

**Photoinduzierte Orientierung und  
Oberflächenphänomene in amorphen,  
teilkristallinen und flüssigkristallinen Systemen**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Andreas Stracke**

aus Korbach

Marburg/Lahn 1999

*„Jeder wirkliche Naturforscher hat eine Art religiöser Ehrfurcht,  
denn es ist ihm unmöglich, sich einzubilden,  
daß er der erste sein sollte, der sich die äußerst feinen Fäden  
ausgedacht hat, die seine Wahrnehmungen verbinden.“*

(Albert Einstein)

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation am 26.09.1999 angenommen

Erstgutachter : Prof. Dr. J.H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Hensel

Tag der mündlichen Prüfung: 27.09.1999

<b>1 EINFÜHRUNG.....</b>	<b>3</b>
1.1 MODERNE INFORMATIONSTECHNOLOGIEN.....	3
1.2 PHOTOADRESSIERBARE MATERIALIEN AUF DER BASIS VON AZOBENZOL.....	5
1.3 ZIELSETZUNG DER ARBEIT.....	7
<b>2 MATERIALIEN.....</b>	<b>9</b>
2.1 EINORDNUNG DER AUSGEWÄHLTEN MODELLSYSTEME.....	9
2.2 AMORPHES SEITENGRUPPENPOLYMER (DR1P).....	12
2.3 VERNETZBARE AZOMELAMINHARZE (AMH).....	13
2.4 FLÜSSIGKRISTALLINE TRISAZOMELAMINE (TAM).....	15
2.5 FLÜSSIGKRISTALLINE PENTAIN-AZO-TNF-TRIMERE (PAT).....	18
2.5.1 Molekulares Konzept und chemische Struktur.....	19
2.5.2 Charakterisierung des Mesophasenverhaltens.....	20
<b>3 MOLEKULARE RELAXATIONEN IM DIELEKTRISCHEN EXPERIMENT.....</b>	<b>25</b>
3.1 AMORPHES SEITENGRUPPENPOLYMER.....	26
3.2 VERNETZBARE MELAMINHARZE.....	27
3.3 FLÜSSIGKRISTALLINE TRISAZOMELAMINE.....	31
3.4 FLÜSSIGKRISTALLINE PENTAIN-AZO-TNF-TRIMERE.....	35
<b>4 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DER MODELLSYSTEME.....</b>	<b>40</b>
4.1 PHOTOCHEMIE VON AZOFARBSTOFFEN.....	40
4.2 ABSORPTIONSVERHALTEN DER MODELLSYSTEME.....	41
<b>5 PHOTOOrientierung DER MODELLSYSTEME.....</b>	<b>47</b>
5.1 DAS PRINZIP DER PHOTOOrientierung.....	47
5.2 AMORPHES SEITENGRUPPENPOLYMER.....	49
5.3 VERNETZBARE AZOMELAMINHARZE.....	52
5.4 SMEKTISCHE TRISAZOMELAMINE.....	56
5.5 NEMATISCH-KOLUMNARE PENTAIN-AZO-TNF-TRIMERE.....	64
5.5.1 Photostabilität der PAT-Trimere.....	65
5.5.2 Kinetik der Belichtungsprozesse.....	66
<b>6 PHOTOINDUZIERTER BILDUNG VON OBERFLÄCHENGITTERN.....</b>	<b>71</b>
6.1 OBERFLÄCHENGITTER BEI DEN AMORPHEN UND TEILKRISTALLINEN MODELLSYSTEMEN.....	72
6.2 OBERFLÄCHENGITTER BEI DEN FLÜSSIGKRISTALLINEN MATERIALIEN.....	74
<b>7 EINFLUSS DER TEMPERATURVARIATION AUF PHOTOKINETIK UND RELAXATION.....</b>	<b>79</b>
7.1 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER BELICHTUNGSKINETIK.....	79
7.1.1 Photoorientierung unter dem Einfluß der Temperatur.....	80
7.1.2 Photoinduzierte Störung der Mesophasenordnung.....	84
7.2 THERMISCHE STABILITÄT OPTISCH EINGESCHRIEBENER INFORMATION.....	87
7.2.1 Thermische Relaxationen in amorphen Materialien.....	87
7.2.2 Temperaturabhängige Relaxation der Chromophor-Ordnung.....	92
7.3 DER THERMISCHE GAIN-EFFEKT IN DEN LC-MATERIALIEN.....	93

7.3.1 Gain-Effekt in smektischer LC-Umgebung (TAM-Systeme).....	95
7.3.2 Gain-Effekt in kolumnarer LC-Umgebung (PAT-Systeme).....	112
<b>8 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>122</b>
<b>9 MEßMETHODEN UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>124</b>
9.1 DIELEKTRISCHE RELAXATIONSSPEKTROSKOPIE.....	124
9.1.1 Theoretische Grundlagen .....	124
9.1.2 Meßtechnik.....	126
9.1.3 Entwicklung einer effizienten Software zur Auswertung dielektrischer Meßdaten .....	126
9.2 OPTISCHE MEßMETHODEN.....	128
9.2.1 Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers .....	129
9.2.2 Aufbau einer Doppelbrechungsapparatur .....	130
9.2.3 Holographisches Gitterexperiment .....	132
9.2.4 Temperaturabhängige Messungen .....	135
9.3 SONSTIGE MEßMETHODEN.....	137
9.4 AZOFARBSTOFFE UND DIE BILDUNG VON OBERFLÄCHENGITTERN.....	138
9.4.1 Anisotrope photoinduzierte Translationsdiffusion .....	139
9.4.2 Viskoelastischer Fluß durch laserinduzierte Druckgradienten .....	141
9.4.3 Oberflächen-initiiertes Mechanismus für die SRG-Bildung .....	143
9.4.4 Mean-Field-Theorie photoinduzierter Oberflächengitter .....	144
<b>10 ANHANG.....</b>	<b>146</b>
10.1 LITERATURVERZEICHNIS.....	146
10.2 EIGENE PUBLIKATIONEN UND TAGUNGSBEITRÄGE.....	153
10.2.1 Veröffentlichungen.....	153
10.2.2 Tagungsbeiträge .....	154
10.3 BEZEICHNUNG DER CHEMISCHEN VERBINDUNGEN.....	155
10.4 DANKSAGUNGEN.....	156
10.5 LEBENS LAUF .....	157

# 1 Einführung

## 1.1 Moderne Informationstechnologien

Die heutige Gesellschaft ist geprägt von einem gewaltigen Bedarf an Informations- und Datenaustausch, der auch über große Entfernungen hinweg möglichst ohne nennenswerte zeitliche Verzögerungen bewerkstelligt werden soll. Der Computer zur digitalen Verarbeitung von Daten und zur Prozeßsteuerung hat in nahezu allen Bereichen der Arbeitswelt Einzug gehalten und ist mittlerweile selbst im privaten Bereich schon fast allgegenwärtig.

Dieser seit Jahren anhaltende Aufschwung in den Technologiebereichen der Datenverarbeitung und Telekommunikation erfordert allerdings auch effiziente Möglichkeiten zur Speicherung der anfallenden Datenmengen. Daher ist in den letzten Jahrzehnten ein besonderes Augenmerk auf die Suche nach leistungsstarken Speichermedien gerichtet worden. Seit der erfolgreichen Markteinführung der Compact-Disk 1982 liegt ein Schwerpunkt der Materialentwicklung und -optimierung im Bereich optischer Speichermedien. War die CD anfangs für den Anwender ein reines Lesemedium ohne die Möglichkeit des Neubeschreibens (ROM: *Read Only Memory*), so sind derzeit schon mehrere wiederbeschreibbare CD-Datenträgersysteme kommerziell erhältlich, wie z.B. die einmal beschreibbaren WORM-Speicher (Write once read many) oder auch mehrfach beschreibbare Systeme, sogenannte „Rewriteables“. Trotz dieser bereits vollzogenen Weiterentwicklungen besteht nach wie vor ein großer Entwicklungsbedarf, der sich zur Zeit vor allem auf die folgenden zwei Aspekte bezieht:

- die Optimierung von reversibel arbeitenden Schreib/Lösch-Mechanismen
- die Erhöhung der Speicherdichte des Datenträgers

Ein vielversprechender Ansatz liegt dabei in der Verwendung von reversibel arbeitenden, photoadressierbaren, organischen Materialien als Speichermedien in Kombination mit holographischen Aufzeichnungsverfahren.

Bei der holographischen Speicherung wird ein Interferenzmuster aufgezeichnet, welches durch die Überlagerung einer Objekt- und einer Referenzwelle erzeugt wird. Dabei ist die Dateninformation in der Objektwelle enthalten, und das gebildete Intensitätsmuster wird in eine Absorptions- oder Brechungsindexänderung des Aufnahmematerials übersetzt. Der Vorteil der holographischen Aufzeichnung gegenüber dem digitalen Verfahren besteht vor allem darin, daß beim holographischen Schreiben das gesamte Volumen des Speichermaterials ausgenutzt werden kann; das Ablegen und Auslesen von Information ist demnach nicht nur in der Ebene, sondern auch dreidimensional möglich. Gerade für dieses Aufzeichnungsprinzip eignen sich die photoadressierbaren, organischen Materialien besonders gut, da sie sich prinzipiell molekular adressieren lassen. Zwar sind der damit theoretisch erreichbaren räumlichen Auflösung durch die Wellenlänge des Schreiblichtes praktische Grenzen gesetzt, dennoch lassen sich mit dem genannten Verfahren sehr viel höhere Speicherdichten erzielen als mit der herkömmlichen CD. Mit den genannten holographischen Techniken lassen sich unter Verwendung photoadressierbarer Polymere (PAP)

Speicherkapazitäten von 1000 GB erzielen [1]. Durch geeignete Multiplexing-Verfahren kann die Speicherkapazität sogar noch um ein Vielfaches erhöht werden. In jüngster Zeit hat auch die Industrieforschung dieses große Potential erkannt und versucht, auf der Basis von PAP-Materialien innerhalb der nächsten Jahre einen wiederbeschreibbaren PAP-DVD-Datenträger bis zur Marktreife zu entwickeln [1].

Die Entwicklung effizienter photoadressierbarer Materialien in Verbindung mit holographischen Techniken eröffnet der Informationstechnologie jedoch über die bloße Optimierung von Datenträgern hinaus auf längere Sicht noch viel weitreichendere Wege:

Im Zuge der schnell voranschreitenden Leistungssteigerung neuer Computersysteme muß gleichzeitig eine immer drastischere Miniaturisierung der elektronischen Bauteile vorgenommen werden, um die Kompaktheit der Systeme aufrecht erhalten zu können. Diesem Miniaturisierungsbestreben sind jedoch physikalische Grenzen gesetzt, die in absehbarer Zeit erreicht sein werden. Einen Ausweg aus diesem Dilemma böte die Verwendung von Photonen statt Elektronen zur Datenweiterleitung und -verarbeitung. Zwar ist die Realisierung eines „optischen Computers“ [2] in naher Zukunft noch nicht zu erwarten, dennoch gibt es im Forschungsbereich der Photonik schon einige vielversprechende Ansätze, um die Funktionen elektronischer Bauteile durch optische Komponenten zu ersetzen [3]. Organische photoadressierbare Materialien können hierbei eine wichtige Rolle spielen, da sie sich flexibel auf verschiedene optische Funktionsbereiche einstellen lassen (z.B. Aufbau holographisch-optischer Elemente, Erzeugung lichtinduzierter Oberflächenstrukturen für Lichtlenk-Systeme, optische Korrelatoren usw.).

Sicherlich wird das Anwendungspotential photoadressierbarer Materialien vor allem in den genannten Bereichen der Datenverarbeitungstechnologien zu suchen sein, dennoch sind auch Anwendungen auf anderen Gebieten wie etwa im medizinischen Sektor denkbar:

Der Einsatz von Kunstlinsen in das menschliche Auge von Patienten mit Katarakt („Grauer Star“) gehört heute zu den am häufigsten durchgeführten Routine-Eingriffen in der Augenchirurgie. Die eingesetzten Kunstlinsen haben jedoch den Nachteil, daß sie unflexibel bezüglich der Akkomodationsfähigkeit des Auges sind und etwaige Fehlsichtigkeiten nur extern durch das Tragen einer entsprechenden Brille korrigiert werden können. Photoadressierbare Materialien könnten hier Abhilfe schaffen, da sich der Brechungsindex durch geeignete Belichtung variieren läßt. So könnten bei Katarakt-Patienten nachträglich auftretende Sehschärfeveränderungen dadurch korrigiert werden, daß die Kunstlinse durch eine einfache Laser-Behandlung in ihrer Brechkraft nachkorrigiert wird.

Ferner ist die Entwicklung künstlicher Netzhäute („Seh-Chip“) für Patienten mit chronischen Retina-Defekten ein aktuelles Forschungsgebiet der modernen Augenmedizin [4]. Neben dem Problem der Kontaktierung des künstlichen Chip-Implantats mit den Nervenzellen stellt auch die Realisierung der hochauflösenden photosensitiven Einheit noch ein großes Problem dar [5]. Hier könnten eventuell zukünftig photoadressierbare und photorefraktive organische Materialien eine Alternative zu den bisher auf Halbleiterbasis entwickelten Chips bieten.

## 1.2 Photoadressierbare Materialien auf der Basis von Azobenzol

Für die Realisierung organischer photoadressierbarer Materialien sind in den letzten Jahren zahlreiche Systeme eingehend untersucht und beschrieben worden. Ein Schwerpunkt dieser Forschungsaktivitäten ist aber sicherlich auf dem Gebiet azobenzolhaltiger Materialien zu sehen. Auch den in dieser Arbeit vorgestellten Modellsystemen ist die Azobenzol-Gruppe als photoadressierbare Einheit gemeinsam. Bei diesen Systemen beruht der Speicherprozeß auf einer photoinduzierten Umorientierung der Azo-Gruppen, wobei die photochemische trans-cis-Isomerisierung der Farbstoffmoleküle als Motor des Prozesses fungiert.

