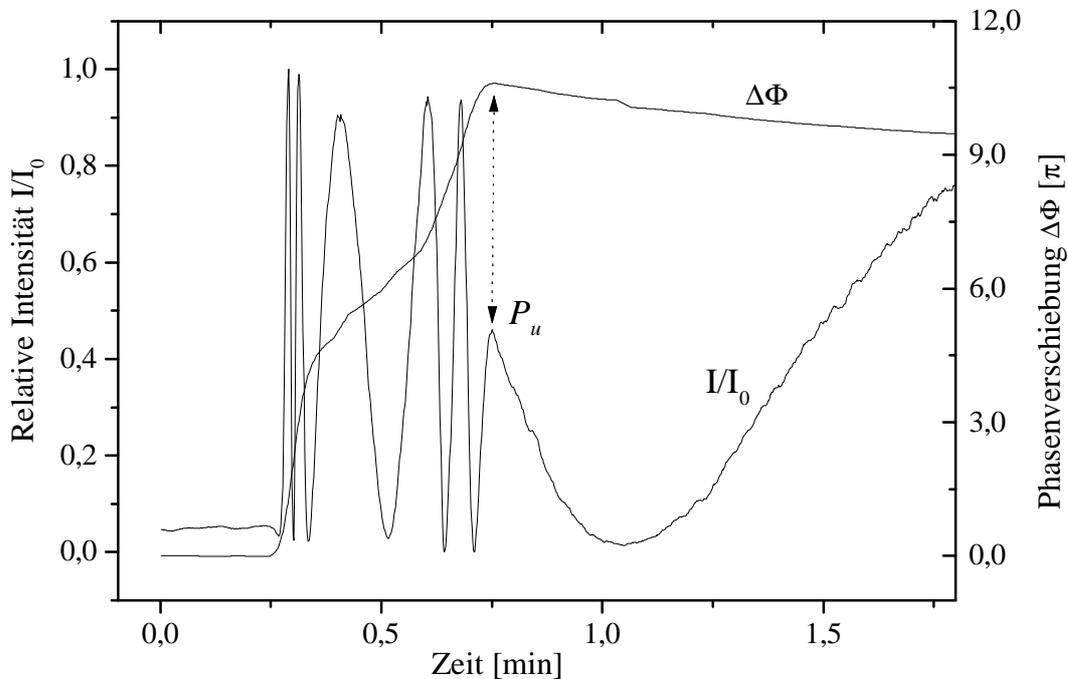


Abbildung 61: Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ und Intensitätsverlauf während eines, durch Toluol initiierten, Phasenübergangs von CCP. Aufgrund der Brechungsindizes von Analyt und Flüssigkristall erreicht die $\Delta\Phi$ -Kurve nach dem Phasenübergang ein Maximum. In der Intensitätskurve ist dies durch das lokale Maximum P_u gekennzeichnet.

Die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ steigt zu Beginn der Analytdiffusion steil an, verlangsamt sich dann aber aufgrund des geringer werdenden Konzentrationsgefälles. Am Phasenübergang steigt die $\Delta\Phi$ -Kurve dann aufgrund der schnellen und hohen Brechungsindexänderung wieder steil an und erreicht ein Maximum. Jede weitere Durchmischung mit dem Analyt, hier Toluol mit $n_A > n_{iso}$, führt zu einer Verringerung des Mischbrechungsindex und damit zu einer Reduzierung von $\Delta\Phi$. Nach dem Phasenübergang wird der Brechungsindex nur durch die Dichteänderung und das nur noch geringe Konzentrationsgefälle beeinflusst. Die Brechungsindexänderung verläuft daher wieder deutlich langsamer. Das Maximum der $\Delta\Phi$ -Kurve erscheint wegen der Periodizität

der Interferometergleichung als ein „unechtes“ Maximum P_u in der Intensitätskurve. Geht man nun von der Annahme aus, daß P_u einen Umkehrpunkt im Verlauf der Brechungsindexänderung kennzeichnet, so entspricht dem Intensitätswert im Gleichgewichtszustand ein Brechungsindex und damit ein äquivalenter Intensitätswert, der vor dem Umkehrpunkt P_u liegt. Diesen Äquivalenzpunkt E findet man mit Hilfe der Phasenverschiebung $\Delta\Phi_{UE}$. Der Gleichgewichtszustand ist nämlich um $\Delta\Phi_{UE} = 1,65\pi$ gegenüber der Phasenlage von P_u verschoben. Subtrahiert man die Phasenverschiebung $\Delta\Phi_{UE}$ von der Phasenlage des Umkehrpunktes U , so erhält man die Phasenlage $\Delta\Phi_E = 8,95\pi$ des Äquivalentenzpunktes E . Der Punkt E repräsentiert den Brechungsindex des CCP-Systems im isotropen Gleichgewichtszustand. Bei der Ausdiffusion des Analyten ist also E der Startpunkt.

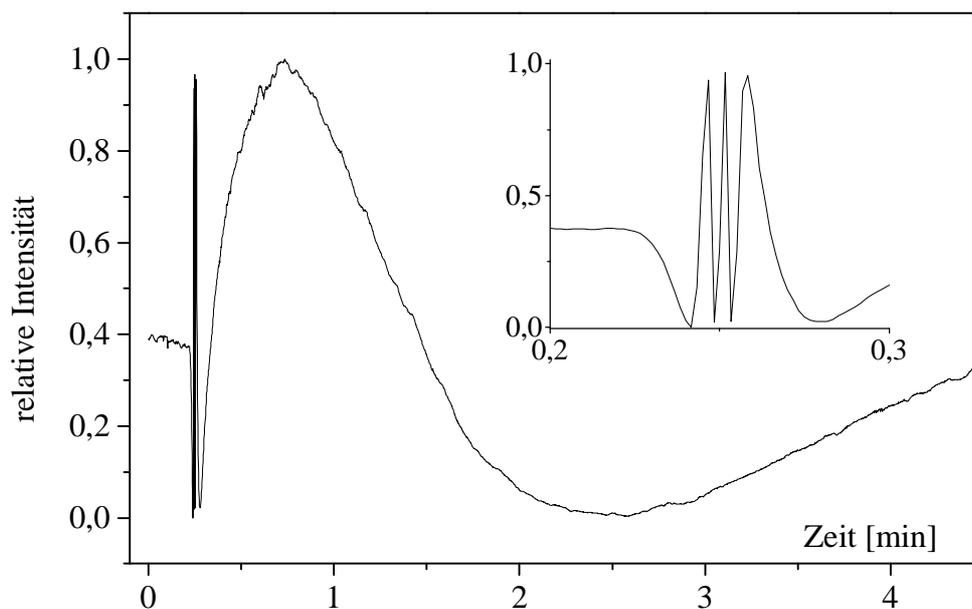


Abbildung 62: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Meßkurve nachdem der Analytfluß wieder zurückgesetzt wurde. Aus der Detailzeichnung kann die Anzahl der Extrema entnommen werden. Die Ausdiffusion zeigt weniger Extrema und kein lokales Maximum wie die Eindiffusion in Abbildung 61.

In Abbildung 62 ist der Signalverlauf nach dem Ende der Analytexposition dargestellt. Verfolgt man die Intensitätskurve der

Eindiffusion Abbildung 61 mit dem Startpunkt E entlang der negativen Zeitachse, so findet man einen identischen Intensitätsverlauf wie bei der Ausdiffusion in Abbildung 62 entlang der positiver Zeitachse. In beiden Fällen erhält man die gleiche Phasenverschiebung und damit auch gleiche Anzahl an Intensitätsmaxima und Minima. Die Zeitskala, mit der die Intensitätswechsel bei der Ausdiffusion durchlaufen werden ist diffusionsbedingt umgekehrt zu dem zeitlichen Verlauf bei der Eindiffusion. Die beiden Intensitätskurven in Abbildung 61 und Abbildung 62 verhalten sich also invers zueinander. Dies zeigt, daß es sich bei P_u tatsächlich um einen Umkehrpunkt auf der Intensitätskurve handelt, der durch ein Maximum im Brechungsindex des Flüssigkristalls bedingt wird. Um den Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Umkehrpunkt näher zu untersuchen, wurde der CCP-Flüssigkristall weiteren Toluolkonzentrationen ausgesetzt. Die Toluolkonzentration und die Bezeichnung der entsprechenden $\Delta\Phi$ -Kurve sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Toluolkonz. [ppm]	2879	5758	8637	14396	17275	20154	23033	25912
Kurve in Abbildung 63	1	2	3	4	5	6	7	9

Tabelle 9: Toluolkonzentration für die Phasenverschiebungen in Abbildung 63.

In Abbildung 63 sind die Phasenverschiebungen aus den Mach-Zehnder Messungen im zeitlichen Verlauf graphisch dargestellt. Die $\Delta\Phi$ -Kurven (1) bis (3) in Abbildung 63 zeigen keinen Hinweis auf einen Phasenübergang. Der Verlauf entspricht qualitativ dem Kurvenverlauf für eine polymere Transduktionsschicht. Der Gradient ist durch die Analytdiffusion bestimmt und nimmt im Verlauf der Diffusion ab. Nach 5 Minuten ist der Gleichgewichtszustand erreicht, wobei die erreichte Phasenverschiebung im isotropen Zustand mit zunehmender Toluolkonzentration ebenfalls zunimmt. Dies läßt sich mit Hilfe des Mischungsbrechungsindex nach Bruggemann aus der Bedingung $n_A > n_{iso}$ erklären. Die $\Delta\Phi$ -Kurven (4) bis (9) in Abbildung 63 zeigen einen

Phasenübergang und durchlaufen jeweils ein Maximum, dessen Lage von der Analytkonzentration abhängig ist.

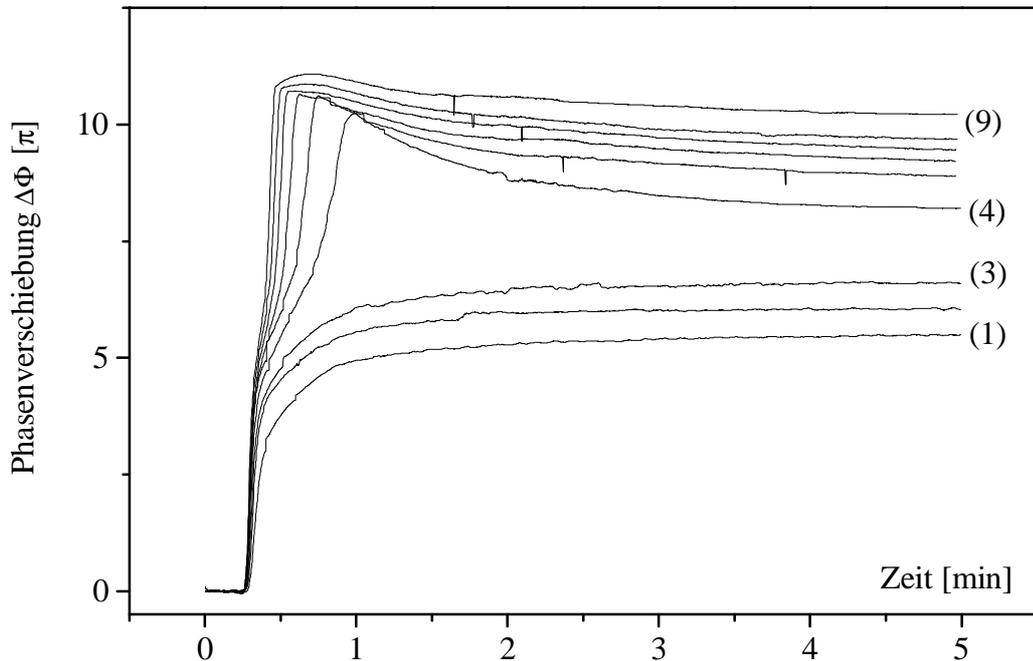


Abbildung 63: Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ gemessen auf CCP bei unterschiedlich hohen Konzentrationen von Toluol.

Das Kurvenmaximum ist aber allein aus den numerischen Verhältnissen des Analytbrechungsindex von Toluol mit $n_A = 1,4961$ und den Brechungsindizes des CCP-Flüssigkristalls mit $n_{\perp} = 1,4570$ und $n_{iso} = 1,4797$ nicht zu erklären. Im nematischen Zustand ergibt die Durchmischung mit Toluol aufgrund der Änderung des Ordnungsparameters nach Gl. (84) zunächst eine Erhöhung des Brechungsindex n_{\perp} . Im isotropen Zustand sollte nach Bruggemann die Durchmischung mit Toluol wegen $n_A > n_{iso} > n_{\perp}$ zu einer weiteren Erhöhung des Mischbrechungsindex führen. Die entsprechende Simulation in Abbildung 65 zeigt für n_{\perp} und damit auch für $\Delta\Phi$ aber kein Maximum in der Umgebung des Phasenübergangs. Nur durch die Änderung der ursprünglichen Brechungsindizes n_{\perp} , $n_{||}$ und n_{iso} konnte eine $\Delta\Phi$ Kurve mit einem Maximum simuliert werden. Dies bedeutet aber, daß letztlich nur eine Änderung der Materialparameter A und B zu einem temporären Maximum in der $\Delta\Phi$ Kurve führt. Die gemessenen Maxima in Abbildung

63 sind somit das Analogon zu den lokalen Minima der analytinduzierten Phasenübergängen des PYP-Flüssigkristalls in Abbildung 55. Die lokalen Minima beim PYP-Flüssigkristall entstanden durch eine isotrope Gastphase im flüssigkristallinen Zustand. Beim CCP-Flüssigkristall bildet sich ebenfalls eine isotrope Gastphase. Allerdings ist der Brechungsindex des isotropen Analyten Toluol größer als der Brechungsindex des CCP-Flüssigkristalls, so daß jetzt ein Maximum anstatt eines lokalen Minimums beobachtet wird. Je höher die Toluolkonzentration, desto größer ist der Einfluß der isotropen Gastphase und desto größer der $\Delta\Phi$ Wert im Maximum. Der Einfluß der Toluolkonzentration auf das Anstiegsverhalten ist durch die Ableitungen der $\Delta\Phi$ -Kurven nach der Zeit in Abbildung 64 aufgezeigt.

