

ture is due to the surface characteristics of the pigment particles. The hydrophobic, hence polymer-compatible, pigments play an active role in the structure development, whereas the hydrophilic ones have a typical impurity effect namely, they cause no observable structure modification.

5. Conclusions

The true explanation for the pigment warping is still unclear: not one of the different methods of analysis used has given the real evidence necessary to prove the mechanism of warping. However, the DSC results and the observation by optical microscopy indicate that this effect cannot be explained by the nucleation theory alone. The results obtained by the SEM and by other testing methods direct us to a new theory where the pigment compatibility is essential.

If a pigment is compatible with the polymer (by analogy: the polymer wets the pigment), the polymer chains will have

strong interactions with the pigment surface and the pigment particles will be linked (tied) together by the polymer chains to form a composite matrix. These interactions restrain the chain movement, meaning that mechanical relaxations are hindered, producing the warping (as with the untreated organic pigment). Conversely, incompatible pigments as inorganic pigments (CdS or CrTiO₄) present no interaction with the polymer; the pigment particles and the polymer can behave as two separate phases, and mechanical relaxations after the processing are possible.

In all the methods investigated, the measured effect produced by the warping is small (*e.g.* the degree of crystallinity, the kinetics of crystallization, the change of yield *etc.*). This makes it difficult to understand fully the origin of warping, and it appears impossible to progress further in the study of warping with the analytical techniques used until now (SEM, TEM, DSC *etc.*).

From the point of view of the pigments' producer, even if the true explana-

tion of the warping was not definitely established, a good solution to the problem was found, and a commercial product is actually on the market. The treated product is commercialized under the trade name *Cromophthal DPP® Red BOC*.

Received: July 7, 1994

- [1] A. Turturro, L. Olivero, E. Pedemonte, G. Calfonso, *Br. Polym. J.* **1973**, *5*, 129.
- [2] J.P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 270.
- [3] J.E. Parker, *RETEC*, 1989; Organic pigments and their relationship to distortion in linear low density and high density polyethylene.
- [4] B.G. Hays, *Am. Ink Maker* **1984**, *6*, 28; *ibid.* **1990**, *10*, 13; *ibid.* **1990**, *11*, 28; J. Schröder, *Progr. Org. Coatings* **1988**, *16*, 3.
- [5] *Ciba-Geigy*, Ph. Bugnon, B. Medinger, A. Grubenmann, J. Schaefflé, US-4'880472, prior CH 6.6.88
- [6] *Ciba-Geigy*, Ph. Bugnon, F. Herren, EP-A 466646, prior CH 11.7.90 and CH 14.9.90
- [7] R.H. Olley, A.M. Hodge, D.C. Basset, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1979**, *17*, 627; R.H. Olley, D.C. Basset, *Polym. Commun.* **1982**, *23*, 1707.

Chimia 48 (1994) 439–442
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Phasenumwandlung von 3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dithione für optische Speicheranwendungen

Jin Mizuguchi*

Abstract. 'Diketopyrrolopyrroles' (DPP) are industrially important red pigments which resist bleaching. Thionation (replacement of the O- by the S-atom; the title compound (DTPP)) brings about an intense near-IR absorption in the solid state. Because of this, DTPP has recently attracted attention as a material for laser printers and optical information-storage systems based on GaAsAl laser diodes. Three crystal modifications I, II, and III are known to exist for DTPP. Among these, only modification III exhibits an intense near-IR absorption (860 nm), whereas the absorption band appears only at 690–710 nm in modifications I and II. The near-IR absorption is due to interplanar π - π interactions of the alternating N-atom of one DTPP molecule and thiocarbonyl C-atom of the neighboring molecule along the stacking axis. The formation or blocking of the π - π interaction ('phase change') by means of optical energy can be applied to an optical information storage system. The optical disk (structure: substrate/hydrazone/DTPP/Al) exhibits a reflectivity change from *ca.* 30 to 45% on writing with a power of *ca.* 9 mW at 780 nm.