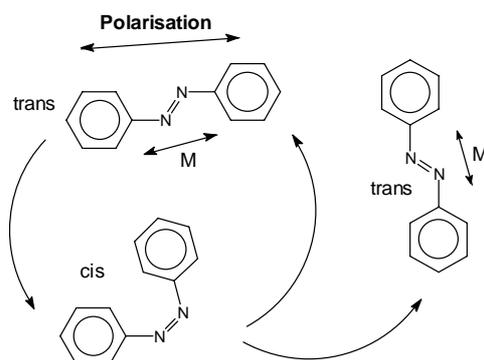


Abbildung 1.1: Isomerisierungszyklen von Azobenzol

Unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht durchlaufen die Azo-Gruppen trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen, sofern das Übergangsdipolmoment für diese Anregung in die Polarisationssebene des Lichtes fällt (Abbildung 1.1). Auf diese Weise können die Moleküle mit jedem Isomerisierungsschritt ihre Orientierung in der molekularen Matrix ändern, bis schließlich keine Anregung mehr stattfindet. Im idealisierten Endzustand sind alle photoadressierbaren Gruppen senkrecht zur Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts orientiert. Dieser als Photo Selektion bezeichnete Prozeß [6] resultiert makroskopisch in einer Induzierung oder Änderung der optischen Anisotropie und damit in einer Änderung der Doppelbrechung des Materials. Findet die Photo Selektion unterhalb der Glastemperatur ( $T_g$ ) des Materials statt, so verhindert die eingeschränkte Beweglichkeit der Matrix ein schnelles Rückrelaxieren der photoadressierbaren Gruppen und die induzierte Anisotropieänderung kann langzeitstabil erhalten bleiben. Der beschriebene Mechanismus erlaubt das wiederholte Schreiben und Löschen von Information, da der Prozeß reversibel abläuft.

Neben der chemischen Struktur und den molekularen Eigenschaften der Chromophoreinheit wird der Prozeß der Photoorientierung im wesentlichen durch die molekulare Umgebung, d.h. die Matrix des Systems beeinflusst. Hierbei ist grundsätzlich zu unterscheiden, ob die Photoorientierung in einer teilgeordneten Umgebung, wie etwa dem flüssigkristallinen Zustand, oder aber innerhalb einer isotropen Matrix stattfindet (Abbildung 1.2)

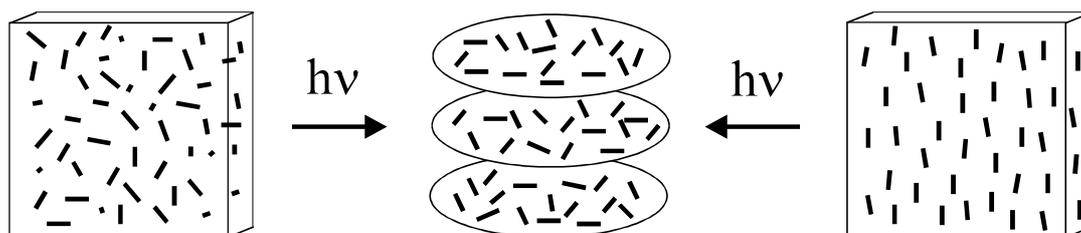


Abbildung 1.2: Photoorientierung aus einer isotropen Verteilung (links) und aus einer flüssigkristallinen Ordnung (rechts)

Bereits 1987 zeigten Eich et al., daß sich in flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren eine stabile Photorientierung induzieren läßt [7], die mit relativ hohen Brechungsindexänderungen verbunden ist. Seitdem hat sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen mit der Untersuchung solcher Systeme beschäftigt, und es konnte nachgewiesen werden, daß auf Grund molekularer Wechselwirkungen zwischen der Chromophor-Gruppe und der flüssigkristallinen Moleküleinheit (Mesogen) eine Mitorientierung von photochemisch inaktiven Mesogen-Gruppen stattfindet, die zu einer Verstärkung der optisch induzierten Anisotropieänderungen führt [8,9]. Dieses Phänomen ist in der Literatur als kooperativer Effekt beschrieben worden [10], und es zeigte sich, daß dieser Mechanismus auch in amorphen Polymeren und amorph präparierten LC-Polymeren zum Tragen kommt [11,12,13]. Somit konnten durch Ausnutzung des kooperativen Effekts amorphe Polymere entwickelt werden, die sich durch eine unproblematische Filmpräparation auszeichnen, andererseits aber auch das Potential flüssigkristalliner Systeme in sich bergen [14].

Das Auftreten kooperativer Wechselwirkungen zwischen Mesogen-Einheiten und photoadressierbaren Gruppen hat noch eine weitere wichtige Konsequenz:

Induziert man in amorph präparierten (optisch isotropen) Filmen eines flüssigkristallinen Seitengruppenpolymers unterhalb  $T_g$  eine Photoorientierung, so kann die Stärke der optisch induzierten Anisotropie ohne weitere Belichtung signifikant erhöht werden, indem die Probe oberhalb  $T_g$  in ihrer flüssigkristallinen Phase getempert wird. Dieses auch als *thermischer Gain-Effekt* bezeichnete Phänomen ist in der Literatur bisher erst wenig beschrieben worden, wobei sich die Arbeiten auf Seitengruppenpolymere mit kalamitischen Mesogen-Einheiten beschränken [14, 15]. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen flüssigkristallinen Modellverbindungen zeigen ebenfalls diesen Gain-Effekt. Da dieses Phänomen einen wesentlichen Einfluß auf die photoinduzierte Ordnung in flüssigkristallinen Materialien ausübt, wird die Charakterisierung und Analyse des thermischen Gain-Effektes ein Schwerpunkt dieser Arbeit sein.

Die bisherigen Ausführungen über die Photoorientierung in azobenzolhaltigen Materialien gingen von der Vorstellung aus, daß die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung lediglich in einer Änderung der Orientierungsverteilung der Chromophor-Gruppen resultiert. 1995 konnten aber Natansohn et al. und Tripathy et al. unabhängig voneinander zeigen, daß bei Bestrahlung von Azo-Seitengruppenpolymeren noch ein weiterer Prozeß zu berücksichtigen ist: die lichtinduzierte Ausbildung von Oberflächenstrukturen [16,17]. Da dieses Phänomen bisher fast ausschließlich anhand holographisch erzeugter Gitterstrukturen untersucht wurde, spricht man auch von optisch erzeugten Oberflächengittern („Surface Relief Grating“, SRG).

Seitdem ist die Ausbildung von Oberflächengittern in einer Vielzahl von amorphen und flüssigkristallinen Azo-Materialien nachgewiesen worden. Der Mechanismus der SRG-Bildung ist noch nicht vollständig verstanden und wird in der Literatur nach wie vor kontrovers diskutiert. Es sind aber bereits einige theoretische Modelle vorgeschlagen worden, die zumindest Teilaspekte des Prozesses zu erklären vermögen [18,19,20]. Einig ist man sich bereits darüber, daß ein echter Massetransport von Molekülen aus belichteten in unbelichtete Bereiche stattfindet, der durch die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung ausgelöst wird. Neben dem Prozeß der Chromophor-Orientierung werden also auch optisch induzierte Translationsbewegungen der Matrix-Moleküle bei der Analyse des optischen Schreibprozesses zu berücksichtigen sein. Da die Ausbildung von Oberflächengittern für alle in dieser Arbeit vorgestellten Modellverbindungen nachgewiesen werden konnte, soll ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit in der Behandlung dieser Thematik liegen.

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die besonderen Eigenschaften flüssigkristalliner Systeme im optischen Belichtungsexperiment zu charakterisieren und mit denen amorpher Materialien zu vergleichen, um dadurch die Ursachen und Mechanismen der bei flüssigkristallinen Materialien beobachtbaren Verstärkung optisch eingeschriebener Informationen (thermischer Gain-Effekt) zu analysieren. Dabei sollen die Faktoren herausgearbeitet werden, die zur Entstehung dieses Effektes beitragen. Insbesondere soll hier der Einfluß struktureller Eigenschaften der Chromophor-Matrix studiert werden.

Zu diesem Zweck wurden Modellsysteme ausgewählt, die sich durch unterschiedliche molekulare Organisationsprinzipien auszeichnen. Anhand dieser Modellsysteme wurde das Orientierungs- und Relaxationsverhalten kovalent angebundener Azo-Gruppen sowie die Temperaturabhängigkeit der optisch induzierten Ordnungen in den strukturell unterschiedlichen Umgebungen untersucht. Die folgenden drei Kategorien von organischen Modellsystemen wurden hierzu ausgewählt:

- amorphe Polymere
- teilkristalline vernetzbare Harze
- flüssigkristalline Materialien

Um den Einfluß flüssigkristalliner Strukturbildung auf den Prozeß der Photoorientierung studieren zu können, ist es entscheidend, das Phasenverhalten der LC-Materialien genau zu charakterisieren. Daher wird ein Schwerpunkt dieser Arbeit zunächst in der Beschreibung und Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften liegen.

Im Mittelpunkt der Arbeit steht die Frage, inwieweit eine teilgeordnete Umgebungstruktur Einfluß auf die photoinduzierte Chromophor-Ordnung nehmen kann und ob die hieraus gewonnenen Erkenntnisse gezielt zur Entwicklung effizienterer Speichersysteme genutzt werden können. Im einzelnen sollen dabei folgende Aspekte beleuchtet werden:

- Wie läßt sich die molekulare Dynamik der Modellsysteme beschreiben?
- Welche Prozesse liegen dem optischen Schreibprozeß zugrunde und wie beeinflussen sie die Kinetik und das Relaxationsverhalten im optischen Schreibexperiment?
- Welchen Einfluß hat eine durch Temperaturvariation erzwungene Änderung der Matrix-Struktur auf die lichtinduzierte Chromophor-Ordnung?

Der erste Punkt wird sich im wesentlichen mit der Charakterisierung molekularer Relaxationen im dielektrischen Experiment befassen, wobei die hieraus gewonnenen Informationen später zur Interpretation der aus optischen Experimenten erhaltenen Ergebnisse herangezogen werden sollen.

Die zweite Frage soll klären, ob das einfache Modell der Photoselektion ausreichend ist, um die in den optischen Experimenten erhaltenen Beobachtungen zu erklären, oder ob ein komplexeres Bild für den Mechanismus des Schreibprozesses entworfen werden muß. Hier soll insbesondere geklärt werden, inwieweit die bereits erwähnte Bildung von Oberflächengittern Einfluß auf die Kinetik des Schreibprozesses hat.

Die Beantwortung der letzten Frage wird schließlich zeigen, welchen Einfluß dynamische strukturelle Änderungen der Matrix auf die photoinduzierte Ordnung ausüben. Im Mittelpunkt stehen dabei temperaturabhängige optische Messungen an den Modellsystemen. Konkret soll hierbei geklärt werden, ob strukturelle Änderungen des Systems (wie Vernetzung, Phasenübergänge, Änderungen im freien Volumen usw.) zu einer destruktiven oder konstruktiven Störung der optisch induzierten Chromophor-Ordnung führen. Die Charakterisierung des im Rahmen dieser Untersuchungen beobachteten Verstärkungseffektes in den LC-Materialien wird dabei einen Schwerpunkt bilden.

*Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen der folgenden drei Kooperationsprojekte:*

- *Die Untersuchung der amorphen Seitengruppenpolymere erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Reimund Gerhard-Multhaupt (Institut für Physik, Universität Potsdam)*
- *Die vernetzbaren Melaminharze wurden von Dr. Joachim Mahler am Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung in Teltow synthetisiert.*
- *Die flüssigkristallinen Systeme sind in der Arbeitsgruppe von Priv.Doz. Dr. Dietmar Janietz am Fachbereich Chemie der Universität Potsdam im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projektes synthetisiert und in gemeinsamer Arbeit in ihrem Phasenverhalten charakterisiert worden.*

## 2 Materialien

### 2.1 Einordnung der ausgewählten Modellsysteme

In diesem Kapitel sollen zunächst die in der Arbeit untersuchten Materialien vorgestellt und - soweit für die späteren Experimente erforderlich - in ihren Materialeigenschaften charakterisiert werden.

Die Materialien wurden in erster Linie unter dem Aspekt ihrer morphologischen Eigenschaften ausgewählt. Im folgenden sollen zunächst die drei in diesem Zusammenhang relevanten Struktur-Kategorien in Grundzügen vorgestellt werden:

#### A) Amorphe polymere Materialien

In rein amorphen Polymeren liegen die Polymerketten in der Regel in Form eines statistischen Knäuels vor, wobei die einzelnen Ketten je nach Kettenlänge mehr oder weniger ineinander verhakt sind (entanglements). Es besteht eine Nahordnung, aber keinerlei Positionsfernordnung zwischen den Molekülsegmenten. Die Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie liefert daher für diesen Ordnungszustand keine scharfen Bragg-Peaks, sondern lediglich einen Halo, der aus der breiten Nahordnungsverteilung resultiert. Unterhalb der Glastemperatur ( $T_g$ ) ist dieser flüssigkeitsähnliche Zustand eingefroren, wobei aber durchaus noch auf lokaler Ebene Bewegungen einzelner Molekülsegmente möglich sein können.

#### B) Teilkristalline Materialien

Teilkristalline Materialien weisen neben amorphen auch kristalline Bereiche auf, die sich durch Positionsfernordnung auszeichnen. Im Röntgendiffraktogramm findet man daher neben einem Halo auch scharfe Bragg-Reflexe, die sich einer kristallinen Struktur zuordnen lassen. Ein wichtiges Maß für den Anteil an kristallinen Bereichen ist der Kristallinitätsgrad, der sich u.a. aus dem Verhältnis der Streuintensität des kristallinen Anteils zur Gesamtintensität der Probenstreuung ergibt. Teilkristalline Strukturen können in zahlreichen unterschiedlichen Modifikationen auftreten, jedoch ist die exakte Strukturbestimmung aufgrund zu kleiner Kristallisationsgrade oftmals nicht möglich.