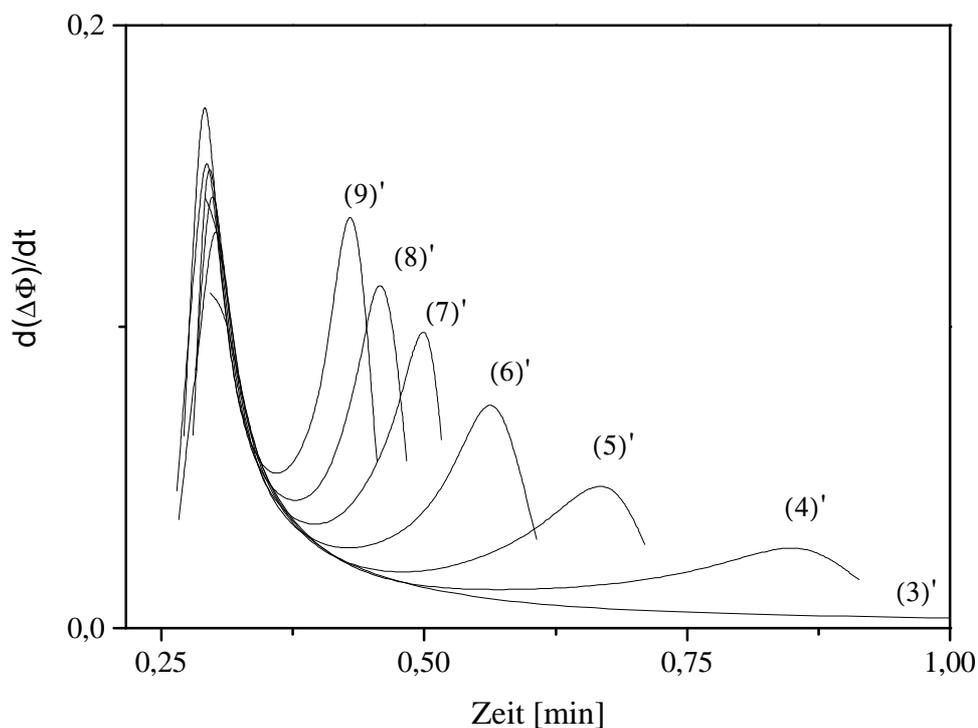


Abbildung 64: Ableitung der $\Delta\Phi$ -Kurven aus Abbildung 63 nach der Zeit. Das erste Maximum entspricht dem Anstieg der $\Delta\Phi$ -Kurven. Das Minimum - es entspricht dem Wendepunkt in der $\Delta\Phi$ -Kurve - zwischen dem ersten und zweiten Maximum deutet auf einen Phasenübergang hin. Die Kurve (3)' hat kein lokales Minimum und die entsprechende $\Delta\Phi$ -Kurve (3) in Abbildung 63 zeigt keinen Phasenübergang.

Das jeweils erste Maximum zeigt das Anstiegsverhalten bei der Analytexposition. Vergleicht man die Ableitungen (4)' bis (9)' mit den $\Delta\Phi$ -Kurven (4) bis (9) in Abbildung 63, so zeigen alle $\Delta\Phi$ -Kurven mit einem Phasenübergang auch einen Wendepunkt, der dem lokalen Minimum zwischen den beiden Maxima der Ableitung in Abbildung 64 entspricht. Die Kurve (3) in Abbildung 63 ohne Phasenübergang zeigt keinen Wendepunkt; die Steigung nimmt hier kontinuierlich ab. Das jeweils zweite Maximum zeigt nicht zwingend den Zeitpunkt des Phasenüberganges an. Zwar ist hier nominal die Brechungsindexänderung maximal, aber durch die isotrope Gasphase verändern sich die Materialparameter und damit die Verhältnisse der Brechungsindizes zueinander. Somit ist der Wendepunkt in der $\Delta\Phi$ -Kurve der eigentliche Indikator für den Phasenübergang.

5.4.6 Simulation des Phasenübergangs

Der Phasenübergang wird durch den eindiffundierenden Analyt induziert. Dabei reduziert der Analyt den Ordnungsgrad und die Dichte des Systems. Der analytabhängige Ausdruck für den Ordnungsgrad S Gl. (67) wurde aus der Landau-de Gennes Entwicklung abgeleitet. Dieser Polynomansatz ist aber nur in der Nähe des Phasenübergangs zulässig. Der isotrope Bereich fern vom Phasenübergang kann mit dem Modell nicht mehr beschrieben werden. Für diesen Bereich wird der Wurzelausdruck in Gl. (67) rein imaginär. Die Simulation des Phasenüberganges muß also mit Hilfe einer abschnittsweise definierten Funktion erfolgen. Die Intervallgrenzen errechnen sich aus der Analytdiffusion. Dazu wurde für die Analytkonzentration der exponentielle Ansatz aus Gl. (83) mit $t_0 = 0$ gewählt. Mit der Randbedingung $S_c = 0,44$ folgt aus Gl. (67) für die notwendige Grenzkonzentration

$$x_{pT} = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{(-625 A + 275 B - 121 C)}{\eta}. \quad \text{Gl. (86)}$$

Um einen analytinduzierten Phasenübergang zu beobachten, ist die im Experiment eingesetzte Analytkonzentration meist größer als die für den Phasenübergang notwendige Grenzkonzentration x_{pt} . Die Analytkonzentration wird deshalb mit $x = x_{pt} + \delta x$ um δx größer als die Grenzkonzentration x_{pt} angesetzt. Mit der erhöhten Analytkonzentration folgt für die Zeit t_{pT} bis zum Phasenübergang

$$t_{pT} = -\tau \ln \left(\frac{\delta}{x_{pT} + \delta} \right). \quad \text{Gl. (87)}$$

Den Brechungsindex im nematischen Bereich mit $t < t_{pT}$ erhält man durch Substitution von $S(x;t)$ in Gl. (68). Für den isotropen Bereich mit $t > t_{pT}$ wird der Brechungsindex n_{iso} mit Hilfe der effektiven Medien Approximation nach Bruggemann aus Gl. (70) berechnet. Dabei ist die Analytkonzentration wieder durch Gl. (83) gegeben. Insgesamt wird der abschnittsweise definierte Brechungsindex durch

$$n_{pT} = n_{\perp} (S(x(t))) \quad \text{für } t \leq t_{pT} \quad \text{Gl. (88)}$$

und

$$n_{pT} = n_{isox} (x(t)) \quad \text{für } t > t_{pT} \quad \text{Gl. (89)}$$

beschrieben. Für die Simulation in Abbildung 65 wurde der Wert zwischen den beiden abschnittsweise definierten Funktionen aus dem rechtsseitigen und dem linksseitigen Grenzwert interpoliert.

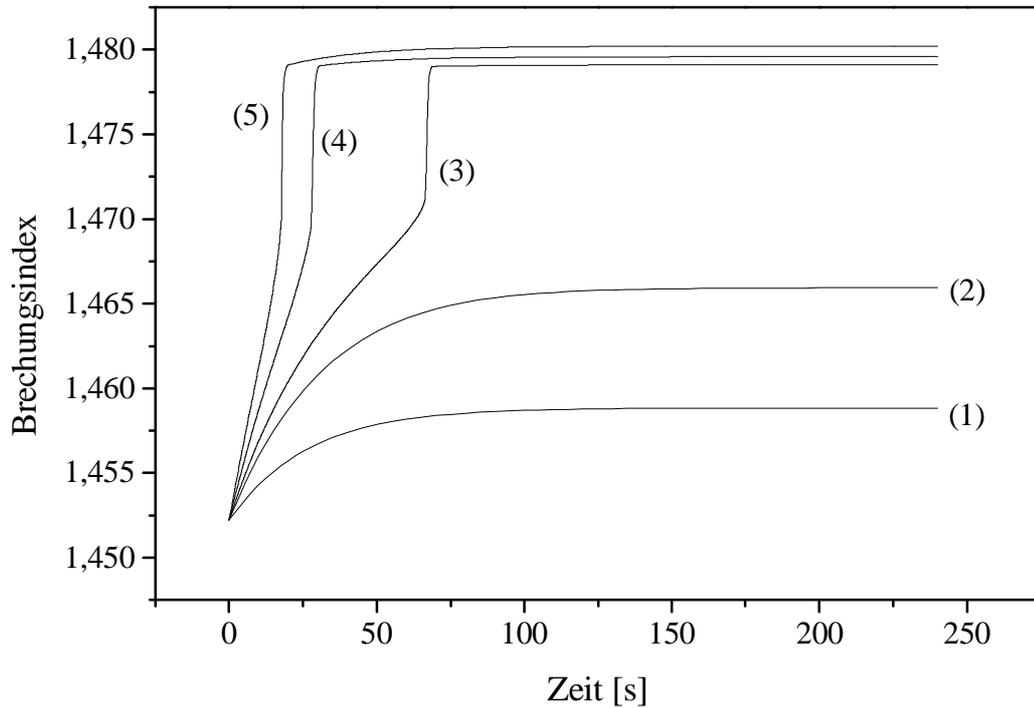


Abbildung 65: Simulation der Brechungsindizes unterschiedliche Konzentrationen von Toluol auf CCP. Wird die Analytkonzentration größer als eine Grenzkonzentration x_{PT} gewählt, so zeigen die zeitlichen Verläufe der Brechungsindizes einen sprunghaften Anstieg, der auf einen Phasenübergang hindeutet (siehe Kurven (3) - (5)).

Wählt man die Analytkonzentration um unterschiedliche Beträge δx größer als die Grenzkonzentration x_{PT} , so erhält man die Kurven (3), (4) und (5) wie sie in Abbildung 65 dargestellt sind. Mit der Transferfunktion Γ_{MZI} läßt sich damit die Intensitätsmodulation am Interferometerausgang

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(k_0 L \left(\Gamma_{MZI} (n_{PT}) - \Gamma(n_{REF}) \right) \right) \right) \quad \text{Gl. (90)}$$

berechnen. Die Simulation der Intensitätsmodulation mit dem Umkehrpunkt P_u in Abbildung 66 beschreibt die Verhältnisse wie sie bei der in Abbildung 61 dargestellten Messung beobachtet wurden.

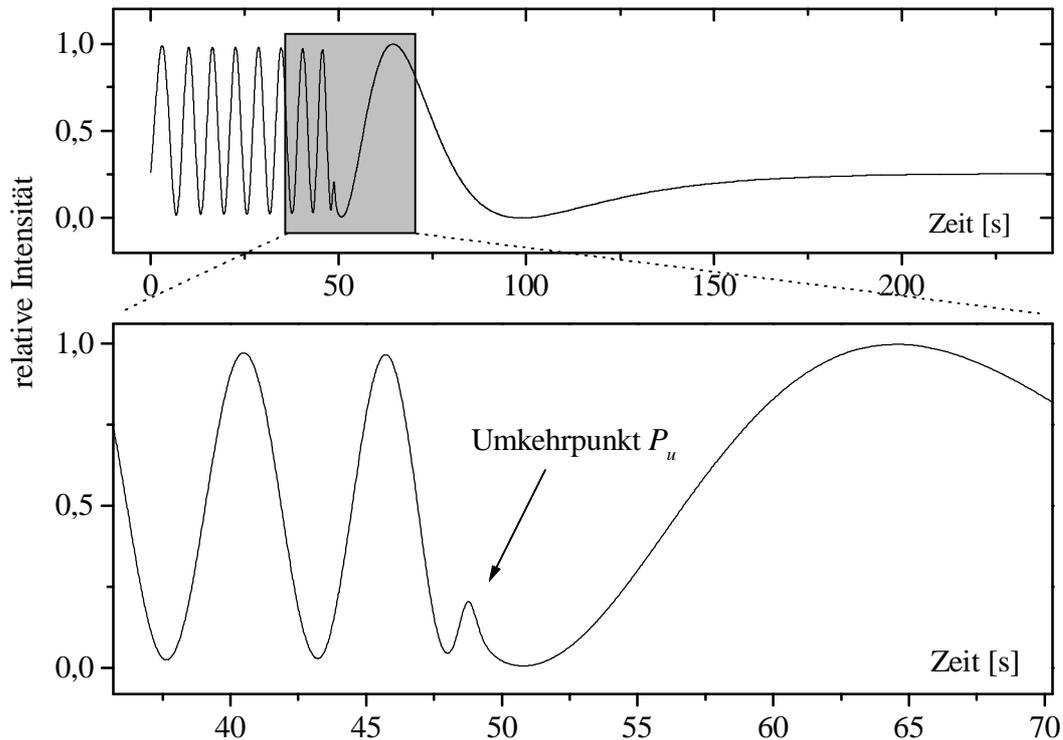


Abbildung 66: Simulation der Intensitätsmodulation am Mach-Zehnder Interferometer bei einem analytinduzierten Phasenübergang von Toluol auf CCP. Der mit P_u markierte Punkt entspricht einem Umkehrpunkt an dem der Brechungsindex sein Maximum erreicht.

Die Simulation zeigt in der nematischen Phase eine größere Anzahl an Intensitätsmaxima als die Messung. Der Grund dafür ist der temperaturabhängige Wert der Größe $A(T)$. Der funktionale Zusammenhang war nicht bekannt und so wurde der Wert für A so gewählt, daß die Brechungsindizes n_{\perp} und n_{\parallel} im kristallinen Zustand mit $S = 1$ durch die Simulation reproduziert werden. Zu Beginn der Messung waren n_{\perp} und n_{\parallel} nicht bekannt. Sie hängen von der Arbeitstemperatur und der Qualität der orientierten Flüssigkristallschicht auf dem Transducer ab. Berücksichtigt man diese beiden Faktoren, so reduziert sich der Ordnungsgrad S und damit auch die Differenz der Brechungsindizes $n_{\perp} - n_{ISO}$ am Phasenübergang. Insgesamt würde eine Anpassung von $A(T)$ an die Arbeitstemperatur und die tatsächliche Orientierung dann zu einer geringeren Anzahl an Intensitätswechseln beim Phasenübergang führen.