1. Einleitung

'Diketopyrrolopyrrole' (DPP) sind bereits als wichtige industrielle Rotpigmente bekannt. Schwefelung des unsubstituierten DPPs ('Dithioketopyrrolopyrrol': DTPP, Formelbild in *Fig. 1*) bringt eine intensive, nah-IR-Absorption zustande. Die optischen Eigenschaften von DTPP im Festzustand sind ausführlich untersucht worden, besonders im Zusammenhang mit Anwendungen für Laserdrucker [1–4] und Informationsspeichersysteme [5] basierend auf der GaAsAl-Laserdiode. Diese Anwendungen beruhen auf der nah-IR-Absorption von DTPP. Wir haben bereits berichtet, dass es drei Kristallmodifikationen in DTPP gibt, unter denen nur die Modifikation III eine intensive, nah-IR-Absorption bei *ca.* 860 nm aufweist [6–8]. Ferner sind die elektronischen Eigenschaften von DTPP in der Lösung sowie im Festzustand sowohl vom Standpunkt intermolekularer Wechselwirkungen [9] wie auch der Molekular-Orbital-Berechnungen [10] systematisch untersucht worden.

*Korrespondenz: PD Dr. J. Mizuguchi
Ciba-Geigy AG
Forschungszentrum Marly
Materialforschung
CH-1723 Marly

ture is due to the surface characteristics of the pigment particles. The hydrophobic, hence polymer-compatible, pigments play an active role in the structure development, whereas the hydrophilic ones have a typical impurity effect namely, they cause no observable structure modification.

5. Conclusions

The true explanation for the pigment warping is still unclear: not one of the different methods of analysis used has given the real evidence necessary to prove the mechanism of warping. However, the DSC results and the observation by optical microscopy indicate that this effect cannot be explained by the nucleation theory alone. The results obtained by the SEM and by other testing methods direct us to a new theory where the pigment compatibility is essential.

If a pigment is compatible with the polymer (by analogy: the polymer wets the pigment), the polymer chains will have

strong interactions with the pigment surface and the pigment particles will be linked (tied) together by the polymer chains to form a composite matrix. These interactions restrain the chain movement, meaning that mechanical relaxations are hindered, producing the warping (as with the untreated organic pigment). Conversely, incompatible pigments as inorganic pigments (CdS or CrTiO₄) present no interaction with the polymer; the pigment particles and the polymer can behave as two separate phases, and mechanical relaxations after the processing are possible.

In all the methods investigated, the measured effect produced by the warping is small (*e.g.* the degree of crystallinity, the kinetics of crystallization, the change of yield *etc.*). This makes it difficult to understand fully the origin of warping, and it appears impossible to progress further in the study of warping with the analytical techniques used until now (SEM, TEM, DSC *etc.*).

From the point of view of the pigments' producer, even if the true explana-

tion of the warping was not definitely established, a good solution to the problem was found, and a commercial product is actually on the market. The treated product is commercialized under the trade name *Cromophthal DPP® Red BOC*.

Received: July 7, 1994

- [1] A. Turturro, L. Olivero, E. Pedemonte, G. Calfonso, *Br. Polym. J.* **1973**, *5*, 129.
- [2] J.P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 270.
- [3] J.E. Parker, *RETEC*, 1989; Organic pigments and their relationship to distortion in linear low density and high density polyethylene.
- [4] B.G. Hays, *Am. Ink Maker* **1984**, *6*, 28; *ibid.* **1990**, *10*, 13; *ibid.* **1990**, *11*, 28; J. Schröder, *Progr. Org. Coatings* **1988**, *16*, 3.
- [5] *Ciba-Geigy*, Ph. Bugnon, B. Medinger, A. Grubenmann, J. Schaefflé, US-4'880472, prior CH 6.6.88
- [6] *Ciba-Geigy*, Ph. Bugnon, F. Herren, EP-A 466646, prior CH 11.7.90 and CH 14.9.90
- [7] R.H. Olley, A.M. Hodge, D.C. Basset, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1979**, *17*, 627; R.H. Olley, D.C. Basset, *Polym. Commun.* **1982**, *23*, 1707.