#### C) Flüssigkristalline Materialien

Wenn Moleküle ein hohes Maß an Formanisotropie aufweisen, so können sie in der flüssigen Phase eine Ordnung ausbilden, die sich durch eine gemeinsame Vorzugsorientierung der formanisotropen Moleküle auszeichnet. Dieser flüssigkristalline Zustand wurde bereits 1888 entdeckt [21] und zeichnet sich makroskopisch u.a. durch das Auftreten von Doppelbrechung und damit einer optischen Anisotropie in der flüssigkeitsähnlichen Phase aus. Zwar sind die Moleküle wie in der flüssigen Phase beweglich, so daß in der Regel keine dreidimensionale Positionsfernordnung besteht, dennoch können die Moleküle neben der gemeinsamen Vorzugsorientierung auch eine regelmäßige Anordnung auf einem zweidimensionalen Gitter ausbilden. Da die flüssigkristalline Phase als ein Zustand zwischen kristalliner und flüssiger

Phase aufgefaßt werden kann, spricht man allgemein auch von „Mesophase“ (vom griechischen „μεσοσ“, = *zwischen*). Die Moleküle oder Molekülsegmente, die für die Ausbildung der Mesophase verantwortlich sind, werden dementsprechend als Mesogene bezeichnet.

Mesophasen können sich entweder in Abhängigkeit von der Konzentration in flüssigen Misch-Systemen einstellen (lyotrope Systeme) oder aber durch Temperaturvariation ausbilden (thermotrope Flüssigkristalle). Im folgenden werden nur die für die vorliegende Arbeit relevanten thermotropen Flüssigkristalle behandelt.

Die Struktur der Mesophase wird wesentlich durch die Form der mesogenen Moleküle bestimmt. Aus der großen Bandbreite möglicher Molekülformen sollen nur die für die vorliegende Arbeit relevanten stäbchenförmigen (kalamitischen) und scheibchenförmigen (diskotischen) Mesogene herausgegriffen werden. Diese können, wie in Abbildung 2.1 skizziert, unterschiedliche Mesophasen ausbilden, wobei im Falle der diskotischen Mesogene die kolumnaren Phasen überwiegen, in denen die diskotischen Moleküle in Kolumnen gestapelt sind, während im Falle kalamitischer Mesogene in der Regel nematische Strukturen und smektische Schichtanordnungen gebildet werden.

In der nematischen Ordnung weisen die Moleküle lediglich eine Orientierungsfernordnung ihrer Moleküllängsachsen entlang eines Direktors  $\vec{n}$  auf, sie besitzen jedoch keinerlei Positionsfernordnung. Bilden die kalamitischen Mesogene darüber hinaus Schichtstrukturen, so liegt eine smektische Phase vor. Dabei können die Mesogene innerhalb der Schicht senkrecht zur Schichtebene orientiert sein (SmA-Phase) oder um einen Tilt-Winkel gekippt zur Schichtebene vorliegen (SmC und Varianten). Im Gegensatz zur nematischen Phase sind in smektischen Strukturen auch Anordnungen der Mesogene auf einem zweidimensionalen Gitter möglich. In diesem Fall besteht dann eine zweidimensionale Positionsfernordnung.

Ähnliche Strukturprinzipien ergeben sich auch für diskotische Moleküle: Sie können nematisch-diskotische Phasen ( $N_D$ ) bilden, bei denen jedoch im Gegensatz zu den Kalamiten die kurze Molekülachse parallel zum Direktor orientiert ist. Höher geordnete Strukturen ergeben sich, wenn sich die diskotischen Mesogene innerhalb von Kolumnen anordnen. Hierbei ist es möglich, daß die Mesogene innerhalb einer Kolumne regelmäßige Abstände zueinander einnehmen (geordnet) oder in ihren Abständen statistisch variieren (ungeordnet). Als nächst höhere Struktureinheit können die Kolumnen dann wiederum in unterschiedlichen Anordnungen vorliegen. Sind die Kolumnen lediglich entlang des gemeinsamen Direktors orientiert, ohne zusätzliche Anordnung auf einem zweidimensionalen Gitter, so liegt eine nematisch-kolumnare Phase ( $N_{col}$ ) vor. Stattdessen können die Kolumnen aber auch beispielsweise auf rektangularen ( $Col_r$ ) oder hexagonalen ( $Col_h$ ) Gittern angeordnet sein [22,23].

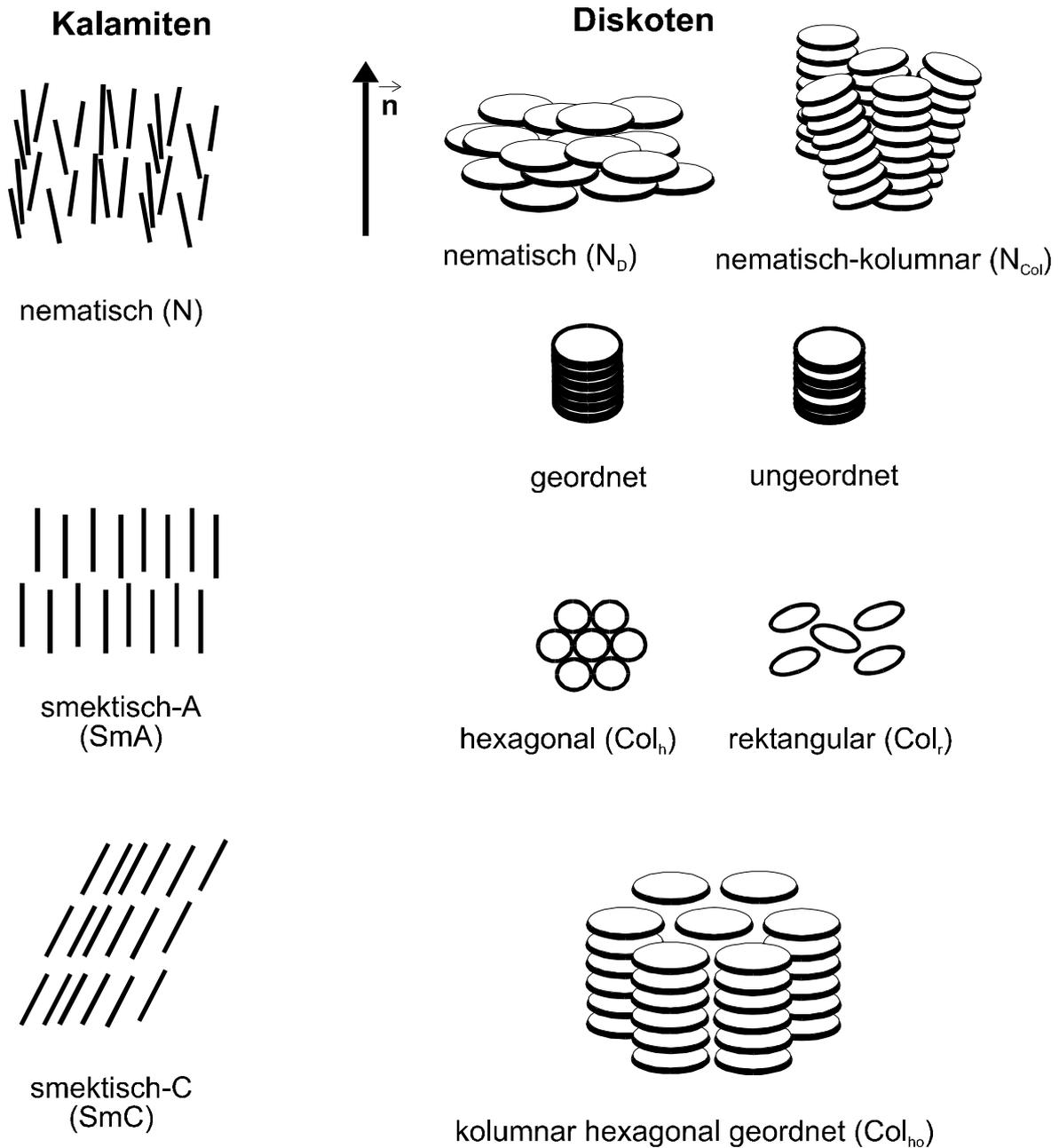


Abbildung 2.1: Übersicht: Flüssigkristalline Phasen kalamitischer und diskotischer Mesogene

Durch die gezielte Variation molekularer Wechselwirkungen kann die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungen gesteuert werden [24]. Insbesondere sind hier sterische Wechselwirkungen, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Charge-Transfer-Wechselwirkungen zu nennen.

Allen in dieser Arbeit untersuchten Modellsystemen gemeinsam ist eine Azobenzol-Gruppe als photoadressierbare Einheit, die kovalent über eine Spacer-Einheit an die chemische Gesamtstruktur geknüpft ist. Im einzelnen lassen sich die untersuchten Modellsysteme entsprechend ihrer strukturellen Ordnung folgendermaßen einteilen:

- a) **amorphe Seitengruppenpolymere** ohne teilgeordnete oder kristalline Struktur
- b) **vernetzbar Azomelaminharze**, die im unvernetzten Zustand als Monomere eine teilkristalline Ordnung aufweisen und beim Erwärmen durch Abspalten von Butanol amorphe Netzwerke ausbilden
- c) **flüssigkristalline Trisazomelamin-Derivate**, die smektische Schichtstrukturen ausbilden
- d) **flüssigkristalline Pentain-Azo-TNF-Trimere**, die Charge-Transfer stabilisierte kolumnare Phasen ausbilden

Im folgenden werden die Materialien im einzelnen vorgestellt und charakterisiert. Sofern dabei auf Vorarbeiten zurückgegriffen werden konnte, sind die entsprechenden Ergebnisse mit Literaturverweisen versehen. Der Schwerpunkt dieses Kapitels wird dabei in der Charakterisierung des Phasenverhaltens der flüssigkristallinen Materialien liegen.

Für die Bezeichnung der Materialien werden in dieser Arbeit Abkürzungen verwendet. Die systematischen Namen der genannten Substanzen sind im Anhang (Kapitel 10.3) aufgeführt.

## 2.2 Amorphes Seitengruppenpolymer (DR1P)

Als Beispiel für ein Azo-Material mit nicht geordneter, amorpher Struktur wurde ein Azo-Seitengruppenpolymer ausgewählt. Dieses besteht aus einem Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit einer modifizierten Dispersrot-1-Struktureinheit als chromophore Seitengruppe. Die chemische Struktur dieses Polymers (DR1P) ist in Abbildung 2.2 dargestellt:

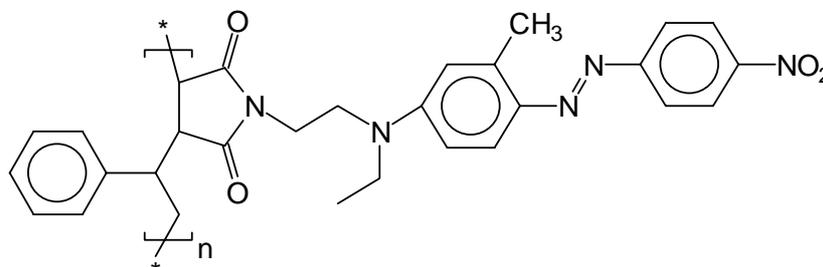


Abbildung 2.2 : Chemische Struktur des amorphen Seitengruppenpolymers DR1P

Die Synthese und Charakterisierung des Materials ist in [25] beschrieben, Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die für die vorliegende Arbeit relevanten Materialdaten.

Molekular-Gewicht	Chromophor-Anteil	Glastemperatur	$\lambda_{\max}$ (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
64 000 g/mol	90%	137°C	494 nm

Tabelle 2.1: Materialeigenschaften des amorphen Polymers DRIP nach [25]

## 2.3 Vernetzbare Azomelaminharze (AMH)

Um den Einfluß teilkristalliner Ordnung auf den Prozeß der Photoorientierung studieren zu können, wurden zwei Vertreter von Azomelaminharzen ausgewählt, deren chemische Strukturen in Abbildung 2.3a und 2.3b dargestellt sind:

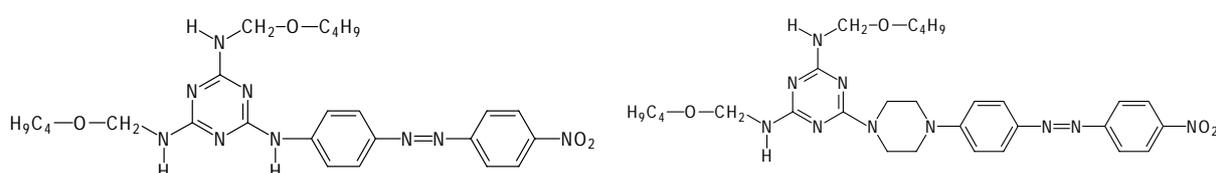
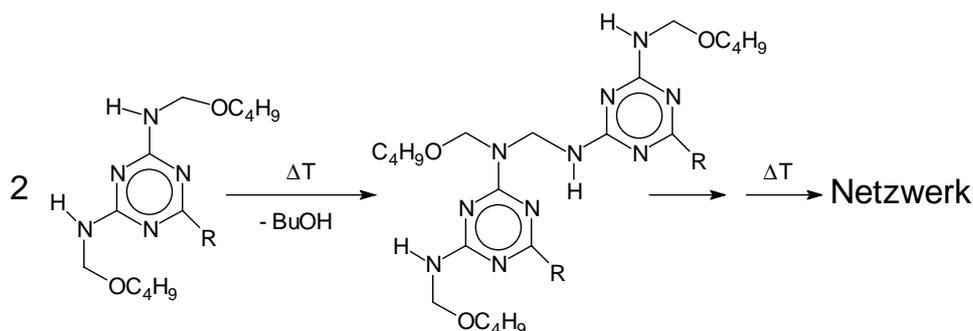


Abbildung 2.3: Chemische Strukturen der AMH-Materialien ( links:AMH1, rechts: AMH2)

Diese Verbindungen bestehen aus einem Triazin-Kern, der in den 2,4-Positionen (Butoxymethyl)-amino-Gruppen enthält und in der 6-Position über eine kurze Spacer-Einheit (Piperazin- bzw. Amino-Brücke) mit der photoadressierbaren Azo-Gruppe verknüpft ist. Die Synthese und Charakterisierung dieser Materialien ist in [26] dargestellt.