Einschränkungen der Simulation

Der Kurvenverlauf für den Brechungsindex des Flüssigkristalls wird für den nematischen und den isotropen Bereich aus zwei unterschiedlichen Modellen getrennt berechnet. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich den kompletten Kurvenverlauf an die experimentellen Daten anzupassen. Eine Regression über einzelne Bereiche wurde zwar durchgeführt aber wieder verworfen. Die Simulation kann hier die Effekte nur qualitativ beschreiben. Dennoch kann die Simulation die gemessenen Sachverhalte reproduzieren und bietet somit die Möglichkeit einer mathematischen Interpretation der Ergebnisse.

5.4.7 Messungen an CCP in homöotroper Orientierung

Für die Messungen mit einer homöotropen Orientierung wurde ein fasergekoppeltes Mach-Zehnder Interferometer benutzt. Die homöotrope Orientierung wurde mit Hilfe des in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Silans erreicht. Die mesogene Gruppe diente als Anker-molekül, das über die Silanolgruppe an die SiO₂-Oberfläche des Interferometers gebunden wurde. Um den Einfluß des Analyten auf den CCP-Flüssigkristall in homöotroper Orientierung zu messen, wurde für das Meßlicht die TM Polarisation gewählt. Im Gegensatz zu den bisherigen Messungen wird nun der Einfluß des Analyten (hier TCE mit $n_A = 1,5$) auf $n_{||}$, den Brechungsindex parallel zur Moleküllängsachse, gemessen. Für TCE sind die $\Delta\Phi$ Kurven in Abbildung 67 zusammengestellt. Bei 8712 ppm TCE zeigt der Kurvenverlauf für die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ einen Phasenübergang. Die Messung ergibt für das flüssigkristalline CCP System einen höheren $\Delta\Phi$ -Wert als für die vergleichbare Messung mit TCE auf einem mit SE30 beschichteten Interferometer (Abbildung 44). Da beim CCP-Flüssigkristall $n_{||} > n_{iso}$ ist, wird aufgrund der Analyteinwirkung nicht nur der Ordnungsgrad S, sondern auch der Brechungsindex verringert. Dies wurde bei der Darstellung der Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ in Abbildung 68 berücksichtigt.

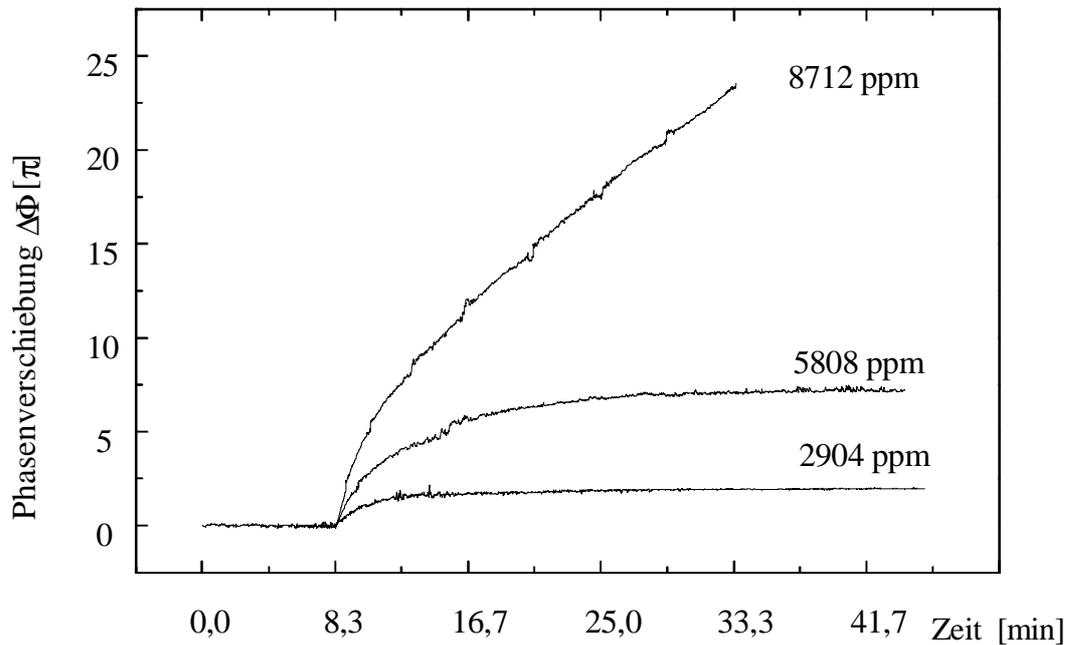


Abbildung 67: Phasenverschiebung für unterschiedliche Konzentrationen von Tetrachlorethylen auf einem CCP beschichteten Interferometer. Für 8712 ppm TCE zeigt die Kurve einen Phasenübergang.

Die Phasenverschiebung verläuft daher zu negativen $\Delta\Phi$ -Werten hin. Im Falle eines Phasenüberganges zeigt sich während der TCE-Exposition dann aber ein Umkehrpunkt in den $\Delta\Phi$ -Kurven. Da für TCE $n_A > n_{iso}$ gilt, ist dieser Umkehrpunkt durch die Brechungsindexverhältnisse im isotropen Zustand des Systems bedingt. Ohne einen Phasenübergang bleibt für TCE die Relation $n_{||} > n_A$ während der gesamten Analytexposition erhalten. Bei den Messungen mit TCE an dem CCP-Flüssigkristall in homöotroper Orientierung wurden keine lokalen Extrema, die auf eine isotrope Gastphase hindeuten, beobachtet. Die maximale Brechungsindexänderung kennzeichnet also den Phasenübergang.

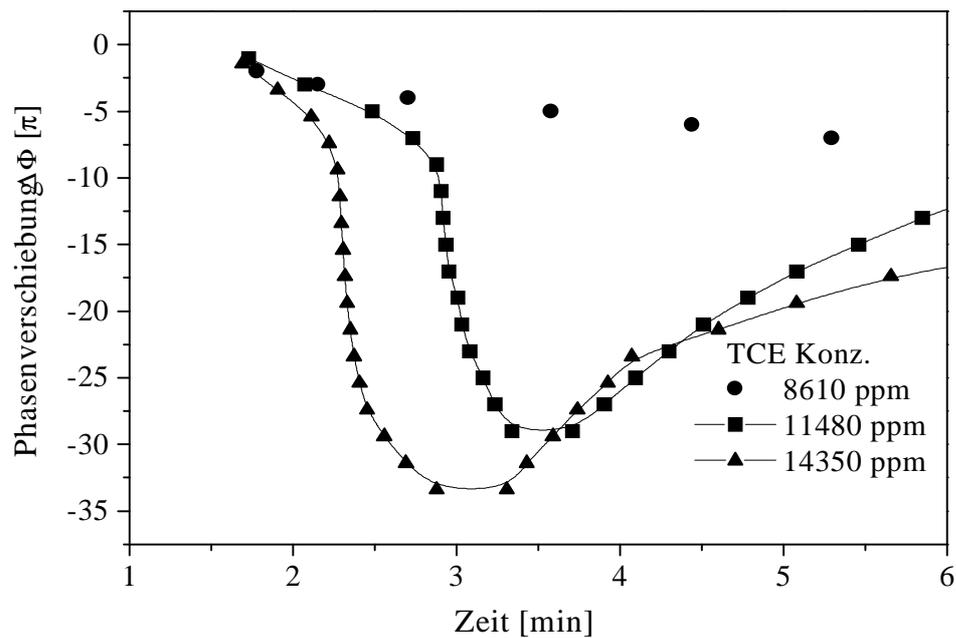


Abbildung 68: Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ während der Analytexposition mit TCE bei homöotroper Orientierung des CCP-Flüssigkristalls auf der Wellenleiteroberfläche. Der Brechungsindex $n_{||}$ wird zunächst durch den eindiffundierenden Analyten verringert und steigt dann aber aufgrund der zunehmenden Durchmischung mit dem Analyten wieder an. Bei der homöotropen Orientierung von CCP ist die Phasenverschiebung gegenüber der Basislinie negativ.

5.5 Einfluß des Klärpunktes

Die Durchmischung des geordneten Flüssigkristalls mit einem Analyten reduziert den Ordnungsgrad. Oberhalb einer bestimmten Grenzkonzentration bricht die Ordnung im Flüssigkristall zusammen; der Analyt hat einen Phasenübergang induziert. Anhand von Gl. (82) ist gezeigt, wie der Klärpunkt durch die Analytkonzentration reduziert wird. Dabei geht in Gl. (82) neben den Materialparametern a , B und C , auch der Störparameter η ein. Ferner folgt mit $A = a(T - T_c)$ aus Gl. (87), daß die Grenzkonzentration x_{PT} um so geringer ist, je näher der Klärpunkt T_c bei der Arbeitstemperatur T liegt. Um den Einfluß des Klärpunktes T_c auf die Kalibrierkurven experimentell aufzuzeigen, wurden Flüssigkristalle mit

unterschiedlichen Klärpunkten unter Analyteinfluß vermessen. Das Ergebnis für p-Xylol ist in Abbildung 69 dargestellt.

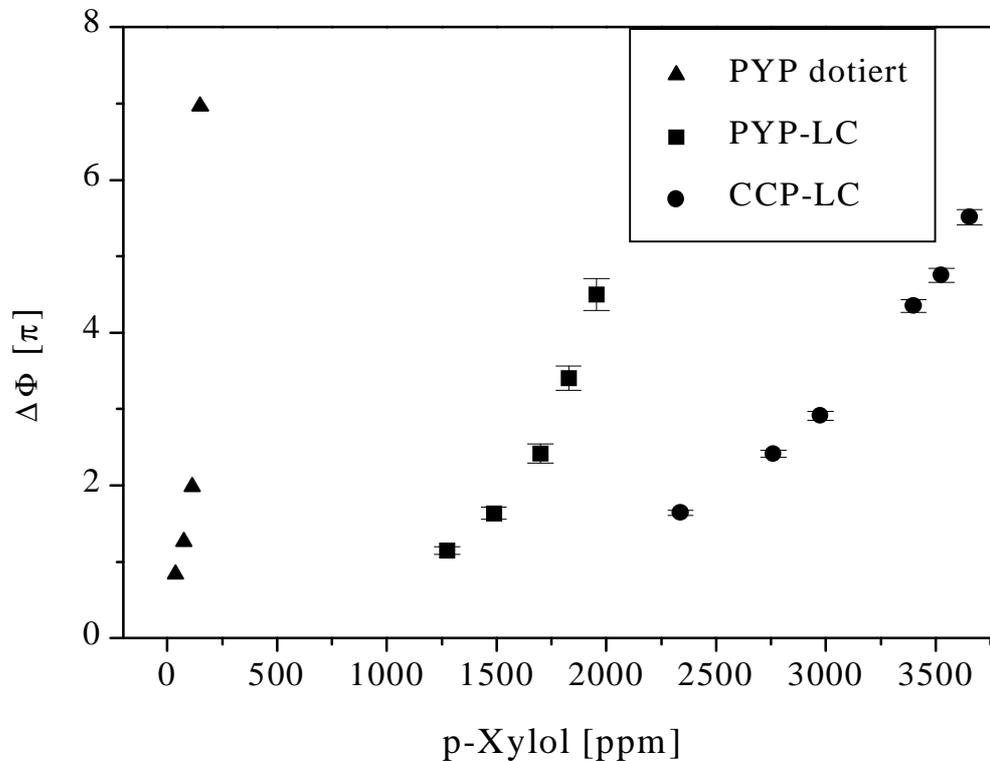


Abbildung 69: Kalibrierkurven aufgenommen mit p-Xylol auf Flüssigkristallen mit unterschiedlichen Klärpunkten. Die Kurve für den Flüssigkristall mit dem geringsten Klärpunkt zeigt die größte Sensitivität. Der Klärpunkt wurde für die σ Kurve durch die Dotierung des PYP-Flüssigkristalls mit TCE reduziert.

Vergleicht man die Kalibrierkurven von p-Xylol auf dem PYP-Flüssigkristall (■) mit der entsprechenden CCP-Kurve (●), so verläuft die PYP-Kurve deutlich steiler als die CCP-Kurve. Grund dafür ist der niedrigere Klärpunkt und die höhere Doppelbrechung des PYP Flüssigkristalls gegenüber dem CCP Flüssigkristall. Die größere Doppelbrechung $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ des PYP-Flüssigkristalls bedingt allenfalls eine Änderung in der Steilheit der Kurve. Die Grenzkonzentration und damit die Lage des Phasenübergangs wird dadurch nicht beeinflusst. Allerdings unterscheiden sich die beiden Flüssigkristalle in ihrem Störparameter hinsichtlich der Wechselwirkung mit p-Xylol.

Um die unterschiedlichen Störparameter und die unterschiedliche Doppelbrechung weitgehend auszuschließen, wurde zusätzlich ein mit TCE dotiertes PYP-System vermessen. TCE eignet sich als Dotierstoff besonders, da es aufgrund seiner Symmetrie kein äußeres Dipolmoment hat. Die TCE Moleküle wirken in dem PYP-System als isotrope Störzentren und erzeugen eine Reduzierung des Ordnungsparameters. Dies entspricht einem reduzierten Klärpunkt. Als Ergebnis der TCE-Dotierung wird der PYP-Flüssigkristall in einen Bereich nahe dem Phasenübergang verschoben. In diesem Bereich reagiert der Flüssigkristall mit starken Brechungsindexänderungen auf die Einlagerung von Analytmolekülen. Die Dotierung bewirkt zwar eine Reduzierung des Klärpunktes aber auch eine Verringerung der Doppelbrechung. Der Brechungsindex $n_{\perp\text{Dot}}$ des dotierten Flüssigkristalls liegt über dem des undotierten, so daß mit $n_{\perp} < n_{\perp\text{Dot}}$ auch $\Delta n > \Delta n_{\text{Dot}}$ folgt. Trotz der geringeren Doppelbrechung liefert der dotierte Flüssigkristall die höchste Empfindlichkeit. Die Lage des Klärpunktes beeinflußt also die Steigung der Kalibrierkurve sehr viel stärker als die Doppelbrechung.