Chimia 48 (1994) 439–442
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Phasenumwandlung von 3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dithione für optische Speicherungsanwendungen

Jin Mizuguchi*

Abstract. 'Diketopyrrolopyrroles' (DPP) are industrially important red pigments which resist bleaching. Thionation (replacement of the O- by the S-atom; the title compound (DTPP)) brings about an intense near-IR absorption in the solid state. Because of this, DTPP has recently attracted attention as a material for laser printers and optical information-storage systems based on GaAsAl laser diodes. Three crystal modifications I, II, and III are known to exist for DTPP. Among these, only modification III exhibits an intense near-IR absorption (860 nm), whereas the absorption band appears only at 690–710 nm in modifications I and II. The near-IR absorption is due to interplanar π - π interactions of the alternating N-atom of one DTPP molecule and thiocarbonyl C-atom of the neighboring molecule along the stacking axis. The formation or blocking of the π - π interaction ('phase change') by means of optical energy can be applied to an optical information storage system. The optical disk (structure: substrate/hydrazone/DTPP/Al) exhibits a reflectivity change from *ca.* 30 to 45% on writing with a power of *ca.* 9 mW at 780 nm.

1. Einleitung

'Diketopyrrolopyrrole' (DPP) sind bereits als wichtige industrielle Rotpigmente bekannt. Schwefelung des unsubstituierten DPPs ('Dithioketopyrrolopyrrol': DTPP, Formelbild in *Fig. 1*) bringt eine intensive, nah-IR-Absorption zustande. Die optischen Eigenschaften von DTPP im Festzustand sind ausführlich untersucht worden, besonders im Zusammenhang mit Anwendungen für Laserdrucker [1–4] und Informationsspeichersysteme [5] basierend auf der GaAsAl-Laserdiode. Diese Anwendungen beruhen auf der nah-IR-Absorption von DTPP. Wir haben bereits berichtet, dass es drei Kristallmodifikationen in DTPP gibt, unter denen nur die Modifikation III eine intensive, nah-IR-Absorption bei *ca.* 860 nm aufweist [6–8]. Ferner sind die elektronischen Eigenschaften von DTPP in der Lösung sowie im Festzustand sowohl vom Standpunkt intermolekularer Wechselwirkungen [9] wie auch der Molekular-Orbital-Berechnungen [10] systematisch untersucht worden.

*Korrespondenz: PD Dr. J. Mizuguchi
Ciba-Geigy AG
Forschungszentrum Marly
Materialforschung
CH-1723 Marly

Wir haben aufgeklärt, dass eine grosse bathochrome Verschiebung beim Übergang von der Lösung zum festen Zustand infolge der intermolekularen H-Brückenbildung zustande kommt. Weiter haben wir interpretiert, dass die nah-IR-Absorption der Modifikation III auf die π - π -Wech-

selwirkung entlang der Stapelung zurückzuführen ist.

Der aufgedampfte Film von DTPP zeigt typisch zwei Absorptionsbänder im sichtbaren Bereich sowie eine Schulter im nah-IR Bereich, wie in Fig. 1 (Spektrum (b)) dargestellt ist [9]. Manchmal, aber weni-

ger oft, erscheint das Spektrum (a). Es ist bekannt, dass sich die Spektren (a) und (b) in das Spektrum (c) (Modifikation III) wegen Wiederanordnung der Moleküle dann umwandeln, wenn der aufgedampfte Film dem Dampf eines Lösungsmittels wie z.B. Aceton ausgesetzt wird [1][2]. Der Lösungsmitteldampf lockert das Kristallgitter und veranlasst die Moleküle zu gleiten und/oder sich zu drehen, um eine stabilere Anordnung finden zu können [9]. Dieses Phänomen der Absorptionsveränderung kann für die Informationsspeicherung angewendet werden. In unserer früheren Publikation [5] wurde ein Speichersystem auf Basis eines Überganges vom Spektrum (b) zu (c) gezeigt, welches von der lokalen Spektralveränderung mittels Lösungsmitteltröpfchen Gebrauch macht.