Die Monomere gehen beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb 110°C Vernetzungsreaktionen ein, indem sie Butanol abspalten. Die Monomere können dabei zueinander Methylenebrücken ausbilden, jedoch ist ebenfalls die Bildung von Etherbrücken möglich. Die Netzbildung läuft dabei über zahlreiche Zwischenstufen ab, wobei als Nebenprodukte auch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  gebildet werden können. Die nachfolgend gezeigte Reaktionsgleichung soll lediglich eine mögliche Variante für die Verknüpfung zweier Monomere skizzieren:



Auf diese Weise entstehen dreidimensionale amorphe Netzwerkstrukturen. Während die Monomere noch eine teilkristalline Ordnung aufweisen, kann in den oberhalb von 150°C

getemperten Proben keine geordnete Struktur mehr nachgewiesen werden [26]. Abbildung 2.4 zeigt die aus [26] entnommene TGA- und DSC-Kurve von AMH1.

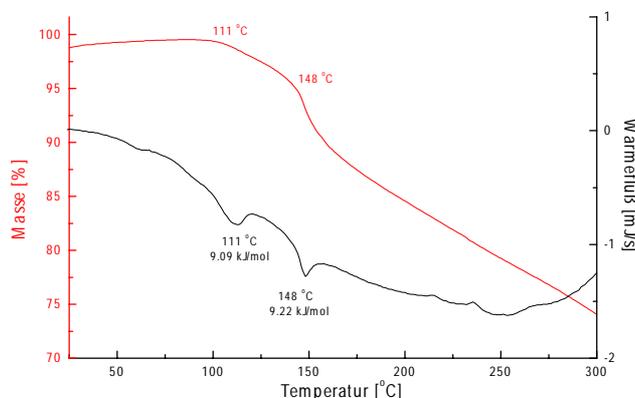


Abbildung 2.4: TGA- und DSC-Kurve von AMH1, Heizrate 6 K/min [26]

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, setzt oberhalb von etwa 110 °C der Abbau der Butoxyl-Gruppen ein, wobei der Hauptvernetzungsprozess bei etwa 148 °C einsetzt, was sich durch einen endothermen Peak in der DSC-Kurve und den steilen Abfall der TGA-Kurve bei dieser Temperatur bemerkbar macht. Die teilkristalline Ordnung der Monomere ist schon deutlich vor Abschluß der Vernetzungsreaktion aufgehoben, wie anhand der DSC-Kurve aus dem Schmelzpeak bei 111 °C erkennbar ist.

Über den Vernetzungsgrad der kondensierten Proben sind keine genauen Angaben vorhanden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die Vernetzung unter den hier eingehaltenen Temperbedingungen (30 min bei 150 °C) nicht zu einer vollständigen Vernetzung führt.

Darüber hinaus stellen diese Verbindungen aber auch unter anwendungstechnischen Aspekten eine Materialklasse mit vielversprechenden Eigenschaften dar. Die vernetzten Materialien weisen eine hohe thermische Stabilität auf, sind weitestgehend lösungsmittelresistent und zeichnen sich somit als besonders robuste und widerstandsfähige Materialien aus [26]. Zum Einsatz im Bereich optischer Speichermedien können die gut löslichen Monomere zunächst zu transparenten Filmen verarbeitet werden, und durch anschließende thermische Behandlung erhält man dann das vernetzte, besonders widerstandsfähige Speichermaterial.

### Bestimmung des Kristallinitätsgrades:

Mit Hilfe von Röntgen-Weitwinkel-Messungen an unterschiedlich getemperten Proben wurde der Kristallinitätsgrad der Melaminharze bestimmt. Durch Anpassung des Kurvenverlaufs für den reinen Halo konnten die kristallinen und amorphen Beiträge des Diffraktogramms separiert werden. Die Auswertung erfolgte dann durch Integration über die Fläche der RöntgenstreuKurven mit einer entsprechenden Auswertungs-Software. Abbildung 2.5 zeigt die Röntgendiffraktogramme von AMH2 für den Fall einer ungetemperten und einer bei 92 °C getemperten Probe. Man erkennt, daß der kristalline Anteil schon deutlich unterhalb des

Temperaturbereiches der Vernetzungsreaktion stark abgenommen hat. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht der Meßergebnisse.

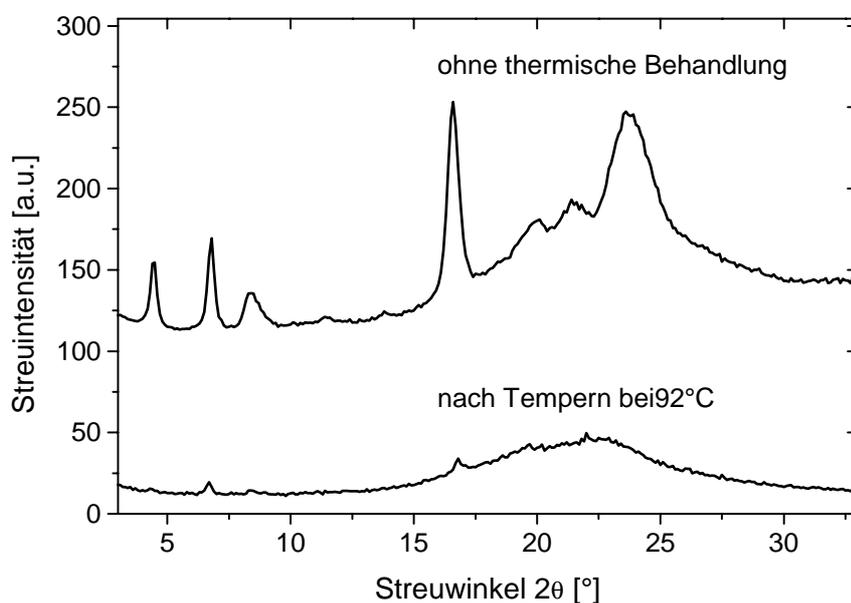


Abbildung 2.5: Röntgendiffraktogramm von AMH2 vor und nach dem Tempern

Substanz	ungetempert	nach 73°C	nach 92°C	nach 150°C
AMH1	29 %	nicht gemessen	5 %	amorph
AMH2	44 %	21 %	5 %	amorph

Tabelle 2.2: Kristallinitätsgrade der AMH-Materialien nach unterschiedlichen Temperbedingungen (jeweils 30 min bei den angegebenen Temperaturen)

## 2.4 Flüssigkristalline Trisazomelamine (TAM)

Die hier vorgestellten Materialien bilden smektische Schichtstrukturen aus, wobei die kalamitischen Mesogene aus den photoadressierbaren Azo-Gruppen bestehen. Aufgrund dieser Molekülarchitektur ist eine starke Kopplung zwischen der thermotropen Selbstorganisation der Mesogene und der durch Photoorientierung induzierten Ordnung zu erwarten. Um die gegenseitigen Einflüsse und Wechselwirkungen studieren zu können, wurden zwei homologe Vertreter dieser Verbindungsklasse untersucht, die sich in ihrem Phasenverhalten geringfügig voneinander unterscheiden.

Der Kern der chemischen Struktur besteht aus einem Triazin-Ring der in den 2,4- und 6-Positionen über Amino-Gruppen mit jeweils gleichen Azobenzol-Gruppen verknüpft ist. Die Azobenzol-Gruppen sind wiederum über eine O-Verbrückung endständig mit aliphatischen Alkyl-Resten verknüpft. Abbildung 2.6 zeigt die chemische Struktur der beiden untersuchten Substanzen, die sich lediglich in der Länge der Alkyl-Kette unterscheiden.

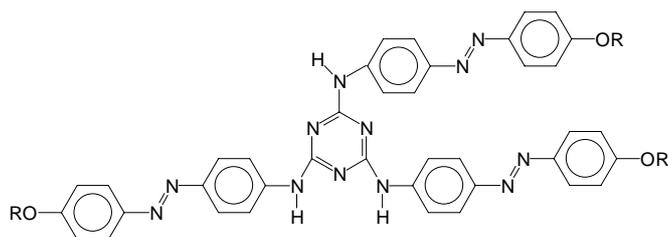


Abbildung 2.6: Chemische Struktur von TAM1 ( $R = C_{10}H_{21}$ ) und TAM2 ( $R = C_{12}H_{25}$ )

Die Synthese dieser Substanzen und die Charakterisierung ihres Mesophasenverhaltens ist in [27] beschrieben. Tabelle 2.3 enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Daten:

R =	Bezeichnung	T <sub>g</sub> [°C]	SmX	[°C]	SmA	[°C]	N	[°C]	I
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	TAM1	85	•	167.6*	•	210.4 (0.28)	•	240.7 (0.53)	•
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	TAM2	32	•	178.5*	•	220.6 (0.31)	•	239.2 (0.97)	•

Tabelle 2.3: Thermodynamische Daten der Trisazomelamine nach [27] (Werte in Klammern: Umwandlungsenthalpien in kJ/mol, \* = Polarisationsmikroskopische Daten, zur Unsicherheit der T<sub>g</sub>-Werte siehe Erläuterung im Text)

Die Materialien befinden sich oberhalb von etwa 240°C in der isotropen Schmelze und gehen beim Abkühlen zunächst in eine nematische Phase über. Beim weiteren Abkühlen schließt sich eine SmA-Phase an, die bei fortgesetzter Temperaturniedrigung schließlich in eine SmX-Phase übergeht. Abbildung 2.7 zeigt ein mögliches Strukturmodell für die nicht getiltete SmX-Phase:

Es wird angenommen, daß sich die SmX-Phase durch einen geringfügig höheren Ordnungszustand der lamellaren Struktur gegenüber der gewöhnlichen SmA-Phase auszeichnet.

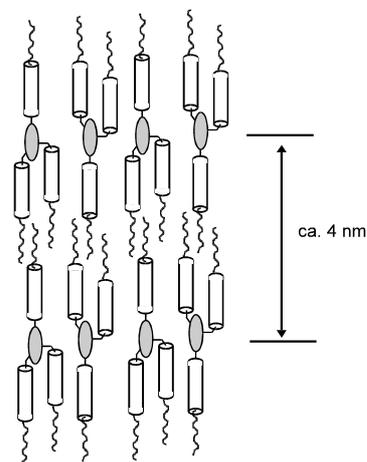


Abbildung 2.7: Strukturmodell für die SmX-Phase von TAM

Diese smektische Ordnung läßt sich im Glaszustand bei RT einfrieren. Die in der Literatur angegebenen Glasübergangstemperaturen sind jedoch mit Vorbehalt zu betrachten: Es ist nicht ohne weiteres einsichtig, warum die strukturell sehr ähnlichen Homologen TAM1 und TAM2 um mehr als 50°C in ihren Verglasungstemperaturen abweichen. Tatsächlich hat eine Überprüfung der DSC-Messungen ergeben, daß im Bereich zwischen -80 und +150°C keine eindeutig definierte Glasstufe erkennbar ist. Für TAM1 wird lediglich im Bereich zwischen 70

und 100°C ein steilerer Verlauf der DSC-Kurve gefunden, während ein solcher Verlauf für TAM2 im Bereich zwischen 20 und 60°C liegt. Auch die im nächsten Kapitel vorgestellten dielektrischen Experimente belegen, daß die Materialien keinen wohldefinierten Glasübergang aufweisen: Es wird für die aufgeschmolzenen Proben keine Glasrelaxation beobachtet. Andererseits geben die Beobachtungen aus den optischen Experimenten Hinweise darauf, daß sich beide Materialien bei Raumtemperatur (RT) im Glaszustand befinden müssen, da sich beispielsweise optisch induzierte Ordnungszustände erst deutlich oberhalb Raumtemperatur thermisch verstärken lassen und dieser Zustand durch Abschrecken auf RT eingefroren werden kann. Das wichtigste Argument für den Glaszustand bei RT ist aber, daß die Ausbildung der smektischen Phase bei Filmbildung aus der Lösung kinetisch unterdrückt wird: Es findet bei Raumtemperatur keine Reorganisation der Mesogene aus der durch spin-coating erhaltenen isotropen Ausgangsverteilung statt.

Abbildung 2.8 zeigt das Röntgendiffraktogramm eines durch spin-coating präparierten Films von TAM2 und zum Vergleich die Streukurve für eine durch Abkühlen aus der Schmelze erhaltene Probe.