Die Daten in Abbildung 69 erlauben eine weitere Schlußfolgerung: Ein bereits in seiner Ordnung vorgestörtes flüssigkristallines System reagiert sehr viel empfindlicher auf die Einlagerung eines Analyten als ein hochgeordnetes System. Die Ordnung des Flüssigkristalls kann entweder durch eine Dotierung mit einem isotropen Dopanten oder durch die Erhöhung der Arbeitstemperatur reduziert werden. Eine aktive Orientierung der Flüssigkristalle in einem äußeren elektrischen Feld ergibt keinen zusätzlichen Vorteil. Im Gegenteil, die Flüssigkristallmoleküle werden durch das äußere Feld zusätzlich orientiert. Um die feldinduzierte Orientierung zu stören, wird ein zusätzlicher Energiebeitrag nötig. Das System reagiert nur mit geringen Brechungsindexänderungen auf die Analyteindiffusion.

5.6 Dotierte Flüssigkristalle unter Analyteinwirkung

Im vorigen Kapitel wurde bereits der Einfluß des Klärpunktes T_c auf die Sensitivität der unterschiedlichen Flüssigkristalle aufgezeigt. Ein Flüssigkristall mit einem reduzierten Ordnungsgrad reagiert mit einer größeren Brechungsindexänderung auf die Analytexposition als ein hochgeordnetes System. Eine Störung im Flüssigkristall bzw. eine Reduzierung des Ordnungsgrads kann auf mehreren Wegen erreicht werden:

- Anpassung der Arbeitstemperatur
- Auswahl eines Flüssigkristalles mit entsprechendem Klärpunkt
- Dotieren mit Störzentren (siehe Abbildung 70)

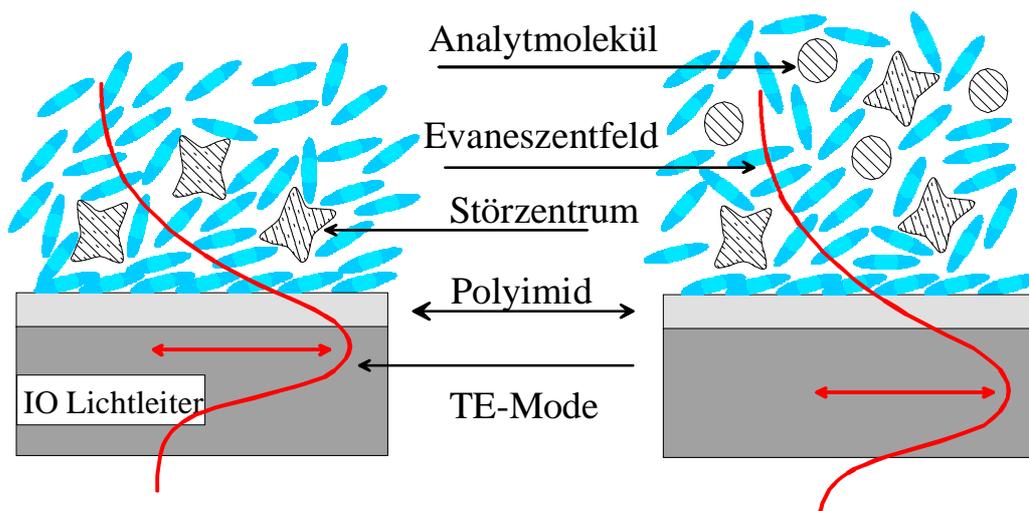


Abbildung 70: Querschnitt durch eine Flüssigkristallschicht mit Störzentren auf einem integriert optischen Lichtleiter. Die Lichtausbreitung erfolgt senkrecht zur Zeichenebene.

Links: Dotierter Flüssigkristall ohne Analyt.

Rechts: Dotierter Flüssigkristall unter Analyteinwirkung. Die Feldstärke des elektromagnetischen Wechselfeldes der Lichtwelle im Lichtleiter wird unter Analyteinfluß verändert.

Die Dotierung mit einem isotropen Dopanten entspricht nach Gl. (82) einer Reduzierung des Klärpunktes. Nach Gl. (85) wird damit auch der Schwellwert x_{PT} für einen analytinduzierten Phasenübergang reduziert.

5.6.1 Dotierung mit isotropen Störzentren

Durch die Dotierung mit einem isotropen Dopanten wird der Klärpunkt reduziert und somit der Flüssigkristall in einen Arbeitsbereich nahe dem Phasenübergang verschoben. Der Phasenübergang kann dann durch eine sehr viel geringere Analytkonzentration erreicht werden. Die Grenzkonzentration x_{PT} ist vom Dopanten, dessen Wechselwirkung mit dem Flüssigkristall und dem Dotierungsgrad abhängig. In Tabelle 10 sind die Grenzkonzentrationen für p-Xylol bei unterschiedlich hohen TCE Dotierungen in dem PYP-Flüssigkristall aufgeführt.

TCE Konzentration [ppm]	0	3610	4300
Phasenübergang mit p-Xylol [ppm]	2140	643	100

Tabelle 10: TCE-Dotierung und die entsprechende p-Xylolkonzentration, bei der ein Phasenübergang des PYP-Flüssigkristalls beobachtet wird.

Die Messungen wurden bei homogen planarer Orientierung des Flüssigkristalls auf einem Mach-Zehnder Interferometer durchgeführt. Für den undotierten PYP-Flüssigkristall wurde der Phasenübergang mit p-Xylol bei einer Konzentration von 2145 ppm erreicht. Durch die Dotierung mit 4300 ppm TCE wurde bereits bei 100 ppm p-Xylol ein Phasenübergang induziert (siehe Abbildung 71). Die 100 ppm entsprechen der maximal zulässigen Xylolkonzentration an einem Industriearbeitsplatz in Deutschland (MAK-Wert). Durch die Dotierung mit TCE konnte der MAK-Wert für Xylol eindeutig nachgewiesen werden. Die Dotierung verschiebt nicht nur den Phasenübergang, sondern den gesamten Meßbereich zu kleineren Analytkonzentrationen (siehe Abbildung 69). Für die Sensorik ergibt sich daraus die Möglichkeit, den Meßbereich des Sensors an eine bestimmte Analytkonzentration anzupassen. Kritisch zu bewerten

ist allerdings, daß der Flüssigkristall in der Nähe des Phasenüberganges zwar sehr empfindlich auf kleine Änderungen in der Analytkonzentration reagiert, gleichzeitig sich aber das Signal zu Rauschverhältnis verschlechtert. Allerdings kann der Phasenübergang aufgrund der großen Brechungsindexänderung immer mit großer Sicherheit detektiert werden. Dieser Umstand ist besonders für den Einsatz in der Schwellwertsensorik interessant. Das Prinzip der Dotierung unterscheidet sich dabei vom Einsatz einer Flüssigkristallmischung mit geringerem Klärpunkt.

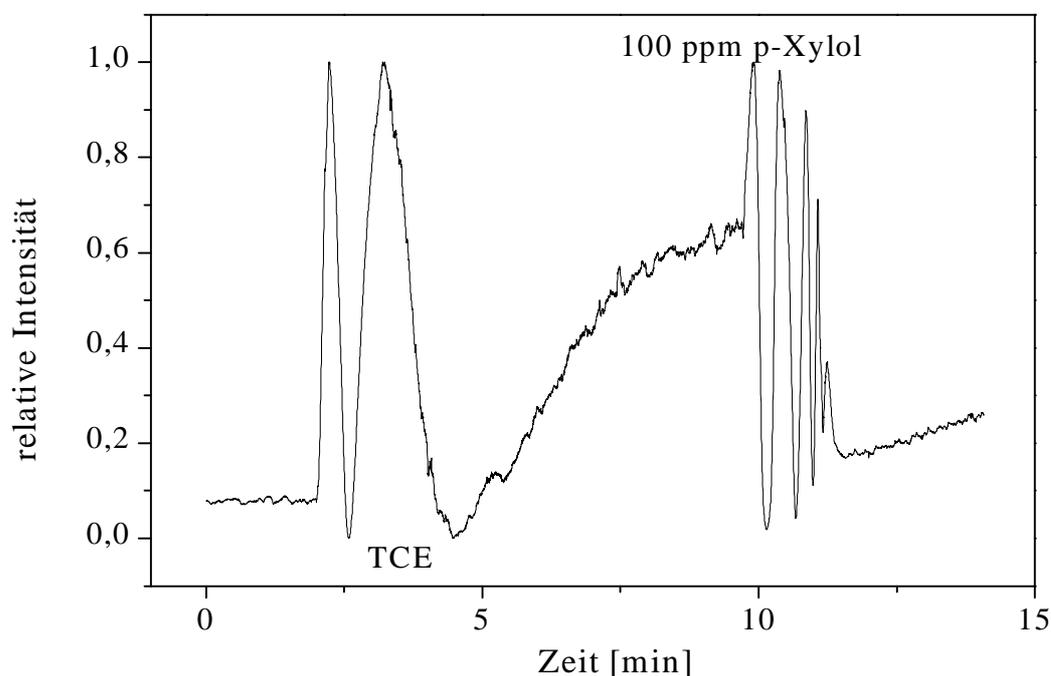


Abbildung 71: TCE dotierter PYP-Flüssigkristall und anschließender Wechselwirkung mit p-Xylol. Der Phasenübergang wird in dem dotierten Flüssigkristall durch 100 ppm p-Xylol induziert. Ohne die TCE Dotierung waren dazu 2140ppm p-Xylol notwendig.

Die entsprechenden Flüssigkristalle bestehen aus mehreren Einzelkomponenten und haben andere Brechungsindizes n_{\perp} und n_{\parallel} . Die Lichtausbreitung und das damit verbundenen Prinzip der Totalreflexion in einem integriert optischen Transducer limitiert die Anzahl der zur Verfügung stehenden flüssigkristallinen Transduktionsschichten. Aus der Totalreflexion an den Wellenleitergrenzflächen folgt, daß n_{\perp} oder n_{\parallel} und der Brechungsindex des isotropen Zustandes unter Analyteinwirkung

immer kleiner als der Brechungsindex des Lichtwellenleiters sein müssen. Die TCE Dotierung hat durch die Brechungsindexänderung nicht nur den Meßbereich, sondern auch die Phasenlage am Interferometerausgang verschoben. Dadurch liegt in Abbildung 71 der Ausgangspunkt für die p-Xylolmessung nach der Konditionierung mit TCE im Wendepunkt der Intensitätskurve. In diesem Punkt ist die Steigung der Intensitätskurve und damit die Empfindlichkeit des Transducers maximal.

5.6.2 Binäre Gemische aus m-Xylol und p-Xylol

In den folgenden Experimenten wurden die beiden Xylolisomere zeitgleich nebeneinander in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Als sensitive Schicht wurde der PYP-Flüssigkristall in einer homogen planaren Orientierung auf einem Mach-Zehnder Interferometer verwendet. Gemessen wurde wieder die Änderung von n_{\perp} gegenüber der Basislinie.

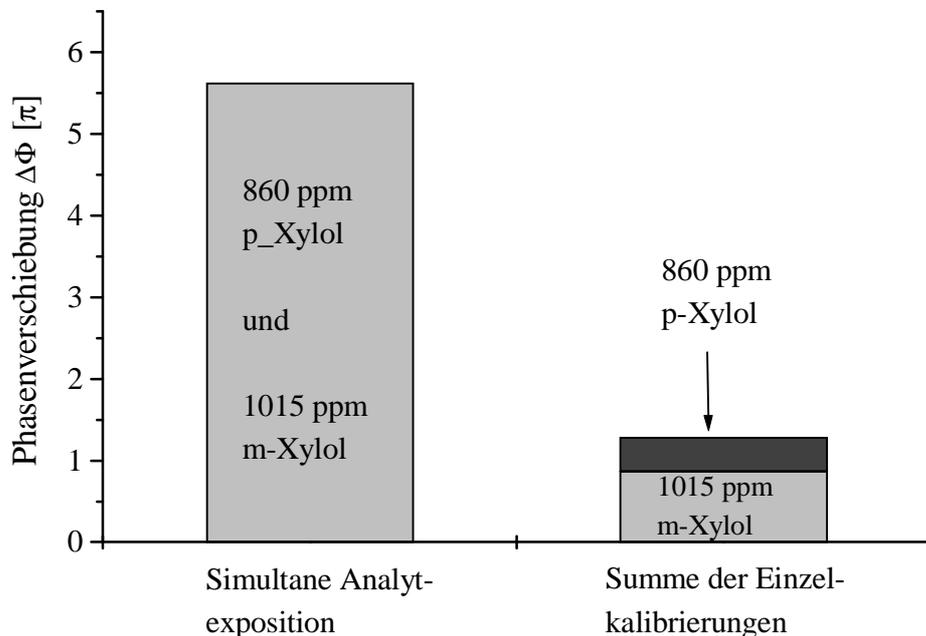


Abbildung 72: Phasenverschiebung bei simultaner und sequentieller Analytexposition und einer Einzelmessung. Die $\Delta\Phi$ -Werte verhalten sich aufgrund der nichtlinearen Kalibrierkurven der Flüssigkristalle nicht additiv.

Dabei ist die ermittelte Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ für die beiden Isomere bei einer simultanen Analytexposition größer als die Summe der $\Delta\Phi$ -Werte bei einer entsprechenden Einzelmessung. In Abbildung 72 sind die Phasenverschiebungen für eine simultane und eine sequentielle Analytexposition gegenübergestellt. Die $\Delta\Phi$ -Werte verhalten sich aufgrund der nichtlinearen Kalibrierkurven nicht additiv. Für die Messungen mit einer simultanen Analytexposition wurden die Mischungsverhältnisse der beiden Xylolisomere systematisch variiert. In Abbildung 74 ist die Matrix von Meßdaten als Säulendiagramm dargestellt.