Kürzlich haben wir gefunden, dass die Spektralveränderung vom Spektrum (b) (oder Spektrum (c)) zum Spektrum (a) bei der Belichtung mit einer Laserdiode (780 nm) stattfindet, wenn DTPP in Kontakt mit einem Hydrazone steht. Diese Löschung der nah-IR-Absorption ist damit zu erklären, dass das in Kontakt mit DTPP stehende Hydrazone bei erhöhten Temperaturen wegen Lichtstrahlung in die DTPP-Schicht diffundiert, was zum Abbau der für die nah-IR-Absorption zuständige π - π -Wechselwirkung führt. Auf Basis dieser Entdeckung wurde eine optische Platte vom einmal beschreibbaren Typ (Struktur: Substrat/Hydrazone/DTPP/Al) entwickelt, welche eine Veränderung der Reflektivität von ca. 30 auf 45% mit der Schreibenergie von 9 mW bei 780 nm zeigt [11].

2. Optisches Speichersystem

2.1. π - π -Wechselwirkung und nah-IR-Absorption

Fig. 2a stellt die Projektion der Kristallstruktur III auf die (a,c)-Ebene dar [7]. Die punktierten Moleküle liegen auf der oberen Ebene, während sich die unpunktieren Moleküle auf der unteren Ebene befinden. Es gibt Ketten der intermolekularen H-Brücken entlang der c-Achse. Die Überlappung dreier Moleküle entlang der b-Achse ist in Fig. 2b gezeigt. Das Molekül C liegt direkt unter dem Molekül A mit einem Abstand der verdoppelten intermolekularen Schicht. Das Molekül B befindet sich auf einer Ebene zwischen den Molekülen A und C aber so seitwärts verschoben, dass die Überlappung nur am N-Atom der NH-Gruppe (Molekül A) und am Thiocarbonyl-C-Atom (Molekül B) oder umgekehrt stattfindet. Diese alternierenden N- und C-Atome bilden vier

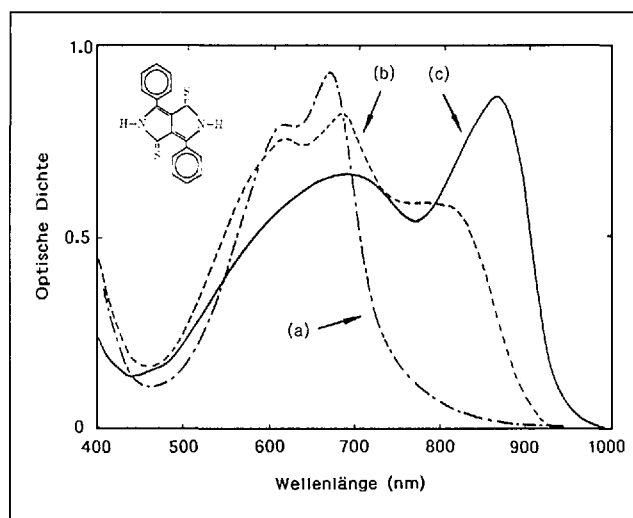


Fig. 1. Absorptionsspektren von aufgedampften DTPP-Schichten (Schichtdicke: 1200 Å): a) ohne Absorptionsschulter, b) mit Schulter und c) mit der nah-IR-Absorption