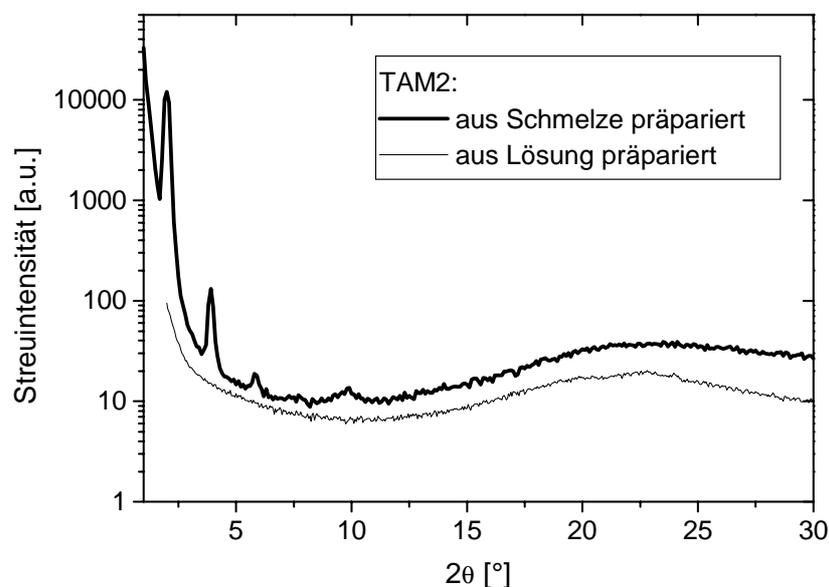


Abbildung 2.8 : Röntgendiffraktogramme für unterschiedliche Präparationsbedingungen von TAM2

Man sieht, daß für die durch spin-coating erhaltene Probe keinerlei Bragg-Peaks mehr gefunden werden, lediglich der breite Halo mit seinem Maximum bei  $2\theta \approx 22^\circ$  ist erhalten geblieben. Dieser Vergleich zeigt, daß die Ausbildung der LC-Phase im Glaszustand kinetisch unterdrückt ist. Mit Hilfe temperaturabhängiger Doppelbrechungsmessungen kann der Übergang vom amorphen in den flüssigkristallinen Zustand ermittelt werden, wie in Abbildung 2.9 am Beispiel von TAM2 gezeigt wird:

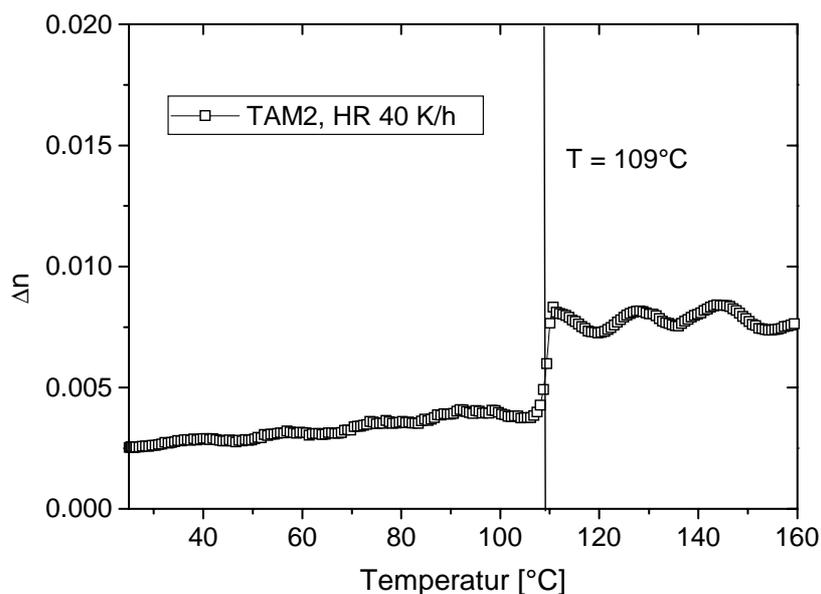


Abbildung 2.9: Temperaturabhängige Doppelbrechung eines spincoateden Films von TAM2

Die Messungen ergaben, daß der Übergang für TAM1 bei 97°C auftritt, während das amorph präparierte TAM2 bei 109°C in den LC-Zustand übergeht. Dies korrespondiert mit der Beobachtung, daß für TAM2 auch die Phasenübergänge von der SmX- in die SmA und von der SmA in die N-Phase um etwa 10°C höher liegen, als bei TAM1.

## 2.5 Flüssigkristalline Pentain-Azo-TNF-Trimere (PAT)

Bei der Charakterisierung des Einflusses thermotroper flüssigkristalliner Strukturbildung auf die photoinduzierte Ordnung sind bisher in der Literatur lediglich Systeme beschrieben worden, bei denen sowohl Mesogene als auch photosensitive Gruppen eine calamitische Form aufwiesen [14,15]. Der in diesem Zusammenhang gefundene thermische Verstärkungseffekt infolge der flüssigkristallinen Selbstorganisation wird mit kooperativen Wechselwirkungen zwischen den ähnlich gebauten mesogenen und photoadressierbaren Gruppen begründet [12,28]. Für die Aufklärung des genauen Mechanismus dieses Verstärkungseffektes ist es daher wichtig zu klären, ob die konstruktive Einflußnahme der Matrixordnung auf die Photoorientierung an eine unmittelbare Beteiligung der photosensitiven Gruppe am Aufbau der Mesophase gebunden ist.

Aus diesem Grund wurden die im folgenden vorgestellten LC-Materialien gewählt, die sich durch die Bildung einer kolumnaren Phase auszeichnen. Hierbei fungiert die Azo-Gruppe nicht als mesogene Einheit, sondern ist über Spacerketten kovalent an die diskotischen Molekülteile gebunden. Es wird also zu klären sein, ob die kolumnare Phasenbildung aufgrund der engen molekularen Kopplung von mesogenen und photoadressierbaren Gruppen eine Veränderung der lichtinduzierten Chromophor-Ordnung bewirken kann.

## 2.5.1 Molekulares Konzept und chemische Struktur

Kolumnare Phasen können aus diskotischen Molekülen wie beispielsweise Triphenylenen oder Pentainen gebildet werden [29]. Diese elektronenreichen Moleküle sind in der Lage mit Elektronen-Akzeptoren wie Trinitrofluorenon (TNF) Charge-Transfer-(CT-)Komplexe auszubilden. Die Zugabe solcher Elektronenakzeptoren zu den diskotischen Donor-Molekülen kann zu einer Stabilisierung oder sogar Induktion kolumnarer Phasen führen [29]. Dies gilt auch dann, wenn die diskotische Donor-Einheit und die Akzeptor-Gruppe kovalent über Spacer-Gruppen miteinander verknüpft sind [30,31].

Versucht man allerdings, die diskotischen Mesogene mit calamitischen Gruppen zu kombinieren, so kommt es in der Regel zu einer Destabilisierung der kolumnaren Phase. Abhilfe schafft hier jedoch die gerade beschriebene Stabilisierung kolumnarer Phasen durch CT-Wechselwirkung. Vor diesem Hintergrund wurde das folgende molekulare Konzept für die hier vorgestellten Trimere umgesetzt:

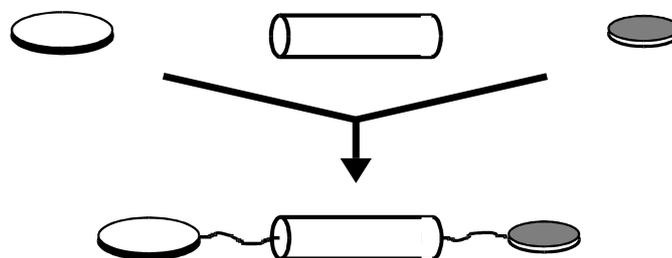


Abbildung 2.10: Chemisches Konzept der LC-Trimere (links: diskotischer Donor, Mitte: photosensitive Gruppe, rechts: Akzeptor-Einheit)

Das Molekül ist aus einem elektronenreichen Pentaalkinylbenzol-Derivat aufgebaut, welches über einen langen Alkylspacer mit der photosensitiven Azobenzol-Gruppe verknüpft ist. An diese schließt sich über einen kurzen Alkyl-Spacer die Akzeptor-Gruppe auf der Basis von 2,4,7-Trinitrofluorenon an. Zum genauen Studium des thermischen Verhaltens und der flüssigkristallinen Phaseneigenschaften dieser Materialklasse wurden drei homologe Verbindungen untersucht, die sich lediglich in der Substitution der diskotischen Endgruppe unterscheiden. Die chemische Struktur dieser Pentain-Azo-TNF-Trimere<sup>1</sup> (PAT) ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Ferner sind die Strukturen der analogen Dimer-Verbindung ohne Azo-Gruppe (PT1), eines Derivates der Pentain-Untereinheit (P2) und eines Azo-Chromophors (C16Azo) aufgeführt, die für Vergleichsexperimente herangezogen werden sollen.

<sup>1</sup> Der Begriff „Trimer“ beschreibt im engeren Sinn ein Molekül, welches aus drei äquivalenten Untereinheiten aufgebaut ist. Er wird in dieser Arbeit jedoch auch auf die PAT-Systeme angewandt, um zu betonen, daß deren Struktur ebenfalls aus drei separaten (wenn auch strukturell unterschiedlichen) Moleküleinheiten aufgebaut ist. In analoger Weise wird der Begriff „Dimer“ für die kovalent verknüpften Donor-Akzeptor-Paare verwendet.

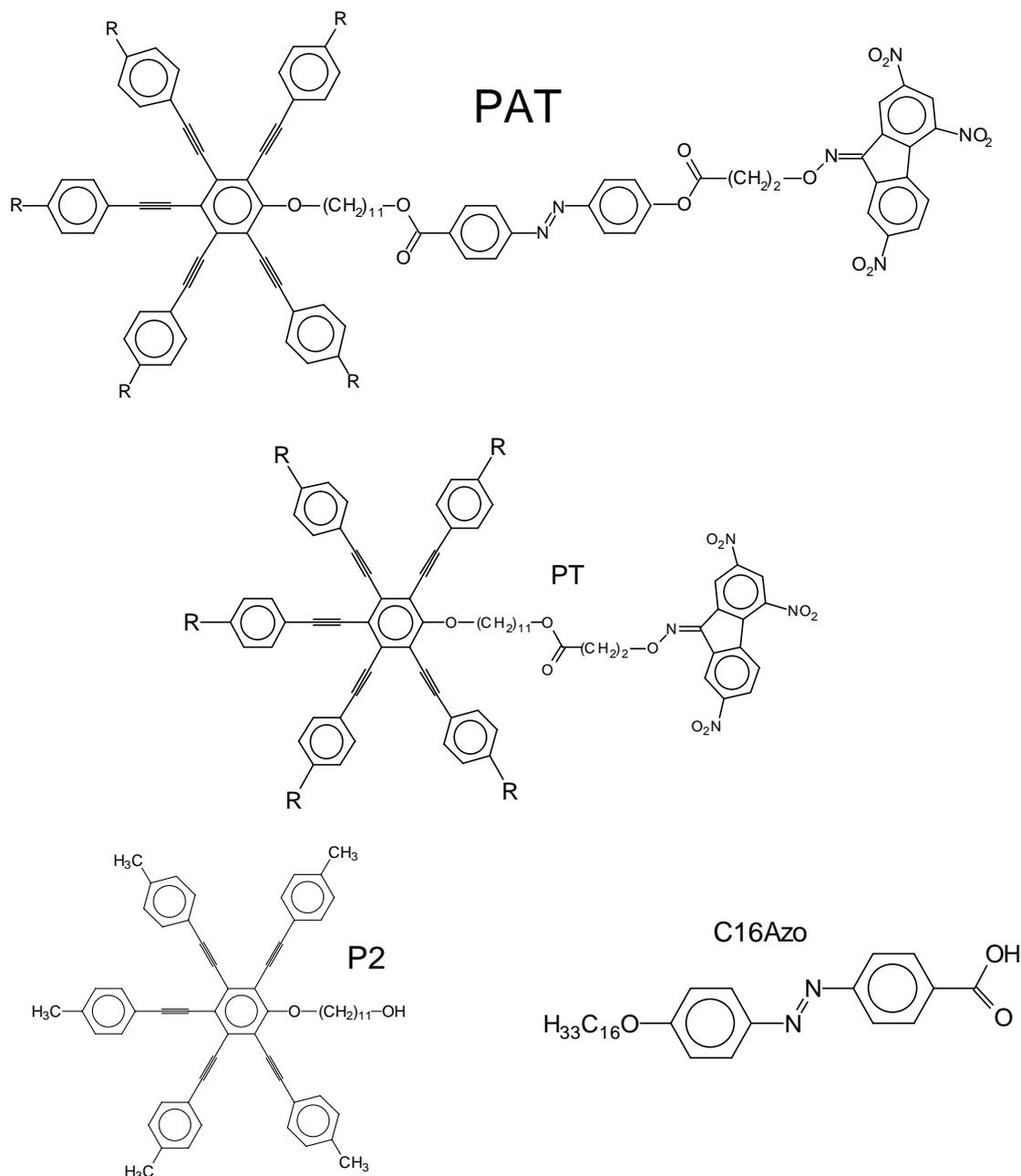


Abbildung 2.11: Chemische Strukturen von PAT und Vergleichssubstanzen  
(PT1, PAT1: R = H; PT2, PAT2: R = CH<sub>3</sub>; PT3, PAT3: R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)

## 2.5.2 Charakterisierung des Mesophasenverhaltens

Die Charakterisierung erfolgte durch polarisationsmikroskopische, differentialkalorimetrische und Röntgenweitwinkel-Messungen. Für die H-substituierten und CH<sub>3</sub>-substituierten Trimere PAT1 bzw. PAT2 findet man einen Glasübergang deutlich oberhalb der Raumtemperatur und einen Phasenübergang aus einer flüssigkristallinen in die isotrope Schmelze. Das pentyl-substituierte PAT3 hingegen weist bei Raumtemperatur eine zähflüssige, ölige Konsistenz auf und sein Glaspunkt liegt weit unterhalb Raumtemperatur. Für diese Verbindung konnte keine LC-Phase gefunden werden. Das Material zeigt lediglich im ersten Heizzyklus eine kristalline Phase. Aufgrund seiner flüssigen Konsistenz bei RT und des Fehlens einer LC-Phase eignet

sich PAT3 nicht als Modellsystem für die hier behandelten Fragestellungen. Dennoch soll es im Rahmen der Diskussion über Strukturbildung und molekulare Relaxationen berücksichtigt werden.

### Charakterisierung der Mesophase durch Röntgenweitwinkel-Messungen

Sowohl bei PAT1 als auch bei PAT2 läßt sich die Mesophase durch schnelles Abkühlen im Glaszustand einfrieren, so daß die Proben für die Röntgenmessungen einfach durch Aufschmelzen der Substanzen auf die Aluminiumsubstrate präpariert und bei Raumtemperatur gemessen werden konnten. Abbildung 2.12 zeigt das Diffraktogramm von PAT1 im Vergleich mit dem Diffraktogramm der höher geordneten kolumnaren Phase des dimeren PT1.