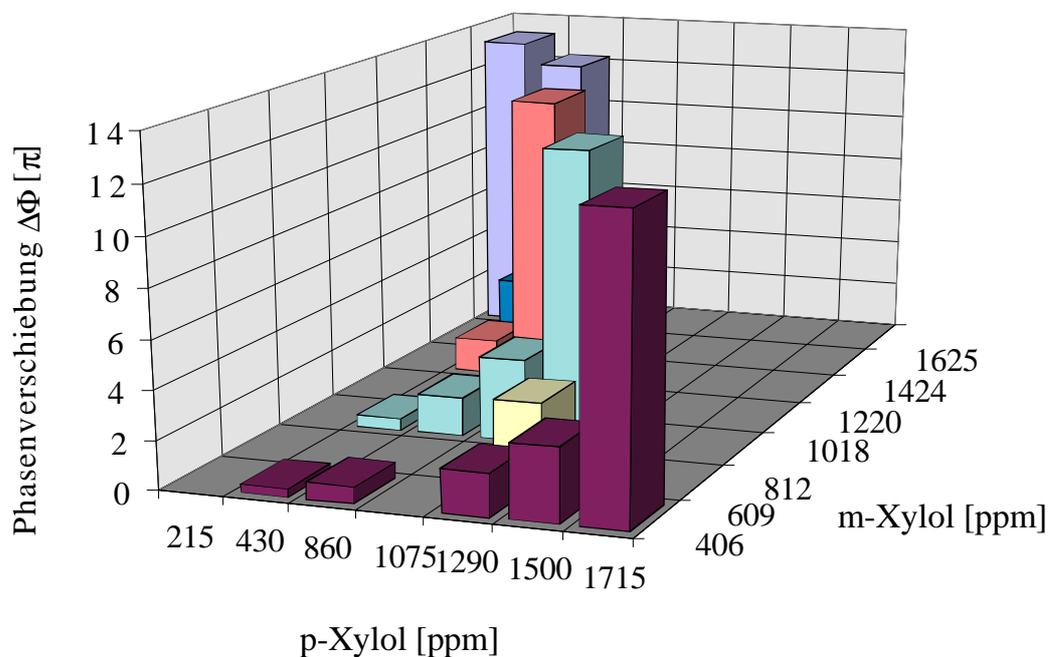


Abbildung 73: Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ für binäre Mischungen aus *m*-Xylol und *p*-Xylol. Je mehr *m*-Xylol vorhanden ist, desto weniger *p*-Xylol wird für einen Phasenübergang benötigt und umgekehrt. Die unterschiedlichen $\Delta\Phi$ -Werte in den Diagonalelementen sind auf die unterschiedlichen Sensitivitäten für *p*-Xylol und *m*-Xylol zurückzuführen.

Die Grundfläche wird durch die Kombinationen der *m*- und *p*-Xylolkonzentration gebildet. Die Säulenhöhe beschreibt die entsprechenden Phasenverschiebung $\Delta\Phi$. In Richtung der Hauptdiagonalen zeigen die $\Delta\Phi$ -Werte wieder den nichtlinearen Anstieg wie bereits bei den Einzelkalibrierungen. In jeder Ebene des Säulendiagramms, also in jeder

Zeile oder Spalte der Matrix, verläuft die $\Delta\Phi$ -Kurve mit höheren Werten als in der vorhergehenden Ebene und der Phasenübergang wird früher erreicht. D.h. in jeder dieser Ebenen liegt ein unterschiedlich dotierter PYP-Flüssigkristall vor.

Da aber die beiden Analyte gleichzeitig vorliegen, kann man nicht entscheiden, welcher der beiden Analyte nun den Klärpunkt gemäß Gl. (66) für den anderen reduziert. In den Diagonalelementen variiert das Verhältnis der beiden Isomere untereinander. Die Gesamtkonzentration an isotropen Störzentren bleibt jedoch konstant. Die unterschiedlichen $\Delta\Phi$ -Werte in den Diagonalelementen sind auf die unterschiedlichen Sensitivitäten für p-Xylol und m-Xylol zurückzuführen. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 74 eine der Diagonalen aus der obigen Datenmatrix nochmals als Säulendiagramm dargestellt.

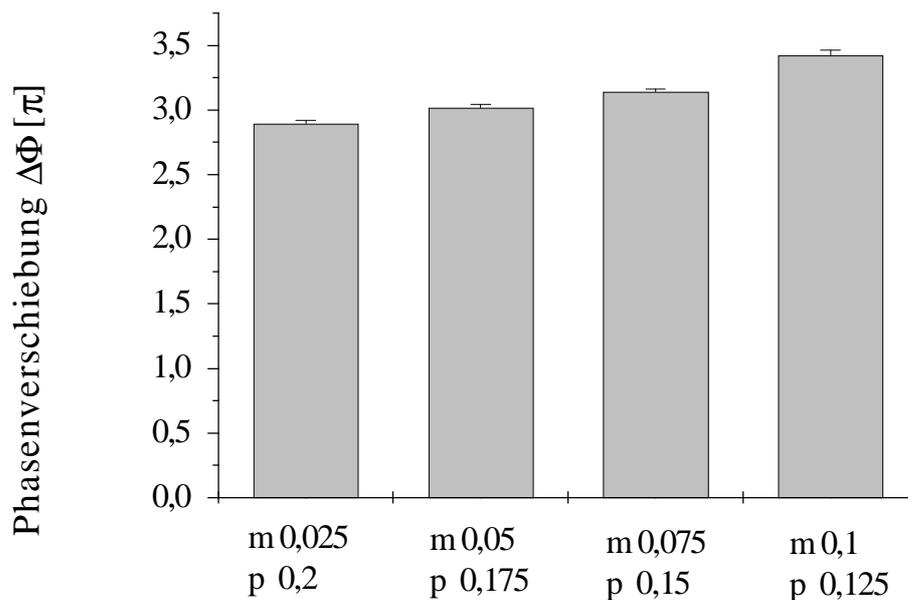


Abbildung 74: Ergebnisse aus den Kalibrierexperimenten mit ansteigender Konzentration von m-Xylol und absteigender Konzentration von p-Xylol in einem binären Gemisch. Die Konzentration von m-Xylol steigt von links nach rechts an. Die Angaben für die Analytkonzentrationen für m-Xylol und p-Xylol (z.B. m 0,025; p 0,2) sind prozentual auf den jeweiligen Sättigungsdampfdruck bezogen.

Der $\Delta\Phi$ -Wert nimmt trotz konstanter Gesamtkonzentration mit steigendem Anteil von m-Xylol zu. Grund dafür ist der größere Störparameter η von m-Xylol und damit eine höhere Sensitivität des PYP-Flüssigkristalls für m-Xylol. Ein weiterer Einfluß des größeren Störparameters von m-Xylol zeigt sich in den entsprechenden Matrixelementen, die einen Phasenübergang repräsentieren. Je höher die Konzentration an m-Xylol, desto geringer ist die p-Xylol Konzentration, die nötig ist, um einen Phasenübergang zu induzieren.

5.7 Messungen mit dem Analyte Influenced Birefringent Display (AIBD)

Die bisherigen Ergebnisse aus den Messungen mit nematischen Flüssigkristallen auf integriert optischen Transducern haben gezeigt, daß orientierte Flüssigkristalle ihren Ordnungsgrad und damit auch ihre optischen Eigenschaften unter Analyteinwirkung verändern. Dies führt insbesondere bei einem Phasenübergang zu extremen Signaländerungen. Es hat sich auch gezeigt, daß sich der Phasenübergang eines Flüssigkristalls sehr gut zur Detektion von Schwellwertkonzentrationen einsetzen läßt (Kapitel 5.6). Neben den bisherigen integriert optischen Meßmethoden wurde zur Detektion des Phasenübergangs eine alternative Meßmethode entwickelt.

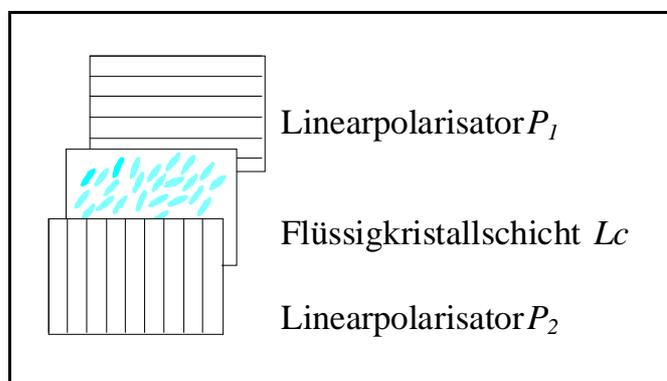


Abbildung 75: Schematischer Aufbau des Analyte Influenced Birefringent Displays.

Wie bereits in Kapitel 3.5 ausgeführt, besteht das AIBD im Wesentlichen aus einer homogen planar orientierten Flüssigkristallschicht zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren. Unter Analyteinwirkung wird der Ordnungsgrad und damit die Doppelbrechung des PYP-Flüssigkristalls verringert. Die reduzierte Doppelbrechung führt schließlich zu einer Verringerung der Transmission des AIBD. Für die Messung eines analytinduzierten Phasenübergangs war das AIBD zunächst einer gesättigten Acetonatmosphäre (25% in Luft) ausgesetzt. Die Änderung der ursprünglich homogen planaren Orientierung des PYP-Flüssigkristalls wurde mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Bildsequenz in Abbildung 76 zeigt einen durch Aceton induzierten Phasenübergang des PYP-Flüssigkristalls vom nematischen in den isotropen Zustand. Auf den Bildern in der linken Spalte ist deutlich die seitliche Eindiffusion des Analyten an der damit verbundenen Schwärzung des Displays zu erkennen. In der rechten Spalte ist die Ausdiffusion des Analyten dargestellt. Durch die Reorganisation des Flüssigkristalls wird das System wieder doppelbrechend und damit das Display wieder hell. In den Aufnahmen ist in Abbildung 76 links oben eine kleine Störstelle im Flüssigkristall zu erkennen. Die Flüssigkristallmoleküle folgen der an sich kleinen Störung in einem weiten Radius. Die Störstelle beeinträchtigt in ihrem Umfeld die ursprüngliche Orientierung durch das Polyimid. Treten die Störstellen längs des Meßfensters auf einem integriert optischen Transducer auf, so wird dadurch die Leistungsfähigkeit des Systems herabgesetzt. Das AIBD ist gegen diese Form der Störstellen weniger anfällig, da bei einem Phasenübergang die Schwärzung über einen großen Bildbereich gemittelt detektiert wird. Detailliertere Aussagen über das Transmissionsverhalten des AIBD erhält man, wenn die Transmission mit Hilfe eines Spektrometers gemessen wird. Zu diesem Zweck wurde die Kaltlichtquelle durch eine Superlumineszenzdiode ersetzt. Dadurch wird das Signal zu Rauschverhältnis verbessert und die Detektion kann auf eine schmale Wellenlängenspektrum eingegrenzt werden.

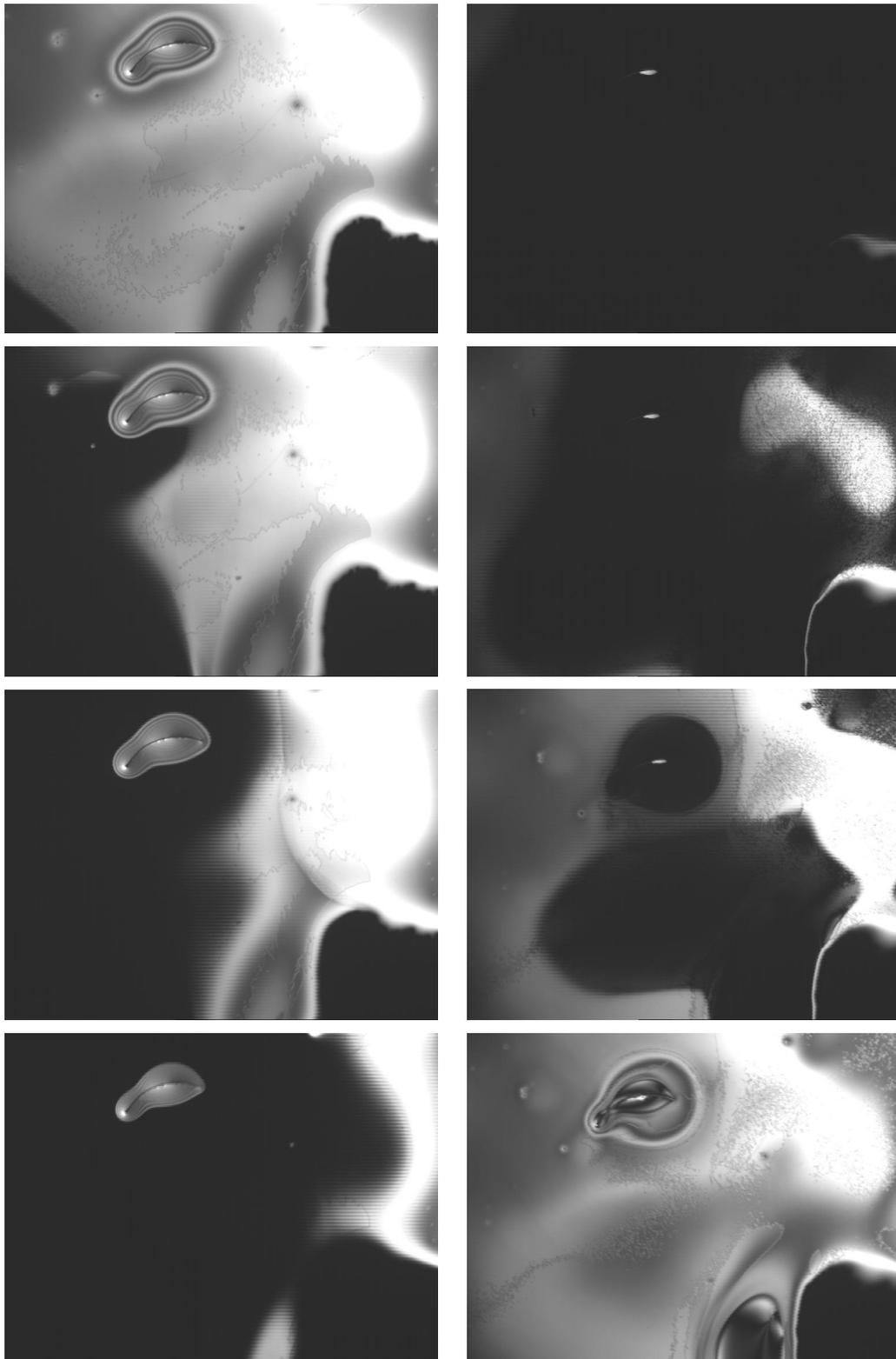


Abbildung 76: Kameraaufnahmen eines analytinduzierten Phasenüberganges mit Aceton.