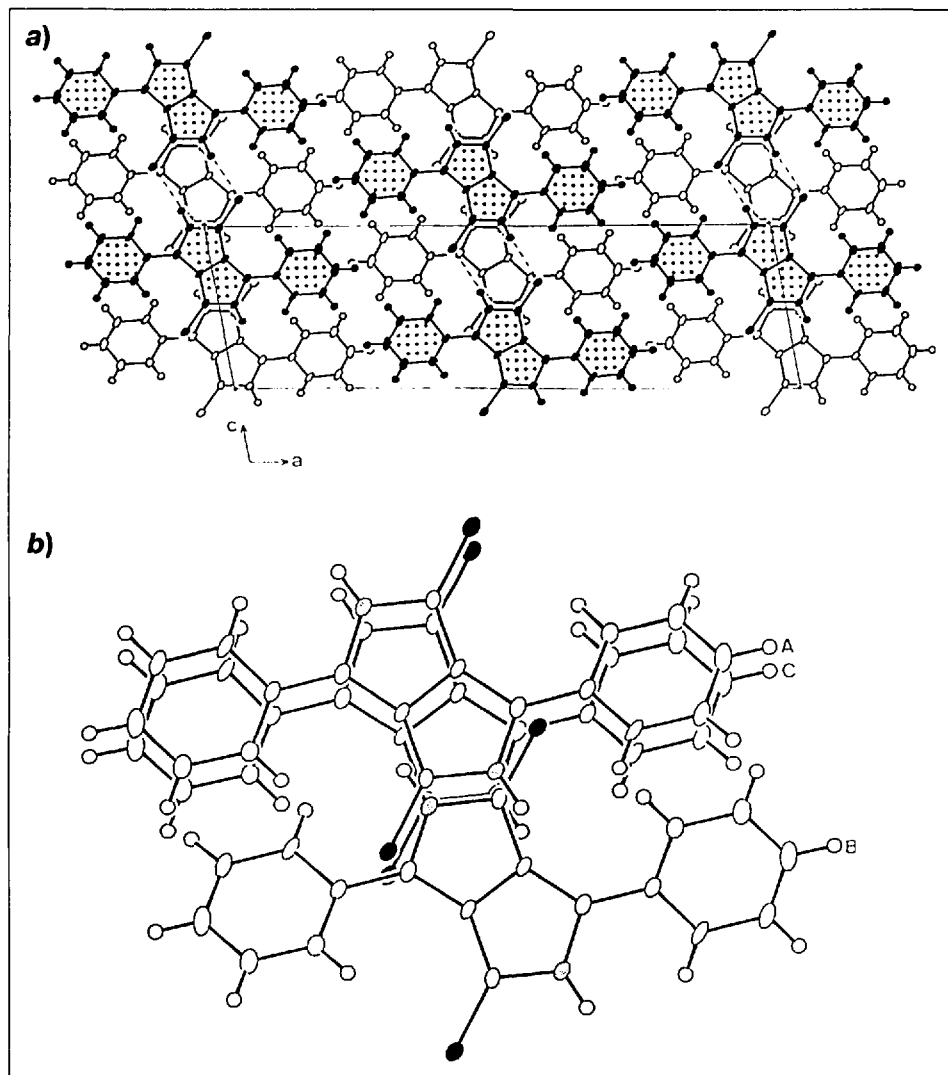


Fig. 2. a) Projektion der Kristallstruktur II auf die (a,c)-Ebene; b) Überlappung dreier Moleküle entlang der b-Achse

Kolonnen pro Molekül entlang der b -Achse. Diese interplanare π - π -Wechselwirkungen durch die Stapelkolonne sind für die nah-IR-Absorption zuständig [9]. Ist diese Wechselwirkung unwirksam, kommt das Spektrum (a) zustande. Die Schulter im Spektrum (b) ist wegen der schwachen π - π -Wechselwirkung nur von mittelmässiger Grösse und wächst weiter zu einem ausgeprägten Maximum (860 nm; Spektrum (c) in Fig. 1) wenn die Wechselwirkung erhöht wird.

Die Modifikationen I und II sind untereinander sehr ähnlich und kennzeichnen sich durch die fischgratartige Stapelung [6]. Das Absorptionsband liegt bei etwa 690–710 nm [9].

2.2. Die Hydrazone-Verbindung als ein 'Festkörperlösungsmittel'

Unter einem 'Festkörperlösungsmittel' verstehen wir eine Verbindung, welche bei Zimmertemperatur fest ist, und welche bei erhöhten Temperaturen schmilzt oder einen Dampf erzeugt. 4-(Diethylamino)benzaldehyd-1,1-diphenylhydrazone (Schmp. 96°) ist als ein gutes Festkörperlösungsmittel für das vorliegende System gefunden worden. Diese Verbindung ist ein bekanntes Ladungstransportmaterial, das in elektrographischen Photorezeptoren benutzt wird. Das Festkörperlösungsmittel lockert das Kristallgitter, wenn es geheizt wird, was zur Wiederanordnung der Moleküle führt (Phasenumwandlung). Das Festkörperlösungsmittel kann aber auch in die Zwischengitterplätze diffundieren, was eine Störung der molekularen Anordnung bewirkt. Das vorliegende Festkörperlösungsmittel kann etwa mit den Dotierungen Ag oder Sb in Phasenumwandlungsmaterialien wie GeTe oder SnTe verglichen werden, welche oft zur Beschleunigung der Phasenumwandlung (amorph \rightarrow kristallin) hinzugefügt werden [12].