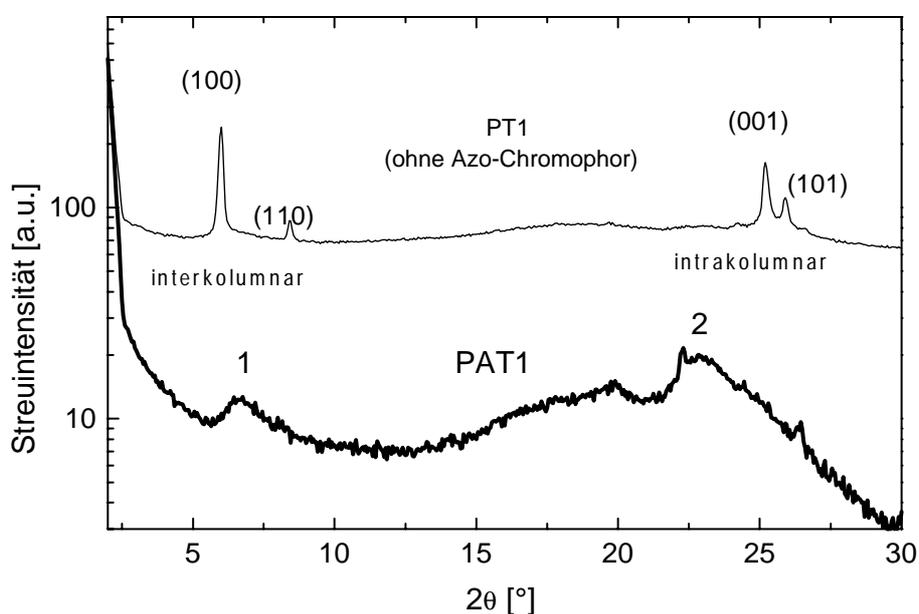


Abbildung 2.12: Röntgendiffraktogramm des Trimeren PAT1 und des Dimers PT1 im Vergleich

Zur Veranschaulichung der kolumnaren Strukturbildung in diesen Donor-Akzeptor-Systemen soll zunächst kurz die in [31] ausführlich charakterisierte Struktur von PT1 beschrieben werden:

Im Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms werden zwei scharfe Reflexe gefunden. Sie lassen sich als (100) und (110) indizieren, wenn für die Struktur ein rektangulares Gitter mit gleichlangen Seiten ( $a = b$ ) angenommen wird. Das Gitter wird durch die alternierend aus Donor- und Akzeptor-Einheiten aufgebauten Kolumnen gebildet. Die Reflexe resultieren demnach aus dem interkolumnaren Abstand der Struktur. Im Weitwinkelbereich ist der amorphe Halo überlagert von zwei Peaks ((001) und (101)), die aus den intrakolumnaren Abständen der Kolumnen resultieren.

Geht man nun zu den Trimeren über, so zeigt das Diffraktogramm eine deutliche Absenkung der molekularen Ordnung gegenüber der Struktur des Dimers: Die beiden erkennbaren Peaks (1) und (2) sind stark verbreitert. Unter Einbeziehung der gegebenen Molekülgeometrien läßt sich der Reflex im Kleinwinkelbereich aber dennoch einem mittleren interkolumnaren

Abstand zuordnen, der in etwa der Summe der Radien einer diskotischen Donor-Gruppe und der diskoiden TNF-Gruppe entspricht. Der sehr stark verbreiterte und dem Halo überlagerte Peak im Weitwinkelbereich entspricht mit ca. 3.9 Å dem Abstand flach aufeinander liegender aromatischer Ringsysteme und resultiert daher aus dem intrakolumnaren Abstand noch bestehender Kolumnen. Allerdings weist die Verschiebung dieses Peaks zu kleineren  $2\theta$ -Werten und damit zu größeren Abständen auf eine geringere Packungsdichte innerhalb der Kolumnen im Vergleich zur hoch geordneten kolumnaren Phase von PT1 hin. Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht zu den gefundenen Abständen im Vergleich mit den Ergebnissen von PT1.

Verbindung	Substituent	$d_{\text{intercol}}$ [Å]	$d_{\text{intracol}}$ [Å]
PT1	H	14.8	3.5
PAT1	H	13.1	3.9
PAT2	CH <sub>3</sub>	14.8	3.9

Tabelle 2.4: Abstände der Donor-Akzeptor-Systeme aus WAXS-Messungen

Die bisherigen Ausführungen zeigen, daß zwar eine kolumnare Anordnung der diskotischen und diskoiden Molekülteile vorliegen muß, die Kolumnen selbst scheinen aber gegenüber der Dimer-Struktur nicht mehr auf einem regelmäßigen zweidimensionalen Gitter angeordnet zu sein. Die Breite der Reflexe deutet darauf hin, daß die Kolumnen nicht mehr streng parallel zueinander angeordnet sind, sondern in gewissem Ausmaß verkippt zueinander vorliegen. Solche kolumnaren Strukturen sind schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden [29,32], u.a. auch für eine geringfügig modifizierte Variante des Dimers PT1 [31]. Man bezeichnet diese Ordnung als nematisch-kolumnare Phase ( $N_{\text{col}}$ ).

Es muß allerdings beachtet werden, daß über die Lage der kalamitischen Azo-Gruppen keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können. Die Röntgendiffraktogramme liefern keine Hinweise auf eine Überstruktur, die bei einer regelmäßigen, relativ gestreckten Anordnung der kalamitischen Gruppen zwischen den Kolumnen zu erwarten wäre (Abbildung 2.13a).

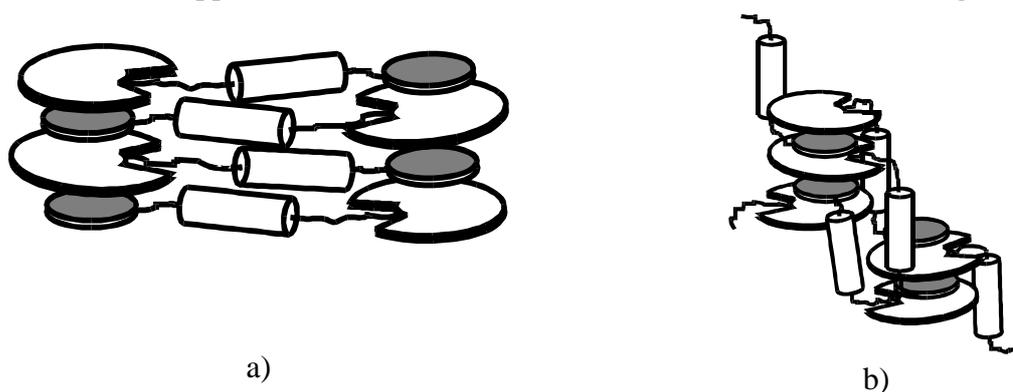


Abbildung 2.13: Mögliche Strukturmodelle für die  $N_{\text{col}}$ -Phase der PAT-Systeme

Bei einer gestreckten Konformation der Trimere besitzen die Moleküle eine Längsausdehnung von ca. 50 Å. Hierzu korrespondierende Röntgen-Reflexe müßten im Kleinwinkelbereich liegen ( $2\theta \approx 2^\circ$ ), was jedoch nicht beobachtet wird. Da eine Anordnung, in der die kalamitischen Gruppen parallel zu den Kolumnen stehen (Abbildung 2.13b), aufgrund der damit verbundenen starken sterischen Spannungen nicht wahrscheinlich ist, wird vermutet,

daß eine Anordnung vorliegt, bei der die calamitischen Gruppen wie in Abbildung 2.13a mit ihren Hauptachsen im Mittel senkrecht zu der Stapelrichtung der Kolonnen liegen, jedoch in ihrer Lage zueinander stark variieren und keine regelmäßige Anordnung bilden (Abbildung 2.14).

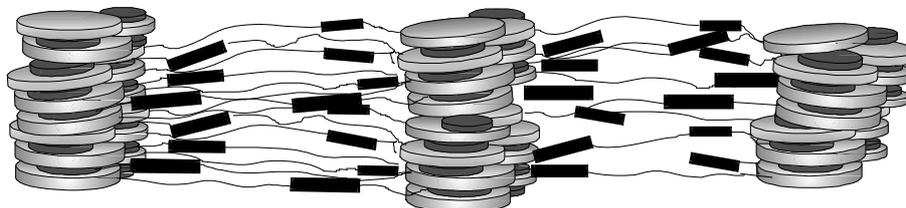


Abbildung 2.14: Idealisiertes Strukturmodell der nematisch-kolumnaren Phase von PAT

Nimmt man eine annähernd gestreckte Konformation des Moleküls mit  $l = 50 \text{ \AA}$  an und berücksichtigt ferner die aus den Röntgenmessungen erhaltenen inter- und intrakolumnaren Abstände (am Beispiel des H-substituierten PAT1:  $d_{\text{intercol}} = 13.1 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{intracol}} = 3.9 \text{ \AA}$ ), so läßt sich daraus eine Zelle mit einem Volumen von  $2555 \text{ \AA}^3$  aufbauen, die im Durchschnitt ein Molekül enthält. Für diese Anordnung ergibt sich eine Dichte von  $0.9 \text{ g/cm}^3$ , was typischerweise auch für organische Materialien gefunden wird.

Zusammenfassend sind in Tabelle 2.5 die thermodynamischen Daten der behandelten Materialien aufgeführt:

Substanz	R	Krist	Glas	Col	$N_{\text{col}}$	I
PT1 [31]	H	-	• 59.7°C	• 124.5°C (1.50)	• 134.0°C (0.80)	•
PAT1	H	-	• 68.5°C	- -	• 105.4°C (0.63)	•
PAT2	CH <sub>3</sub>	-	• 79.5°C	- -	• 146.6°C (1.36)	•
PAT3	C <sub>5</sub> H <sub>1</sub> 1	(•) 56.4°C 1.Heizen (49.9)	(•) -26.7°C	- -	- -	•

Tabelle 2.5: Thermodynamische Daten der Donor-Akzeptor-Systeme  
(die Zahlenwerte in Klammern geben die Übergangsenthalpien in kJ/mol an)

Genau wie bei den Trisazomelaminen lassen sich auch die Trimere aus einer Lösung heraus amorph präparieren. Allerdings findet man beim CH<sub>3</sub>-substituierten PAT2 im Gegensatz zu PAT1 schon eine gewisse Tendenz zur Filmtrübung (Texturbildung). Dies spiegelt sich auch in der deutlich höheren Übergangsenthalpie von PAT2 im Vergleich zu PAT1 wider (Tabelle 2.5).

Vergleicht man im Röntgen-Experiment eine durch Aufschmelzen präparierte Probe von PAT1 mit einer durch spin-coating aus Lösung erhaltenen, so ergibt sich das folgende Bild (Abbildung 2.15):

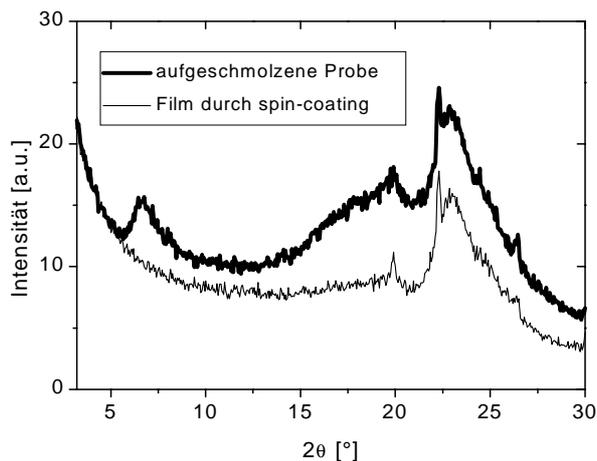


Abbildung 2.15: Vergleich von aufgeschmolzener und aus Lösung präparierter Probe von PAT1

Es fällt auf, daß der schwache Reflex im Kleinwinkelbereich im Falle der aus Lösung präparierten Probe völlig verschwunden ist. Offensichtlich ordnen sich die Moleküle aus der Lösung heraus nicht in Kolumnen an und es liegt im Film keine LC-Phase vor. Jedoch können in diesem Zustand noch CT-Komplexe aus den diskotischen Einheiten vorliegen, wie die optischen Absorptionsmessungen (Kapitel 4.2) zeigen werden. Die aus temperaturabhängigen Doppelbrechungsexperimenten ermittelten Übergänge vom isotropen in den flüssigkristallinen Zustand liegen bei 66°C für PAT1 und 90°C für PAT2.

### 3 Molekulare Relaxationen im dielektrischen Experiment

Die in der dielektrischen Relaxationsspektroskopie erfaßbaren Relaxationsprozesse molekularer Gruppen [33] spielen bei der Betrachtung der photoinduzierten Orientierungsprozesse eine wesentliche Rolle. Die Charakterisierung dieser Relaxationen bildet daher eine wichtige Grundlage für die spätere Interpretation der aus den optischen Experimenten erhaltenen Ergebnisse. Insbesondere soll in diesem Kapitel geklärt werden, inwieweit die allen Modellsystemen gemeinsame photoadressierbare Azo-Gruppe zu Relaxationsbewegungen in den unterschiedlichen chemischen Umgebungen angeregt werden kann. Dabei wird im Einzelfall zu klären sein, ob die Relaxation als lokaler Prozeß abläuft oder die chemische Umgebungsstruktur mit in den Prozeß einbezogen wird.

Bevor nun die Modellsysteme bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften im Detail behandelt werden, sollen an dieser Stelle kurz die für die Materialien relevanten Relaxationsprozesse gegenübergestellt werden. Die theoretischen Grundlagen der dielektrischen Relaxationsspektroskopie sind in Kapitel 9.1 zusammengefaßt.

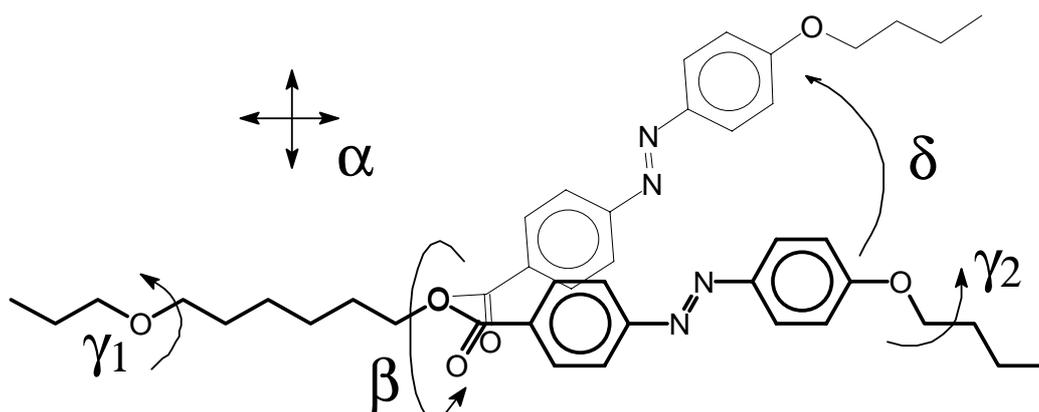


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der wichtigsten molekularen Relaxationsprozesse

#### **α-Relaxation:**

Der oberhalb des Glasübergangs auftretende  $\alpha$ -Prozeß weist in der Regel die größten Relaxationsstärken auf und ist mit Relaxationsbewegungen der gesamten Molekülstruktur verbunden. Er wird im Prinzip für alle Modellsysteme gefunden. Allerdings ist für die smektischen Trisazomelamine nur in der als amorpher Film präparierten Probe eine dem  $\alpha$ -Prozeß vergleichbare Relaxation nachweisbar. Es sei daran erinnert, daß diese Materialien auch im DSC-Experiment keine eindeutige Glasstufe erkennen lassen.