Links: Eindiffusion von Aceton.

Rechts: Ausdiffusion von Aceton.

Damit wird es dann auch möglich in kurzen Abständen von 10 Millisekunden zu messen. Für die Messungen zwischen den gekreuzten Polarisatoren wurde, wie bereits für die Messungen auf den integriert optischen Transducern, der PYP-Flüssigkristall in homogen planarer Orientierung verwendet. Damit der MAK-Wert von 100 ppm p-Xylol durch einen Phasenübergang detektiert werden konnte, mußte der PYP-Flüssigkristall bei einer Raumtemperatur von 22°C mit 4300 ppm TCE dotiert werden. In Abbildung 77 ist die transmittierte Intensität gegen die Zeit aufgetragen. Der Punkt an dem der Flüssigkristall mit TCE dotiert wurde ist mit P_A markiert. Am Punkt P_B wird der dotierte Flüssigkristall dann zusätzlich 100 ppm p-Xylol ausgesetzt. Der dotierte Flüssigkristall reagiert darauf mit einem Phasenübergang.

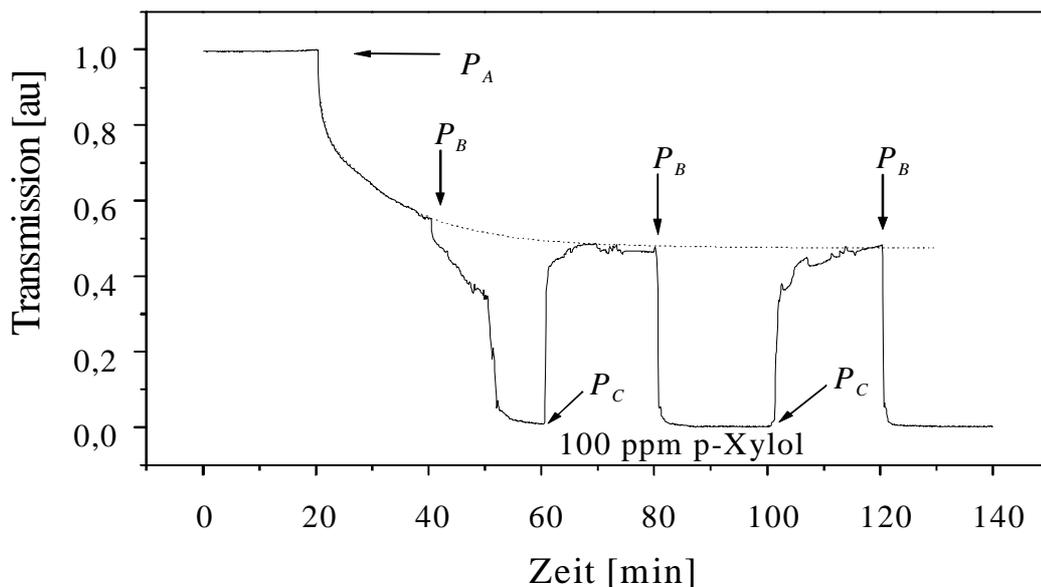


Abbildung 77: Transmission eines nematischen Flüssigkristalls zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (AIBD).

P_A : Der Flüssigkristall wird dem Dopanten TCE ausgesetzt.

P_B : Das binäre Gemisch aus TCE und 100 ppm p-Xylol induziert einen Phasenübergang.

P_C : Die Konzentration des Zielanalyten p-Xylol wird zurückgesetzt und der Flüssigkristall bleibt der TCE Konzentration ausgesetzt. Die geringere Störkonzentration führt zu einer Reorganisation des Flüssigkristalls.

Beim Übergang von einem doppelbrechenden Flüssigkristall zu einem isotropen System nimmt die Transmission kontinuierlich ab. In Abbildung 77 geht die gemessene Intensität am Phasenübergang P_B auf Null zurück. Wird die Xylolexposition am Punkt P_C wieder aufgehoben, nimmt die transmittierte Intensität wieder zu. Der Flüssigkristall bleibt nur der Dotierkonzentration ausgesetzt ist. Ohne die zusätzliche Störgröße von 100 ppm p-Xylol reorganisiert der Flüssigkristall und das Display wird wieder hell. Der Phasenübergang, der durch die Zielkonzentration von 100 ppm p-Xylol induziert wird und die anschließende Reorganisation können noch weitere Male wiederholt werden. Auch bei diesem Meßverfahren zeigt sich, daß eine Konditionierung des Flüssigkristalls an eine gezielte Nachweisgrenze möglich ist. Im vorliegenden Fall kann der Phasenübergang, also das dunkle Display, zur Überwachung einer Schwellwertkonzentration eingesetzt werden. Durch die Konditionierung mit einem isotropen Dopanten oder durch eine Flüssigkristallmischung mit entsprechendem Klärpunkt oder durch eine Anpassung der Arbeitstemperatur wird immer die Transmission des Displays verringert. Für einen Einsatz als Schwellwertsensor muß also darauf geachtet werden, daß durch die Konditionierung der Kontrast des Displays nicht zu stark reduziert wird. Das dunkle Display muß immer noch deutlich vom hellen, konditionierten Zustand unterschieden werden können.

5.7.1 Simulation des AIBD

Die Grundlagen für die Berechnung der transmittierten Intensität I_t hinter dem AIBD sind in Kapitel 3.5 mit Hilfe der Jones Matrizen abgeleitet worden. Um I_t in Abhängigkeit von der effektiven Analytkonzentration $\eta x/a$ berechnen zu können, muß die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ beim Durchgang durch die Flüssigkristallschicht berechnet werden. Dazu werden die Brechungsindizes n_{\parallel} und n_{\perp} in Gl. (2) und Gl. (4) durch den analytabhängigen Ordnungsgrad S ausgedrückt. Für die Phasenverschiebung erhält man dann den Ausdruck

$$\Delta\varphi = \frac{6\pi(\alpha_l - \alpha_t)d\rho\left(B + \sqrt{B^2 - 4(A(T) + \eta x)C}\right)}{2C\lambda} \quad \text{Gl. (91)}$$

wobei d die Dicke der Flüssigkristallschicht und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ist. Die Parameter ρ und η stehen für die Dichte des Flüssigkristalls und den Störparameter zwischen dem Analyt und dem Flüssigkristall. Die Parameter α_l und α_t bezeichnen die longitudinalen und transversalen Komponenten des molekularen Polarisierbarkeitstensors. Der Ursprung dieser beiden molekularen Größen liegt in der Formulierung für die Brechungsindizes n_{\parallel} und n_{\perp} in Gl. (2) und Gl. (4). Setzt man den Ausdruck für $\Delta\varphi$ nun in Gl. (52) ein, so erhält man die transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der effektiven Analytkonzentration.

Eine auswertbare Regression der theoretischen Kurve an die experimentellen Daten eines analytinduzierten Phasenüberganges in einem dotierten Flüssigkristall war nicht möglich. Die Materialparameter A , B und C des Flüssigkristalls ändern sich durch den isotropen Dopanten und durch die Eindiffusion des Analyten in der Nähe des Phasenübergangs. Abbildung 55 hat gezeigt, wie die Analytkonzentration in einer isotropen Gastphase zu einem lokalen Minimum in der N_{eff} -Kurve führt. Für den Dotiervorgang und den Phasenübergang müßten daher eine Reihe abschnittsweise definierter Funktionen verwendet werden. Dadurch steigt aber die Anzahl der freien Parameter. Dadurch erreicht man zwar augenscheinlich eine gute Regression, aber die Parameter korrelieren untereinander und haben einen hohen Fehler. Für die Simulation der transmittierten Intensität an dem AIBD wurden deshalb folgende Annahmen gemacht:

- Die Materialparameter des PYP-Flüssigkristalls werden aus der Regression an die Kalibrierkurve in Abbildung 42 entnommen.
- Die Diffusion wird durch den exponentiellen Ansatz aus Gl. (83) beschrieben.
- Für die Schichtdicke des Flüssigkristalls wird die optimale Dicke d_{opt} aus Gl. (53) eingesetzt.

Die Simulation wurde für unterschiedliche Analytkonzentrationen und eine Arbeitswellenlänge von $\lambda = 633$ nm durchgeführt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 78 für unterschiedliche Analytkonzentrationen dargestellt. Der Kurvenverlauf entspricht, bis auf den Dotiervorgang, qualitativ dem Verlauf der Messkurve in Abbildung 77. Die Simulation zeigt auch, wie im Falle eines Phasenübergangs die transmittierte Intensität in Kurve (4) aus Abbildung 78 zu Null wird. Der Phasenübergang mit einer Änderung von $\Delta S = 0,44$ führt, wie bereits bei den integriert optischen Transducern beobachtet, beim AIBD ebenfalls zu einem Wendepunkt im Kurvenverlauf von Kurve (4). Dies ist nicht verwunderlich, da nach Gl. (53) die Doppelbrechung ($n_{\parallel} - n_{\perp}$) eine lineare Funktion des Ordnungsgrades S ist.

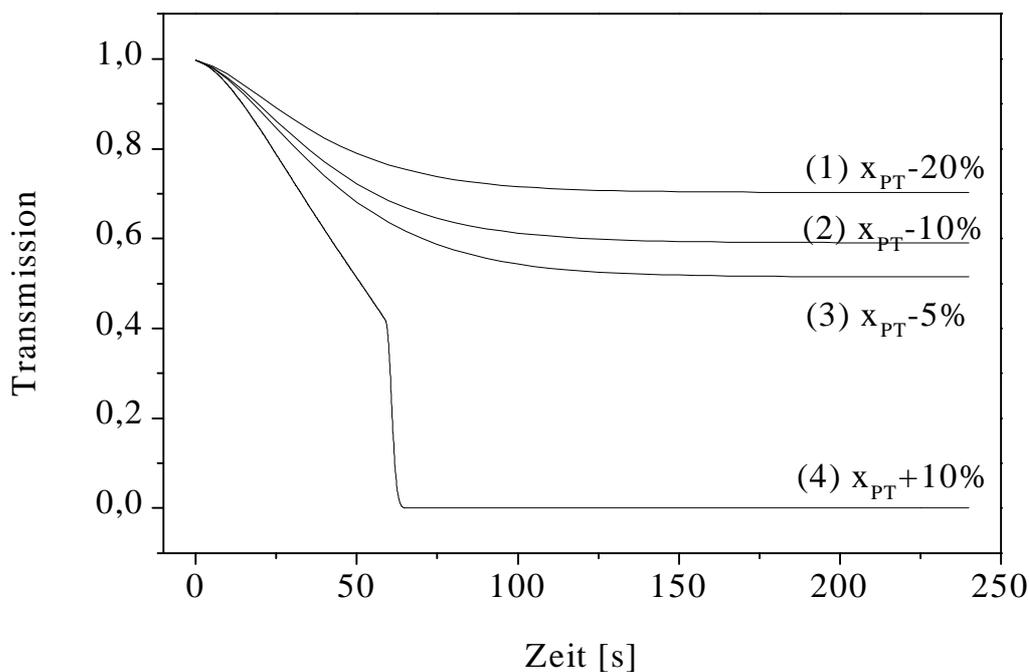


Abbildung 78: Simulation der transmittierten Intensität an einer Flüssigkristallschicht zwischen gekreuzten Polarisatoren. Für Analytkonzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration erhält man einen Phasenübergang (Kurve (4)).

Aus dem mathematischen Formalismus folgt damit dieselbe Grenzkonzentration für einen Phasenübergang wie für die integriert optischen Transducer. Dies war zu erwarten, da der Phasenübergang von

der Reduzierung des Klärpunktes durch den Analyten abhängt, nicht aber von der Art der Detektion.

Die berechneten Transmissionskurven (1) bis (3) zeigen wie durch eine Analytkonzentration unterhalb des Schwellwertes die Transmission verringert wird, ohne das Display völlig zu verdunkeln. Eine Analytkonzentration unterhalb des Schwellwertes entspricht einer Konditionierung des Flüssigkristalls mit einem Dopanten oder einer Erhöhung der Arbeitstemperatur. In beiden Fällen wird der Ordnungsgrad und damit die Doppelbrechung reduziert. Soll das Display zur Schwellwertsensorik eingesetzt werden, so darf die Konditionierung den Kontrast nicht zu stark verringern. Die Transmission am Phasenübergang muß sich von der des konditionierten Zustandes unterscheiden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von organischen Lösungsmitteln auf die Orientierung von niedermolekularen, nematischen Flüssigkristallen auf integriert optischen Wellenleitern experimentell und theoretisch untersucht. Im ersten Teil der Arbeit sind die Grundlagen der Flüssigkristalle und der eingesetzten optischen Transducer beschrieben. Für die Messungen wurden die Flüssigkristalle als dünne einheitlich orientierte Filme auf die Transduceroberflächen aufgebracht. Ändert sich der Brechungsindex des Flüssigkristalls, so ändern sich aufgrund der Kopplung an das evaneszente Feld auch die Ausbreitungseigenschaften der geführten Lichtwelle im Wellenleiter. Die eingesetzten Mach-Zehnder Interferometer und Gitterkoppler übersetzen diese Änderungen in eine Intensitätsänderung des Meßlichts. Bei den integriert optischen Transducern geht in die Formulierung der Meßlichtintensität der effektive Modenbrechungsindex N_{eff} ein. Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex der Transduktionsschicht und dem effektiven Modenbrechungsindex kann durch eine Transferfunktion beschrieben werden. Aufgrund der hohen Brechungsindizes der verwendeten Flüssigkristalle konnten die Transferfunktionen nicht experimentell bestimmt werden. Deshalb wurden sie für die einzelnen Meßwandler aus den Wellenleiterparametern berechnet. Die Daten ergeben für die integriert optischen Transducer nichtlineare Abbildungen. Die Transferfunktion wird im Fall des Gitterkopplers durch ein Polynom 2. Grades und im Fall des Mach-Zehnder Interferometers durch eine Exponentialfunktion beschrieben.