2.3. Struktur der Aufzeichnungsschicht und Betriebsprinzip

Fig. 3 zeigt die Struktur der Aufzeichnungsschicht, die aus DTPP und einem Festkörperlösungsmittel besteht. Auf dem mit Rillen versehenen Polycarbonat-Substrat werden sukzessiv das Festkörperlösungsmittel (ca. 200 Å) sowie DTPP (ca. 800 Å: normalerweise Spektrum (b) in Fig. 1) unter Hochvakuum aufgedampft. Anschliessend wird eine reflektierende Al-Schicht unter Vakuum aufgetragen. Schliesslich wird eine Schutzschicht aus einem Photopolymer mittels einer Lackieranlage aufgebracht und mit UV-Licht vernetzt.

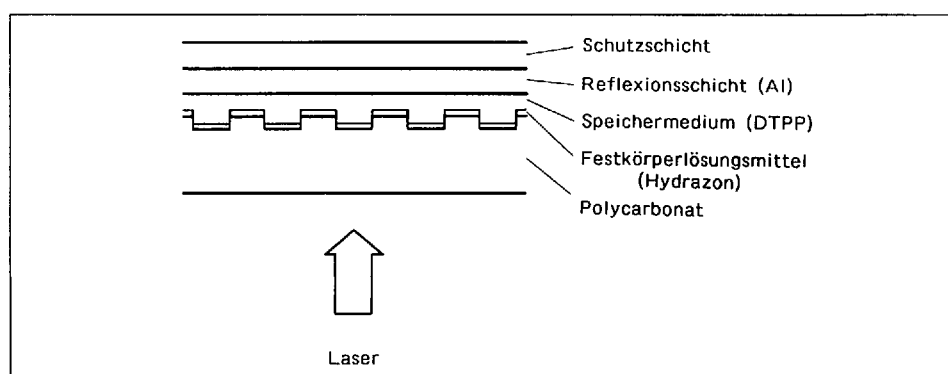


Fig. 3. Struktur der optischen Platte: Polycarbonat/Hydrazone (200 Å)/DTPP (800 Å)/Al

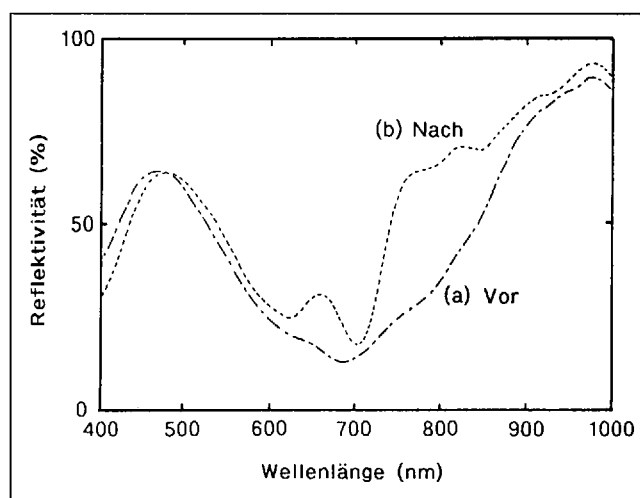


Fig. 4. Reflexionsspektren der Aufzeichnungsschicht vor und nach der Aufzeichnung

Die Information wird mit einer GaAs-Al-Laserdiode bei 780 nm aufgezeichnet und mit der gleichen Diode aber mit abgeschwächter Leistung abgelesen. Optische Energie wird zuerst in der DTPP-Schicht wegen ihrer hohen Absorption genügend absorbiert und direkt in Wärmeenergie umgesetzt. Infolgedessen wird etwas Dampf in der Festkörperlösungsmittelschicht erzeugt. Gleichzeitig lockert der Lösungsmitteldampf das Kristallgitter und diffundiert ein wenig in die DTPP-Schicht. Dies bewirkt die Wiederanordnung der Moleküle (Phasenumwandlung), welche die bei der Modifikation III oder quasi-III (Spektrum (b) in Fig. 1) existierende π - π -Wechselwirkung abbaut. Daher erscheint das Spektrum (a). In diesem Moment ändert sich die Reflektivität der Aufzeichnungsschicht von tief zu hoch.