#### **β-Relaxation**

Die Drehung einer Ester-, Amid- oder einer strukturell verwandten Molekül-Gruppe innerhalb des Backbones oder einer Seitengruppe wird als  $\beta$ -Relaxation bezeichnet. Meistens befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft ein Phenylring, der dann zu einer Rotation oder Flip-Bewegung um seine C2-Achse angeregt wird. Darüber hinaus sollte ein  $\beta$ -Prozeß auch bei Azo-Chromophoren beobachtbar sein, wenn diese ein Dipolmoment senkrecht zu ihrer

Hauptachse aufweisen. Die  $\beta$ -Relaxation ist ein lokaler Sub-T<sub>g</sub>-Prozeß und weist in der Regel Aktivierungsenergien von 40 bis 70 kJ/mol auf. Eine  $\beta$ -Relaxation wurde für alle Modellsysteme gefunden, wobei die Charakteristik des Prozesses stark von der Morphologie und chemischen Umgebung des Systems abhängig ist. Da im Falle der Melaminharze und der flüssigkristallinen Materialien die Beteiligung des Azo-Chromophors am Relaxationsprozeß angenommen werden muß, kann dieser Prozeß auch von Interesse für die Diskussion der Photoorientierungsexperimente sein.

#### **$\gamma$ -Relaxation:**

Die  $\gamma$ -Relaxation ist ebenfalls eine bei tiefen Temperaturen ( $< -50^\circ\text{C}$ ) auftretende Sekundärrelaxation. Sie wird einem lokalen Bewegungsprozeß relativ langkettiger Alkyl-Segmente zugeschrieben, sofern diese ein elektronegatives Atom wie O oder N enthalten. [33, 34,35]. Befindet sich die relaxierende Alkylkette innerhalb der Molekülstruktur, so bezeichnet man den Prozeß als  $\gamma_1$ -Relaxation. Für sie findet man Aktivierungsenergien zwischen 30 und 40 kJ/mol. Demgegenüber bezieht sich die  $\gamma_2$ -Relaxation auf lokale Bewegungen endständiger Alkyl-Gruppen und ihre thermische Aktivierung liegt um etwa 10 kJ/mol niedriger als die der  $\gamma_1$ -Relaxation. Eine  $\gamma_1$ -Relaxation wird für die Sauerstoff-Verbrückung innerhalb des Spacersegmentes der PAT-Trimere gefunden. Die Trisazomelamine und die strukturell verwandten Azomelaminharze hingegen zeigen bei Temperaturen unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  ein nahezu identisches Relaxationsverhalten, das einer  $\gamma_2$ -Relaxation endständiger Alkoxy-Gruppen zugeschrieben werden kann.

#### **$\delta$ -Relaxation:**

Die  $\delta$ -Relaxation ist ein kooperativer Prozeß in flüssigkristallinen Materialien und damit stark abhängig vom Mesophasenzustand des Systems: Sie wird in der Regel oberhalb T<sub>g</sub> beobachtet und kann einer Rotation kalamitischer Mesogene um ihre kurze Achse zugeschrieben werden. Die Aktivierungsenergien liegen in der LC-Phase (nematisch oder smektisch) aufgrund des flüssigkristallinen Potentialfeldes [36] deutlich höher (120 - 180 kJ/mol) als in der isotropen Phase des gleichen Systems, in der die E<sub>a</sub>-Werte durchaus unterhalb von 100 kJ/mol liegen können. Lediglich für die smektischen Trisazomelamine wird ein  $\delta$ -ähnlicher Prozeß bei höheren Temperaturen ( $> 80^\circ\text{C}$ ) gefunden. Aufgrund der uneindeutigen Verglasung dieser Materialien konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, ob es sich hierbei um eine echte  $\delta$ -Relaxation oder um die Glasrelaxation ( $\alpha$ -Prozeß) handelt.

### **3.1 Amorphes Seitengruppenpolymer**

Da für das Seitengruppenpolymer DR1P bereits Arbeiten über das Relaxationsverhalten im dielektrischen Experiment vorlagen [37], sollen an dieser Stelle nur kurz die zur Verfügung stehenden Ergebnisse vorgestellt werden. Dabei wird sich die Betrachtung auf die Charakterisierung der Glasrelaxation beschränken.

Für Frequenzen oberhalb 0.01 Hz findet man oberhalb der kalorimetrisch bestimmten Glasktemperatur (T<sub>g,DSC</sub> = 137°C) eine deutlich ausgeprägte  $\alpha$ -Relaxation, deren Temperatur-

abhängigkeit sich gut durch die WLF-Gleichung beschreiben läßt. Die wichtigsten Ergebnisse aus den dielektrischen Messungen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt:

$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$\Delta\epsilon$	$C_1$	$C_2$ [K]
13	3.4	9.6	12	54

Tabelle 3.1: Meßdaten für die Glasrelaxation von DRIP aus [37]

Die große Relaxationstärke des  $\alpha$ -Prozesses ist auf die Beteiligung der stark polaren Chromophor-Gruppen an der Relaxation zurückzuführen. Es ist daher anzunehmen, daß die im optischen Experiment induzierte Photoorientierung der Azo-Chromophore oberhalb  $T_g$  nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Dies belegen die in den Kapiteln 7.1.1 und 7.2 durchgeführten temperaturabhängigen Experimente.

DRIP weist neben der Glasrelaxation auch eine Sekundärrelaxation ( $\beta$ -Prozeß) auf. Diese ist jedoch für die Fragestellungen der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung und wird daher nicht weiter untersucht.

## 3.2 Vernetzbare Melaminharze

Bei diesen Materialien ist zu beachten, daß sie beim Erwärmen Vernetzungsreaktionen eingehen und daher einem irreversiblen Prozeß unterliegen. Man wird demnach für die erste Heizmessung ein anderes Relaxationsverhalten erwarten als für eine zweite Heiz- oder eine Abkühlmessung.

### Relaxationen während der Vernetzungsreaktion

Beim ersten Aufheizen der Materialien beobachtet man oberhalb von 100°C einen Relaxationsprozeß, der sich durch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit in der Lage der  $\epsilon''$ -Maxima und einer deutlichen Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke zu höheren Frequenzen hin auszeichnet (Abbildung 3.2):

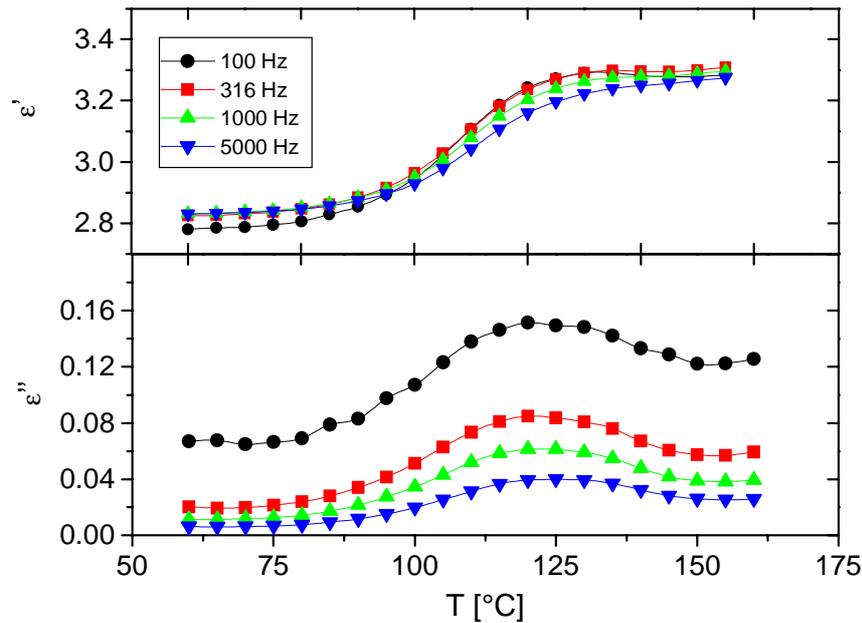


Abbildung 3.2: Dielektrische Relaxation von AMH1 während der Vernetzung

Bei einer anschließend durchgeführten Abkühlmessung im gleichen Temperaturbereich findet man keinen Relaxationsprozeß mehr. Die Bildung der polaren Butanol-Moleküle infolge der Vernetzungsreaktion übt einen wesentlichen Einfluß auf das Relaxationsverhalten während der Vernetzung aus. Dabei ist zu beachten, daß die Butanol-Konzentration im Laufe der Vernetzungsreaktion stark variiert.

Aufgrund der gebildeten Abspaltprodukte entsteht vorübergehend ein Zwei-Phasensystem. Für solche Gemische ist das Auftreten einer Maxwell-Wagner-Sillars-Relaxation typisch [33]. Diese zeichnet sich durch eine lediglich geringe Temperaturabhängigkeit in der Verschiebung der  $\epsilon''$ -Maxima aus, was tatsächlich auch für die infolge der Vernetzung auftretenden Relaxationen beobachtet wird.

### Sekundärrelaxationen:

Unabhängig davon, ob das Material im vernetzten oder unernetzten Zustand vorliegt, findet man unterhalb Raumtemperatur zwei Sekundärrelaxationen (Abbildung 3.3):

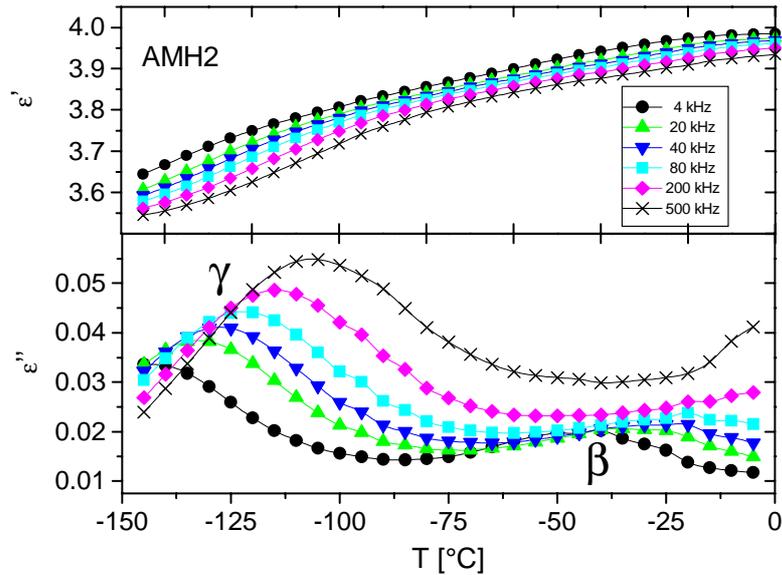


Abbildung 3.3: Sekundärrelaxationen von AMH2

Während der Prozeß bei höheren Temperaturen nur schwach ausgeprägt ist und sich nicht bei allen Messungen eindeutig detektieren ließ, tritt der Tieftemperatur-Prozeß bei beiden Materialien sowohl im vernetzten, als auch im unvernetzten Zustand auf. Beide Prozesse sind thermisch aktiviert und folgen einem Arrhenius-Gesetz (Abbildung 3.4):

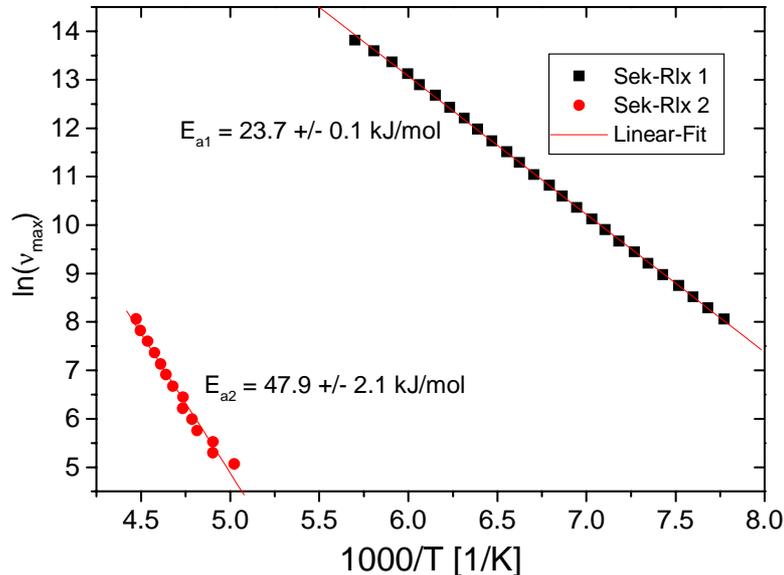


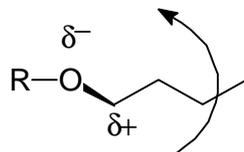
Abbildung 3.4: Arrhenius-Auftragung für die Sekundärrelaxationen des unvernetzten AMH2

Beide Prozesse unterscheiden sich deutlich in ihren Aktivierungsenergien (Tabelle 3.2), zeigen jedoch keine signifikante Abhängigkeit der Aktivierungsenergien vom Vernetzungszustand.