Die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit zeigen die Möglichkeiten und Grenzen für den Einsatz von Flüssigkristallen in der optischen Sensorik von organischen Lösungsmitteln auf. Dabei wird der Zusammenhang zwischen der optischen Anisotropie und der Orientierung der Flüssigkristallmoleküle ausgenutzt. Eindiffundierende Analytmoleküle ändern die ursprüngliche Orientierung der Flüssigkristallmoleküle. Dabei reduzieren

sie den Ordnungsgrad und ändern die richtungsabhängigen Brechungsindizes des Flüssigkristalls. Im Extremfall führt der ein-diffundierende Analyt zu einem vollständigen Zusammenbruch der Ordnung im Flüssigkristall und damit zu einem Phasenübergang vom flüssigkristallinen zum isotropen Zustand. Für die Messungen wurden die Flüssigkristalle als dünne, einheitlich orientierte Filme auf der Transduceroberfläche verwendet. Die analytinduzierten Brechungsindexänderungen wurden mit Hilfe eines integriert optischen Mach-Zehnder Interferometers und einem integriert optischen Gitterkoppler gemessen. Dazu mußten die Flüssigkristalle zunächst auf der Transduceroberfläche einheitlich orientiert werden, wobei eine Grenzfläche des Flüssigkristalls für den Analyten zugänglich bleiben sollte. Anders als bei den bekannten Flüssigkristallzellen in Displays mußte deshalb die Orientierung der einzelnen Moleküle allein durch die Transduceroberfläche initiiert werden. Dabei hat sich gezeigt, daß eine homogen planare Orientierung mit pyrimidinbasierten Flüssigkristallen besonders einfach herzustellen ist. Die eingesetzten Flüssigkristalle und die Protokolle zur Herstellung dünner, einheitlich orientierter Flüssigkristallfilme sowie die Herstellung der Transducer und die Meßaufbauten sind im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben. In den weiteren Kapiteln sind dann die experimentellen Ergebnisse aus den Messungen über den Einfluß unterschiedlicher organischer Lösungsmittel auf die Orientierung nematischer Flüssigkristallen dargestellt und diskutiert. Als Analyte wurden Tetrachlorethen und die Benzolderivate m-Xylol, p-Xylol und Toluol gewählt. Für die Messungen waren die Mach-Zehnder Interferometer und die Gitterkoppler mit unterschiedlichen Flüssigkristallen in unterschiedlichen Orientierungen den verschiedenen Lösungsmittel ausgesetzt. Die Kalibrierkurven zeigen für alle eingesetzten Lösungsmittel einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Lösungsmittelkonzentration und dem Brechungsindex des Flüssigkristalls. Bemerkenswert ist, daß unabhängig vom Siedepunkt für m-Xylol und p-Xylol unterschiedliche Kalibrierkurven gemessen werden konnten. Dabei erhält man für m-Xylol die steilere Kurve, also eine höher Sensitivität als für p-Xylol. In der Reihe der Benzolderivate findet man für Toluol eine

geringere Sensitivität als für die beiden Xylolisomere. Zum Vergleich wurde das bekannte Polymer SE30 als sensitive Schicht auf dem Mach-Zehnder Interferometer eingesetzt. Bei SE30 handelt es sich um ein isotropes Polymer ohne Vorzugsrichtung. Die Messungen ergaben für SE30 einen linearen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Brechungsindex des Polymers. Für die beiden Xylolisomere konnte kein signifikanter Unterschied der Meßsignale festgestellt werden. Damit kann der Unterschied in den beiden Kalibrierkurven für m-Xylol und p-Xylol, die mit der flüssigkristallinen Transduktionsschicht gemessen wurden, als eine Reaktion des Flüssigkristalls auf die unterschiedliche Form der beiden Isomere erklärt werden. Die metasubstituierte Methylgruppe erzeugt im Vergleich zur linearen Anordnung beim p-Xylol eine größere Störung in der molekularen Orientierung der stäbchenförmigen Flüssigkristallmoleküle.

Um den Mechanismus für den nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Brechungsindex zu untersuchen, wurde ein Simulationsmodell entwickelt. Der vorgeschlagene Formalismus benutzt im Wesentlichen die Landau - de Gennes Entwicklung der freien Energie und berücksichtigt den Einfluß des Analyten in Form eines Störterms. Das Modell zeigt den Einfluß des Ordnungsgrades auf den nichtlinearen Verlauf der Kalibrierkurven auf und erlaubt eine sehr gute Regression der theoretischen Kurve an die experimentellen Daten. Dadurch konnten die Simulationsparameter aus den experimentellen Daten ermittelt und in die weiteren Berechnungen eingesetzt werden. Den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der verschiedenen Analytmoleküle mit dem Flüssigkristall werden unterschiedliche Störparameter zugeordnet. Die unterschiedlichen Kalibrierkurven für m-Xylol und p-Xylol ergeben sich dann aus den jeweiligen Störparametern. Das modifizierte Landau-deGennes Modell bietet eine Basis für eine Reihe von Simulationen, mit deren Hilfe die Meßergebnisse auf einer mathematisch fundierten Ebene diskutiert und interpretiert werden können. So konnten die ansonsten untypischen lokalen Minima, die während analytinduzierter

Phasenübergänge gemessen wurden, als eine isotrope Gastphase des Analyten im Flüssigkristall identifiziert werden. Die Rechnungen zeigen eindeutig, daß eine solche isotrope Gastphase in einem nematischen Zustand stabil sein kann. Beim Phasenübergang vom nematischen in den isotropen Zustand bricht die Orientierung der Moleküle im Flüssigkristall zusammen. Damit ist eine sprunghafte Änderung des Brechungsindex verbunden. Die Kalibrierkurven zeigen am Phasenübergang eine Unstetigkeitsstelle mit unterschiedlichen Verläufen vor und nach dem Phasenübergang. Vor dem Phasenübergang verlaufen die Kalibrierkurven nichtlinear mit positiver Steigung. Nach dem Phasenübergang verlaufen die Kalibrierkurven dann linear mit geringer Steigung obwohl hier die Lösungsmittelkonzentration höher ist. Daraus läßt sich nun folgern, daß der Einfluß des Analyten auf den Brechungsindex nicht allein durch einen Mischungs- bzw. Dichteeffekt zu erklären ist. Vielmehr muß die Änderung des Brechungsindex hauptsächlich durch die analytinduzierte Störung des Ordnungsgrades erklärt werden. Mit Hilfe des mathematischen Modells konnte der Einfluß der Analytkonzentration auf den Klärpunkt und damit auf den Phasenübergang beschrieben werden. Für die Simulation eines Phasenüberganges mußte das anfänglich statische Modell hinsichtlich der Dynamik des eindiffundierenden Analyten und der damit verbundenen Dichteänderung weiterentwickelt werden.

Die Folge aus der nichtlinearen Kalibrierkurve mit progressiver Steigung ist eine variable, konzentrationsabhängige Sensitivität. Dies belegen auch die Messungen mit den binären Gemischen aus m-Xylol und p-Xylol. Bei den Experimenten mit Flüssigkristallen, die wie CCP, PYP oder dotierte Flüssigkristalle einen unterschiedlichen Klärpunkt haben, findet man die höchste Sensitivität immer in der Umgebung des Phasenüberganges. D.h. ein bereits gestörtes System reagiert empfindlicher als ein ungestörtes oder hochgradig geordnetes System. Dies eröffnet nun die Möglichkeit die sensitive, flüssigkristalline Schicht durch die gezielte Dotierung mit isotropen Störzentren an unterschiedliche Nachweisgrenzen anzupassen.

Das flüssigkristalline System kann so konditioniert werden, daß eine bestimmte Analytkonzentration einen Phasenübergang induziert. So konnte der MAK-Wert von 100 ppm Xylol durch einen Phasenübergang detektiert werden. Neben der reinen Schwellwertsensorik kann aber auch im Konzentrationsbereich unterhalb des Schwellwertes kontinuierlich gemessen werden. Um insbesondere das Phänomen des Phasenübergangs auszunutzen, wurde zusätzlich zu den integriert optischen Meßverfahren ein alternatives, nicht evaneszentfeldbasiertes Meßverfahren entwickelt. Das Verfahren basiert auf einer speziellen Flüssigkristallzelle mit gekreuzten Polarisatoren. Auch mit diesem Meßverfahren läßt sich bei gleicher Konzentration mit dem Dopanten der Phasenübergang bei 100 ppm p-Xylol induzieren.

Die vorliegende Arbeit zeigt damit auch, daß die progressive verlaufende Kalibrierkurve der Flüssigkristalle kein Nachteil für den Einsatz in der Sensorik ist. Durch die Anpassung der Kalibrierkurve an eine vorgegebene Zielkonzentration und die Detektion eines Phasenüberganges als Schwellwert eröffnet sich ein interessantes und vielversprechendes Einsatzgebiet für Flüssigkristalle in der optischen Schwellwertsensorik.

Literatur

- [1] D. Pauluth, T. Geelhaar, " Flüssigkristalle", Nachr. Chem. Tech. Lab., 45 pp 9-15 (1997).
- [2] Rieger, Bernhard; Weber, Georg; Reiffenrath, Volker: Liquid-crystal mixtures with low refractive index and their use as overlay materials in integrated optics. Patent
- [3] Y. Okamura, K. Kitani and S. Yamamoto, Electrooptic leaky anisotropic waveguides using nematic liquidcrystal overlays, IEEE/OSA J. Lightwave Techol. LT-2, (1984) 292-295.
- [4] D.J. Channin, Optical waveguide modulation using nematic liquid crystal, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 365-366.
- [5] G. Meier, E. Sackmann and J. G. Grabmaier, *Applications of Liquid Crystals*, 1995 Springer Verlag, Berlin.
- [6] Samuel J. Patrash, Edward T. Zellers, "Investigations of nematic liquid crystals as surface accoustic wave sensor coatings for discrimination between isomeric aromatic organic vapors", Anal. Chim. Acta, 288 (1994) 167-177.
- [7] F. L. Dickert, G. K. Zwissler, "Liquid crystals on interdigital structures- applications as capacitive chemical sensors", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 No 2 (1993) 184-188.
- [8] Franz L. Dickert, Matthias E. Zenkel, Wolf-Eckehard Bulst, Gerhard Fischerauer, Ulrich Knauer, "Fullerene/liquid crystal mixtures as QMB- and SAW-coatings- detection of diesel and solvent vapours", Fresenius J Anal Chem 357 (1997) 27-31.
- [9] F. L. Dickert, U.P.A Bäumlner and G.K. Zwissler , Supramolekular structures and chemical sensing, Synthetic Metals, 61 (1993) 47-52.
- [10] W. Lukosz, Integrated optical chemical and direct biochemical sensors, Sensors and Actuators B, 29 (1995) 37-50.

-
- [11] P.V. Lambeck, R.D. Heidemann, T.J. Ikkink, Phasenmodulated Mach-Zehnder Interferometer for sensor applications” Medical and Biological Engineering and Computing, Vol. 34, Suppl. 1 (1996) 145-148.
- [12] Kempen, L.U., Kunz, R.E., Replicated Mach-Zehnder interferometers with focusing grating couplers for sensing applications, Sensors and Actuators B 38-39 (1997) 295-299.
- [13] K. Fischer and J. Müller, Sensor application of SiON integrated optical waveguides on silicon, Sensors and Actuators B 9 (1992) 209-213.
- [14] N. Haase, W. Pufe, Th. Schubert, R. Gottfried-Gottfried, Integriert optisches Vierfachinterferometer zur Konzentrations- bzw. Brechzahlbestimmung von Flüssigkeiten, Sensor 95 Kongressband 493-498.
- [15] C. Caliendo, E. Verona, G. Saggio, An integrated optical method for measuring the thickness and refractive index of birefringent thin film, Thin Solid Films 292 (1997) 255-259.
- [16] P. Nellen, K. Tiefenthaler, and W. Lukosz, Integrated optical input grating coupler as biochemical sensors, Sensors and Actuators B 15 (1988) 285-295
- [17] K. Tiefenthaler and W. Lukosz, Sensitivity of grating couplers as integrated optical chemical sensors, J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 209-220.
- [18] A. Brandenburg, R. Edelhäuser, and F. Hutter, Gas sensor based on an integrated optical interferometer, in Chemical and Medical Sensors, O.S. Wolfbeis, ed., Proc. SPIE 1510, (1991) 148-159.
- [19] G. Gauglitz and J. Ingenhoff, Integrated optical sensors for halogenated and nonhalogenated hydrocarbons, Sensors and Actuators B 11 (1993) 207-212.
- [20] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 1992 Cambridge University Press, 2nd Edition.