2.4. Charakterisierungsmethode der optischen Platte

Reflektivität der optischen Platte wurde als Funktion der Wellenlänge mittels eines Mikroskop-Spektrophotometers (UMSP 80 von Carl Zeiss) gemessen. Die für die Spektralmessung notwendige Fläche hat etwa einen Durchmesser von 5 μ m. Die optische Platte wurde mit einer Laserdiode in Kombination mit einem Scan-

ning-Tisch belichtet. Die Licht-Energie war so eingestellt, dass die Veränderung der Reflektivität etwa gleich gross wird wie bei demjenigen dynamischen Test, der an rotierenden optischen Platten (Lineargeschwindigkeit: 1.2 m/s) unter der Schreibenergie von 9 mW durchgeführt wird.

Zur Messung der Röntgen-Beugungsdiagramme wurden dickere Schichten hergestellt, damit genügend grössere Beugungssignale erhalten werden können: (Polycarbonat/Hydrazone (600 Å)/DTPP (3000 Å)/Al). Ferner wurde die optische Platte mit einem Ar⁺-Laser (514 nm) unter der Leistung von 100 mW und der Geschwindigkeit von 400 mm/s (Fläche: 20 x 20 mm²) abgetastet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Auswertung der optischen Platte

Fig. 4 stellt die Reflexionsspektrum der optischen Platte vor und nach der Aufzeichnung dar. Daraus ersieht man eine grosse Zunahme der Reflektivität bei 780 nm (30 \rightarrow 65%). Man kann sich gut vorstellen, dass die Reflexionsspektren vor und nach der Aufzeichnung etwa Absorptionsspektren (b) und (a) in Fig. 1 entsprechen.

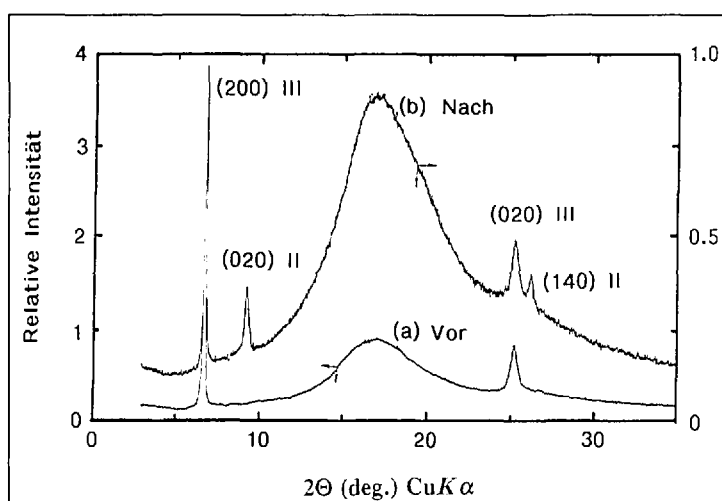


Fig. 5. Röntgen-Beugungsdiagramme der Aufzeichnungsschicht vor und nach der Aufzeichnung

Ein dynamischer Test wurde an einer rotierenden Platte mit einer Lineargeschwindigkeit von 1.2 m/s und mit der Schreibenergie von 9 mW und der Ableseenergie von 0.5 mW durchgeführt. Ein (Träger/Rausch)-Verhältnis ('carrier/noise ratio') von 45 dB wurde ermittelt (Reflektivitätsveränderung: 30 → 45%).

3.2. Veränderung der Röntgen-Beugungsdiagramme

Die Röntgen-Beugungsdiagramme vor und nach der Aufzeichnung sind in Fig. 5 dargestellt. Vor der Aufzeichnung sieht man zwei prominente Beugungsmaxima bei $2\theta = 6.74^\circ$ und 25.27° , welche der (200)- bzw. (020)-Fläche der Modifikation III zugeordnet werden. Das breite Band bei $2\theta = 16.85^\circ$ rührt vom Polycarbonat-Substrat her. Nach der Aufzeichnung beobachtet man eine Abnahme der Beugungsintensität der Flächen (200) und (020) auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes. Gleichzeitig treten zwei neue Beugungsmaxima bei 9.24° und 26.22° auf, welche auf die (020)- und (140)-Flächen zurückzuführen sind [6]. Dieser Sachverhalt beweist, dass sich die Phase von Modifikation III oder quasi-III zur Phase II umgewandelt hat.