-
- [21] D. Demus ed., *Handbook of liquid crystals*, Wiley-VCH Bd. 2A, 1998.
- [22] Frederick J. Kahn, "Orientation of liquid crystals by surface coupling agents", *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 386-388.
- [23] F.J. Kahn, G.N. Taylor and H. Schornhorn, Surface-produced alignment of liquid crystals, *Proc. IEEE* 61 (1973) 823-828.
- [24] J. Cognard, "Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 78, Suppl. 1.1.1982.
- [25] H. Zocher und K. Coper, Über die Erzeugung der Anisotropie von Oberflächen, *Z. Phys. Chem.* 132 (1928) 295.
- [26] A.A Sonin, *The surface physics of liquid crystals*, 1995 Gordon and Breach Publishers.
- [27] I. Hiroshawa, Relation between molecular orientation and rubbing strength observed by reflection ellipsometry, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36 (1997) 5192-5196.
- [28] P.J. Shannon, W.M. Gibbons & S.T. Sun, Patterned optical properties in photopolymerized surface aligned liquid crystal films, *Nature* Vol. 368 (1994) 532-533.
- [29] G.P. Bryan-Brown and I.C. Sage, Photoinduced ordering and alignment properties of polyvinylcinnamates, *Liq. Cryst.* 20, (1996) 825-829.
- [30] Peter J. Collings and Michael Hird, *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*, pp. 1 f, Taylor & Francis London 1997.
- [31] P. G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2. ed.. - Oxford Clarendon Press, 1993.
- [32] Iam Cham Khoo, *Liquid crystals: physical properties and non-linear optical phenomena*, pp 46 f, Wiley, New York, 1995.
- [33] R. Zwanzig, First-order phase transition in a gas of long thin rods, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1714-1721.

-
- [34] P.J. Flory G. Ronca, Theory of systems of rodlike particles - thermotropic systems with orientation-dependent interactions, *Mol. Cryst. Liq Crys. Sci.* 249 (1979) 311 ff
- [35] P.J. Flory G. Ronca, Theory of systems of rodlike particles - athermal systems, *Mol. Cryst. Liq Crys. Sci.* 249 (1979) 289 ff
- [36] G. Lasher, Monte-Carlo results of a discrete lattice model of nematic ordering, *Physical Review A* Vol. 5 No 3 (1972) 350-51354.
- [37] G.P. Lebowitz and G. Lasher, Nematic liquid crystal order - a Monte-Carlo calculation, *Physical Review A* Vol. 6 No 1 (1972) 426-429.
- [38] Th. Gruhn, M. Schoen, Grand canonical ensemble Monte Carlo simulations of confined nematic Gay-Berne films, *Thin Solid Films* 330 (1998) 46-58.
- [39] W. Maier und A. Saupe, Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes Teil 1, *Z. Naturforschg.* 13a (1958) 564-566.
- [40] W. Maier und A. Saupe, Eine einfache molekular-statistische Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes Teil 1, *Z. Naturforschg.* 14a (1959) 882-889.
- [41] W. Maier und A. Saupe, Eine einfache molekular-statistische Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes Teil 2, *Z. Naturforschg.* 15a (1960) 287-292.
- [42] Max Born: *Optik*, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin 1972.
- [43] Eugene Hecht, *Optic*, Addison Wesley 1989.
- [44] B. Drapp, Berechnung optimaler Brechzahlprofile integriert optischer Mach-Zehnder Bausteine für die Anwendung als Biosensor und deren Vermessung, Diplomarbeit, Universität Tübingen.

-
- [45] H. Stumpf, W. Schuler, *Elektrodynamik*, 2. Aufl., Vieweg, 1981.
- [46] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*, De Gruyter 1982.
- [47] W. Lukosz, Principles and sensitivities of integrated optical and surface plasmon sensors for direct affinity and immunosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 6 (1991) 215-225.
- [48] P.V. Lambeck, R.D. Heidemann, T.J. Ikkink "Phasenmodulated Mach-Zehnder Interferometer for sensor applications" *Medical and Biological Engineering and Computing*, Vol. 34, Suppl. 1 (1996) 145-148.
- [49] A. Brandenburg, Integrated optical interferometer for refractometry and chemical sensing, *Proc of SPIE* 2783 (1996) 266-276.
- [50] A.W. Snyder; J.D. Love, *Optical waveguide theory*, Chapman and Hall 1983.
- [51] Karthe, Müller, *Integrierte Optik*, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1991.
- [52] Theodor Tamir (Ed), *Guided-Wave Optoelectronics*, Springer-Verlag Berlin 1988.
- [53] Reinhard März, *Integrated optics: Design and Modeling*, pp. 205 f, Boston, Artech House, 1995.
- [54] B. Drapp, J. Piehler, A. Brecht, G. Gauglitz, B.J. Luff J.S. Wilkinson J. Ingenhoff, Integrated optical Mach-Zehnder interferometers as simazine immunoprobes, *Sensors and Actuators B* 38-39 (1997) 277-182.
- [55] B. Drapp, D. Pauluth, J. Krause, G. Gauglitz, "The application of the phase transition in nematic liquid crystals for the optical detection of volatile organic compounds", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 1-2 (1999) 121.
- [56] B. Drapp, G.Gauglitz, D. Pauluth, J. Krause, Optical transducers based on liquid crystalline phases. US-Patentanmeldung US 09/122,884

- [57] Optics, Eugene Hecht, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1989
- [58] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light* 1988 North Holland Physics Publishing.
- [59] L. Roß, "Integrated optical components in glass substrates", *Glastechn. Berichte* 62, (8) (1989) 285 f.
- [60] U. Hollenbach, C. Estathiou, N. Fabricius, H. Oeste, H. Götz, "Integrated optical refractive index sensor by ion-exchange in glass", *Proc. SPIE-Int.Soc. Opt. Eng.*, (Micro-Opt.), Vol. 1014 (1988) 77 f.
- [61] N. Haase, W. Pufe, Th. Schubert, R. Gottfried-Gottfried, Integriert optisches Vierfachinterferometer zur Konzentrations- bzw. Brechzahlbestimmung von Flüssigkeiten, *Sensor 95 Kongressband* 493-498.
- [62] R.G. Hunsperger, *Integrated optics: Theory and Technology*, 3rd Ed., Springer Verlag Berlin 1991.
- [63] A. Brandenburg and A. Gombert, "Grating couplers as chemical sensors: a new optical configuration", *Sensors and Actuators B*, 17, pp 35-40, (1993).
- [64] Martin Herold, Persönliche Mitteilung.
- [65] J. Seemann, G. Kraus, G. Gauglitz, In-line monitoring of volatile organic compounds with multiplexed reflectometric sensors, *Proc. SPIE* Vol. 106-112.
- [66] J.W. Seemann, Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie, *Dissertation*, Universität Tübingen 1997.
- [67] P.K. Mukherjee, Influence of non-mesogenic impurities on a nematic to isotropic phase transition, *Liq. Crys.* Vol 22, No 3 (1997) 239-243.

-
- [68] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Annalen der Physik*, (1935) 636.
- [69] K. Hehl, Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie, Dissertation, Universität Tübingen 1998.
- [70] Steffen Kaspar, Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren - Untersuchungen mit RifS, Dissertation, Universität Tübingen 1997.
- [71] Stephanie Frahn, Einfluß der Stoffzustände des Quellmittels auf das Quellverhalten von chemisch vernetzten Polymeren in Lösemitteln, Dissertation Universität Duisburg 1998.
- [72] T. de V. Taylor, *Permeations properties in comprehensive polymer science*, Vol. 2, 643-668, Pergamon Press, Oxford 1989.
- [73] V.E. Williams and R.P. Lemieux, Role of dispersion and electrostatic forces on solute-solvent interactions in a nematic liquid crystal phase, *J. Am. Soc.*, 120 (1998) 11311-11315.

Abkürzungen

- A*: Temperaturabhängiger Materialparameter des Flüssigkristalls
- a*: Temperaturunabhängiger Materialparameter des Flüssigkristalls
- B*: Materialparameter des Flüssigkristalls
- C*: Materialparameter des Flüssigkristalls
- CCP: Flüssigkristallmischung (siehe Abbildung 26)
- AIBD: Analyte Influenced Birefringence Display
- DCS75: Polymertyp (siehe [66])
- d*: Schichtdicke
- E*: Elektrische Feldstärkekomponente
- EMA: Effektive Medien Approximation nach Bruggemann
- F*: Freie Energie
- f_l*: Volumenanteil des Analyten im Flüssigkristall.
- G*: Gibbs freie Energie
- G_{iso}*: Gibbs freie Energie der isotropen Phase eines Flüssigkristalls
- k₀*: Betrag des Wellenvektors im Vakuum mit $2\pi / \lambda$
- k_B*: Boltzmannkonstante
- k_l*: Feldkorrekturfaktor parallel zur Moleküllängsachse in einem nematischen Flüssigkristall
- k_t*: Feldkorrekturfaktor senkrecht zur Moleküllängsachse in einem nematischen Flüssigkristall
- L*: Länge der Meßstrecke für das evaneszente Feld
- LC: Jonesmatrix für die Flüssigkristallschicht im AIBD
- LCD: Liquid Crystal Display
- I*: Lichtintensität
- N_{eff}*: effektive Brechungsindex in einem Wellenleiter

n :	Brechungsindex
n_A :	Analytbrechungsindex
n_c :	Brechungsindex der Deckschicht auf einem Wellenleiter
n_F :	Wellenleiterbrechungsindex
n_s :	Brechungsindex des Substrats
n_{iso} :	Brechungsindex eines Flüssigkristalls in der isotropen Phase ohne Analyt
n_{\perp} :	Brechungsindex des Flüssigkristalls senkrecht zur Molekül längsachse
n_{\parallel} :	Brechungsindex des Flüssigkristalls parallel zur Molekül längsachse
P :	Jonesmatrix für Polarisatoren
p :	Sensitivitätsparameter für integriert optische Sensoren
PYP :	Flüssigkristallmischung (siehe Abbildung 27)
Q :	Zustandssumme
S :	Ordnungsparameter
$SE30$:	Polymertyp (siehe [66])
T :	Temperatur
TE :	Transversal elektrisch. E-Feld parallel zur Wellenleiteroberfläche
TM :	Transversal magnetisch. E-Feld senkrecht zur Wellenleiterober fläche
T_c :	Klärpunkt des Flüssigkristalls
t :	Zeit
T^* :	Temperaturgrenze für eine isotrope Phase („supercooling point“)
TCE :	Tetrachlorethylen
U :	Potentielle Energie

V :	Einheitsvolumen
W :	Wechselwirkungsenergie
x :	Relative Analytkonzentration im Flüssigkristall
α_l :	Polarisierbarkeitstensor entlang der Moleküllängsachse
α_t :	Polarisierbarkeitstensor senkrecht zur Moleküllängsachse
ε :	Dielektrizitätskonstante
$\Delta\Phi$:	Phasenverschiebung am integriert optischen Mach-Zehnder Interferometer
$\Delta\varphi$:	Phasenverschiebung am AIBD
Γ :	Transferfunktion für die integriert optischen Transducer
γ :	Parameter in der Transferfunktion Γ
η :	Kopplungsparameter zwischen S und der relativen Störzellenkonzentration x
λ :	Wellenlänge
ρ :	Dichte
Σ :	Entropie

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen:

B. Drapp, G. Gauglitz, J. Ingenhoff, B. Wolf, „Simulation of transversal modal fields in integrated optic components“, *Analytica Chimica Acta*, 265 (1992) 267.

J. Ingenhoff, B. Drapp, G. Gauglitz, „Biosensors using integrated optical devices“, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 580.

B. Drapp, J. Piehler, A. Brecht, G. Gauglitz, J. Luff, J.S. Wilkinson, „Integrated optical Mach-Zehnder interferometers as simazine immuno-probes“, *Sensors and Actuators B* 38-39 (1997) 277.

B. Drapp, D. Pauluth, A. Brandenburg, G. Gauglitz, „Integrated optical devices with liquid crystal overlays for the sensing of volatile organic compounds“, *Applications of Photonic Technology 3*, SPIE Vol. 3491 (1998) 1167.

B. Drapp, D. Pauluth, J. Krause, G. Gauglitz, „The application of the phase transition in nematic liquid crystals for the optical detection of volatile organic compounds“, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 1-2 (1999) 121.

Geraghty, D. F.; Provenzano, D.; Morrell, M. M.; Ingenhoff, J.; Drapp, B.; „Polarisation-independent Bragg gratings in ionexchanged glass channel waveguides“, *ELECTRONICS LETTERS- IEE*, VOL 36; PART 6; (2000) 531-532.

Patentanmeldungen:

Optical transducers based on liquid crystalline phases. US 09/122,884
Optische Meßwandler auf der Grundlage von flüssigkristallinen Phasen.
DE 199 31 754 A1

Meine akademischen Lehrer waren:

Baumann, Clement, Dittrich, Fäßler, Fischer, Gauglitz, Gaukler,
Gönnenwein, Göpel, Hübener, Kasper, Kaul, Kramer, Lenz, Lichte,
Lindner, Schmid, Schwenk, Staudt, Stumpf, Wagner, Wittern.

Lebenslauf

Bernd Drapp

geb. am 29. November 1964 in Reutlingen
ledig

- Juni 1984 Abitur am Quenstedt-Gymnasium in Mössingen
- Oktober 1984 -
Dezember 1985 Wehrdienst bei der Luftwaffe in Pinneberg und Meß-
 stetten
- Oktober 1985 Beginn des Studiums der Physik an der Eberhard-
 Karls-Universität Tübingen
- April 1988 Vordiplom in Physik
- April 1994 -
September 1995 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie
 der Universität Tübingen zum Thema: *Berechnung
 optimaler Brechzahlprofile integriert-optischer
 Mach-Zehnder Bausteine für die Anwendung als
 Biosensor und deren Vermessung.*
- September 1995 Diplom in Physik
- Oktober 1995 -
September 2001 Dissertation bei Prof. Dr. G. Gauglitz am Institut für
 Physikalische Chemie der Universität Tübingen zum
 Thema: *Modellierung und Charakterisierung von
 integriert optischen Mach-Zehnder Bausteinen im
 Zusammenwirken mit Polymer-filmen und flüssig-
 kristallinen Schichten für die Umweltanalytik.*
- Seit
September 1999 Mitarbeiter im Bereich Forschung und Entwicklung
 bei JDS Uniphase Photonics GmbH & Co KG in
 Waghäusel