Aus Fig. 5 ist ersichtlich, dass die Phasenumwandlung nicht vollständig abgelaufen ist. Dies ist damit zu erklären, dass nicht die ganze Fläche mit dem Ar⁺-Laserlicht bestrahlt wurde (die Flächen zwischen den Linien betragen etwa 35%). Zusätzlich scheint es sehr schwer zu sein, in einer dickeren Aufzeichnungsschicht die Phasenumwandlung durch Lichtstrahlung in grösserer Tiefe vollständig durchzuführen.

3.3. Mechanismus der Phasenumwandlung

Die thermische Schwingung der Moleküle um die Gleichgewichtslage ist wesentlich für die Phasenumwandlung we-

gen ihrer thermischen Energie. Im Fall der Phasenumwandlung mit Lösungsmitteldampf dagegen lockert der Dampf das Kristallgitter, damit die Moleküle gleiten und/oder sich drehen können, um einen stabileren Gitterplatz zu finden. Infolge des polaren Charakters der Lösungsmittel- sowie DTPP-Moleküle findet die Wiederanordnung der Moleküle selektiv und lokal statt, weil sich die Moleküle nur unter Zwang bewegen können. Wie früher von uns beschrieben wurde [2][9], erfolgt die Phasenumwandlung immer vom Spektrum (a) über (b) zu (c) in Fig. 1. Das Hydrazon bewirkt das gleiche Verhalten, wenn eine aus DTPP und Hydrazon bestehende Glasplatte langsam auf einer Heizplatte ausgeheizt wird.

In der optischen Platte mit Schutzschicht geschieht die Phasenumwandlung in der umgekehrten Richtung (vom Spektrum (b) oder (c) zum Spektrum (a)), wenn sich die Platte ursprünglich in der Phase III befindet. Die Laser-Strahlung bewirkt eine rasche Zunahme der Temperatur, die eine unvermeidliche, thermische Diffusion der Hydrazon-Moleküle in die Zwischengitterplätze von DTPP bewirkt, was zum Abbau der π - π -Wechselwirkung führt. Deshalb hängt die Richtung der Veränderung der Reflektivität zum grössten Teil von der Ausgangsphase sowie der Kinetik der Temperaturzunahme ab.

4. Schlussfolgerung

Das Ausschalten der nah-IR-Absorption von DTPP kann durch den Abbau der aus (C-N-C-N^{...})-Ketten stammenden π - π -Wechselwirkung durchgeführt werden. Die gemäss diesem Prinzip aufgebaute optische Platte (Substrat/Hydrazon/DTPP/Al) zeigt eine Reflektivitätsveränderung von 15% bei einer Schreibenergie von 9 mW bei 780 nm.

Für ihre unermüdliche experimentelle Hilfe ist der Autor den Herren G. Giller und E. Baeriswyl zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. August 1994

- [1] J. Mizuguchi, A.C. Rochat, *J. Imag. Sci.* **1988**, 132, 135.
- [2] J. Mizuguchi, S. Homma, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3104.
- [3] J. Mizuguchi, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3111.
- [4] K. Okaniwa, H. Okamoto, T. Mitani, T. Inaba, J. Toyoda, Y. Morita, K. Nakasuji, H. Yamamoto, T. Deno, S. Homma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 216, 241.
- [5] J. Mizuguchi, A.C. Rochat, *J. Imag. Tech.* **1991**, 17, 123.
- [6] J. Mizuguchi, A.C. Rochat, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, 46, 1899.
- [7] J. Mizuguchi, M. Arita, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, 47, 1952.
- [8] M. Arita, K. Fukushima, S. Homma, H. Kura, H. Yamamoto, M. Okamura, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 4065.
- [9] J. Mizuguchi, A.C. Rochat, G. Rihs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 607.
- [10] J. Mizuguchi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 693.
- [11] J. Mizuguchi, G. Giller, E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 514.
- [12] M. Okuda, H. Naito, T. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 466.