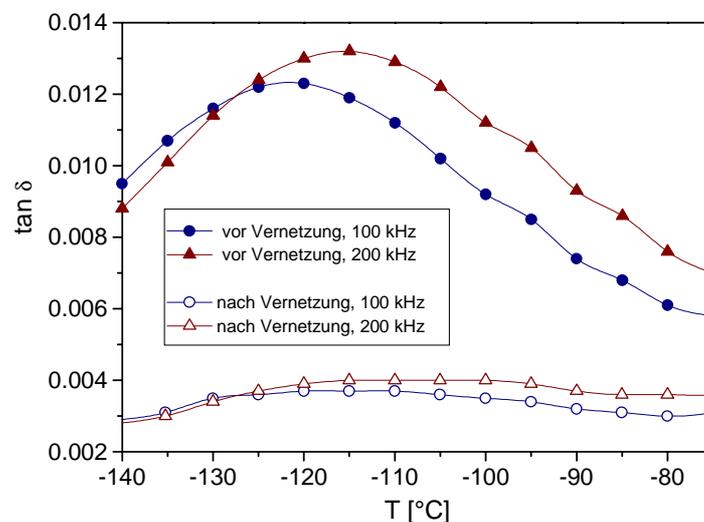
Material	Sekundärrelaxation 1 (-160°C bis -60°C) $E_a$ [kJ/mol]	Sekundärrelaxation 2 (-60°C bis +40°C) $E_a$ [kJ/mol]
AMH1, unvernetzt	20.0 ± 0.4	nicht auswertbar
AMH1, vernetzt	26.9 ± 3.6	44.6 ± 2.6
AMH2, unvernetzt	23.7 ± 0.1	47.9 ± 2.1
AMH2, vernetzt	19.1 ± 1.6	nicht auswertbar

Tabelle 3.2: Aktivierungsenergien für die Sekundärrelaxationen der AMH-Materialien

Der Temperaturbereich und die auffallend niedrige Aktivierungsbarriere des Sekundärprozesses 1 sind typisch für die  $\gamma_2$ -Relaxation endständiger Alkoxy-Gruppen [33] (Abbildung 3.5). Im Fall der Melaminharze entspricht dies einer Relaxationsbewegung der endständigen Butoxy-Gruppen.

Abbildung 3.5:  $\gamma_2$ -Relaxation an endständigen Alkoxy-Gruppen

Diese Interpretation der Tieftemperatur-Relaxation hat eine wichtige Konsequenz für den Vernetzungsprozeß: Da die Relaxation auch für die thermisch behandelten (vernetzten) Proben gefunden wird, ist davon auszugehen, daß die Vernetzung unter den gewählten Temperaturbedingungen (ca. 4 h bei Temperaturen zwischen 150 und 190°C) nicht vollständig verläuft, so daß auch nach dem Vernetzungsprozeß noch endständige Butoxy-Gruppen vorhanden sind. Die  $\gamma_2$ -Relaxation der teilweise vernetzten Probe sollte aber eine deutlich geringere Relaxationstärke aufweisen. Diese Vermutung wird bestätigt, wie ein Vergleich der schichtdickenunabhängigen  $\tan\delta$ -Werte für die vernetzte und unvernetzte Probe zeigt:

Abbildung 3.6: Vergleich der  $\tan\delta$ -Werte für die unvernetzte und vernetzte Probe von AMH2

Aus der Abnahme der  $\tan\delta$ -Werte läßt sich abschätzen, daß nach der Vernetzung sowohl für AMH1 als auch für AMH2 jeweils etwa 1/3 der ursprünglich vorhandenen Butoxy-Gruppen dielektrisch aktiv sind.

Der nur schwach ausgeprägte Relaxationsprozeß 2 ist mit höheren Aktivierungsenergien verbunden und kann auf einen Bewegungsprozeß der kalamitischen Azo-Gruppe um ihre Längsachse zurückgeführt werden ( $\beta$ -Prozeß). Diese Relaxation wird im nächsten Abschnitt anhand der strukturell verwandten Trisazomelamine näher diskutiert.

### 3.3 Flüssigkristalline Trisazomelamine

Die in Kapitel 2.4 beschriebenen Unterschiede in den Strukturbildungseigenschaften von aufgeschmolzenen und als Film präparierten Proben der Trisazomelamine lassen erwarten, daß dies auch Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften haben wird, wie im folgenden gezeigt werden soll.

#### Sekundärrelaxationen:

Genau wie bei den vernetzbaren Melaminharzen werden auch bei den Trisazomelaminen zwei Sekundärrelaxationen gefunden, die in ähnlichen Temperaturbereichen liegen. Im Gegensatz zu den Melaminharzen ist jedoch bei den Trisazomelaminen die bei höheren Temperaturen auftretende Sekundärrelaxation viel deutlicher ausgeprägt und mit höheren Aktivierungsenergien verbunden. Abbildung 3.7 zeigt einige Relaxationskurven von TAM1 und die entsprechenden Arrhenius-Auftragungen sind in Abbildung 3.8 dargestellt:

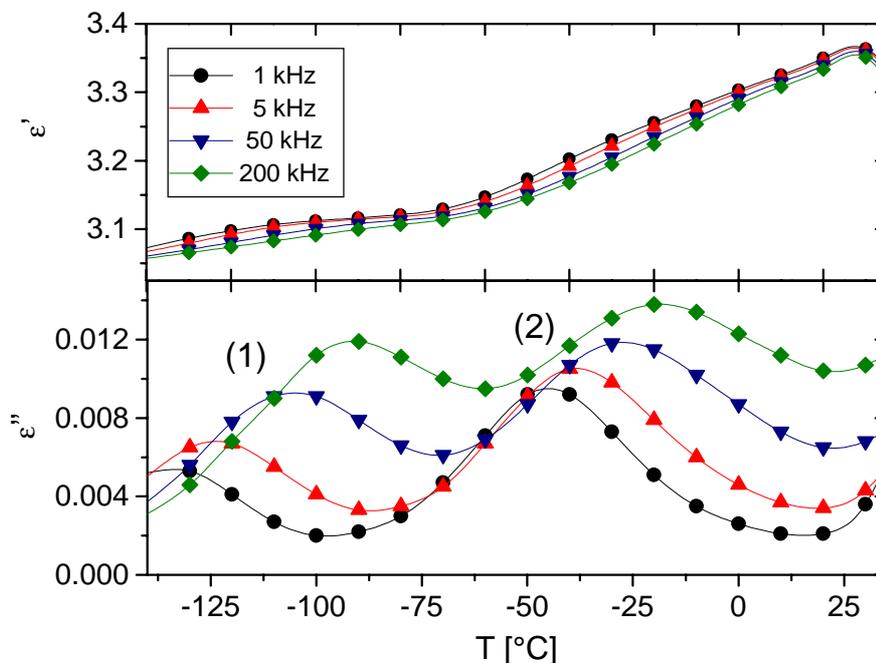


Abbildung 3.7: Sekundärrelaxationen für TAM1 in der Temperaturauftragung

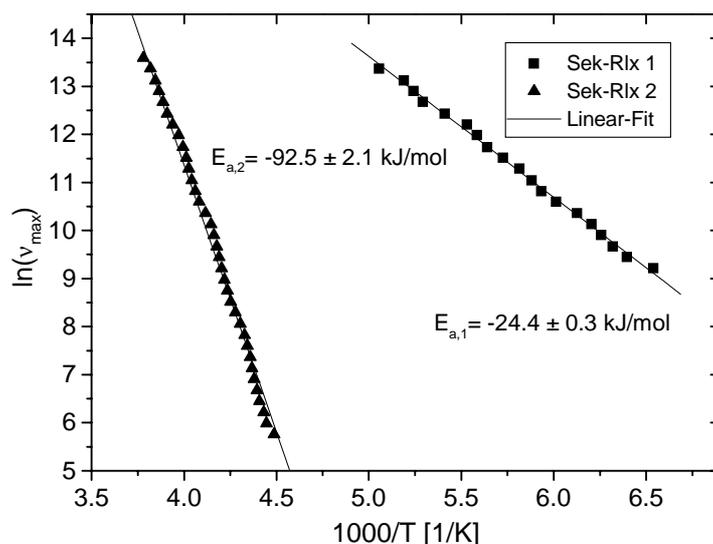


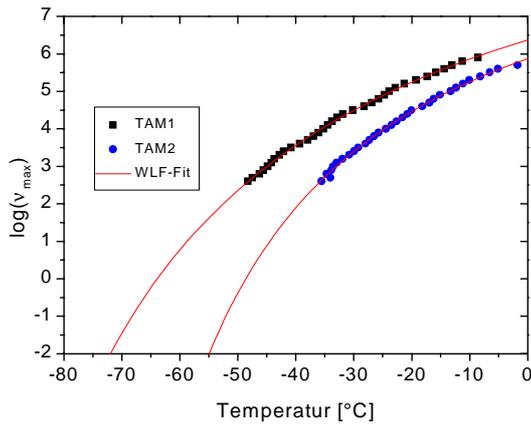
Abbildung 3.8: Arrhenius-Auftragung für die Sekundärrelaxationen von TAM1

Material	Sekundärrelaxation 1 (-150°C bis -60°C)	Sekundärrelaxation 2 (-5°C bis +40°C)
	$E_a$ [kJ/mol]	$E_a$ [kJ/mol]
TAM1, aufgeschmolzen	$-24.4 \pm 0.3$	$-92.5 \pm 2.1$
TAM2, aufgeschmolzen	$-25.8 \pm 0.2$	$-116.6 \pm 2.3$

Tabelle 3.3 : Aktivierungsenergien für die Sekundärrelaxationen der TAM-Systeme

Der Sekundärprozeß 1 tritt sowohl für die Melaminharze als auch für die Trisazomelamine im gleichen Temperaturbereich auf und zeigt nahezu die gleiche thermische Aktivierung im Bereich um 20 bis 25 kJ/mol. Es ist demnach davon auszugehen, daß dieser Relaxationsprozeß durch die Bewegung der endständigen Alkoxy-Gruppen an den Azobenzol-Gruppen verursacht wird ( $\gamma_2$ -Relaxation).

Im Gegensatz zur  $\gamma_2$ -Relaxation zeigt der bei höheren Temperaturen auftretende Relaxationsprozeß 2 eine deutliche Abhängigkeit von der Umgebungsstruktur. Während für das aufgeschmolzene  $C_{10}$ -substituierte TAM1 eine Aktivierungsenergie von 93 kJ/mol gefunden wird, liegt die Aktivierungsbarriere für die aufgeschmolzene Probe vom  $C_{12}$ -substituierten TAM2 bei 117 kJ/mol. Auffallend ist dabei, daß die Frequenz-Temperatur-Abhängigkeit im Arrhenius-Diagramm keinen linearen Verlauf zeigt, sondern gekrümmt verläuft (siehe Abbildung 3.9). Tatsächlich läßt sich die Temperaturabhängigkeit für beide Materialien gut durch ein WLF-Verhalten beschreiben, wobei die Fit-Parameter C1 und C2 Werte liefern, die typischerweise auch bei Glasrelaxationen polymerer Materialien gefunden werden (Tabelle 3.4)



Fit-Parameter	TAM1	TAM2
$C_1$	14.1	12.8
$C_2$	49.1 K	34.1 K
$T (0.01 \text{ Hz})$	-72°C	-55°C

Tabelle 3.4: WLF-Parameter für den Relaxationsprozeß 2 von TAM1 und TAM2

Abbildung 3.9: WLF-Verhalten des Sekundärprozesses 2 von TAM1 und TAM2

Aus den DSC-Messungen (Kapitel 2.4) geht hervor, daß unterhalb RT (bis -80°C) kein Glasübergang auftritt, während der beobachtete Relaxationsprozeß jedoch zwischen -50°C und RT abläuft.

Die Ursache für das nichtlineare Verhalten der thermischen Aktivierung könnte in einer durch die Relaxationsbewegung verursachten temperaturabhängigen Änderung des freien Volumens liegen, ohne daß ein echter Glasübergang stattfindet. Eine WLF-Charakteristik für Sekundärrelaxationen ist sowohl für  $\delta$ -Prozesse in flüssigkristallinen Polymeren [33,38] als auch für  $\beta$ -Relaxationen [39] bekannt.

Zu einem tieferen Verständnis müssen die morphologischen Eigenschaften der TAM-Proben berücksichtigt werden. Wie bereits in Kapitel 2.4 gezeigt, können die Materialien amorph (aus Lösung) oder flüssigkristallin (aus der Schmelze) präpariert werden. Untersucht man das Relaxationsverhalten einer amorph präparierten Probe, so hat diese veränderte Situation in der strukturellen Ordnung zwar keinen nennenswerten Einfluß auf die  $\gamma_2$ -Relaxation, wirkt sich aber entscheidend auf das übrige Relaxationsverhalten des Materials aus:

- Oberhalb von 90°C tritt jetzt ein weiterer Relaxationsprozeß auf ( $\alpha$  oder  $\delta$ -Prozeß).
- Die Temperaturabhängigkeit der  $\beta$ -Relaxation folgt nun einem Arrhenius-Gesetz (Abbildung 3.10).

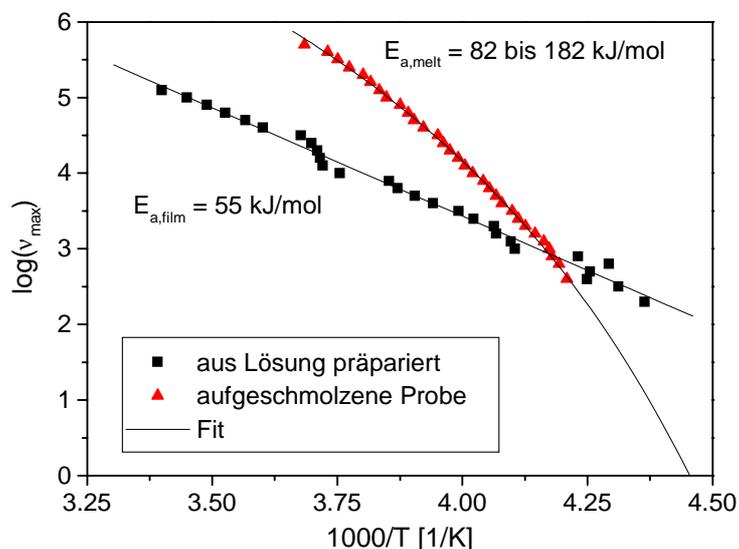


Abbildung 3.10: Relaxationsprozeß 2 von TAM2 für unterschiedliche Probenpräparationen

Die Ursache dieser Relaxation liegt offensichtlich in einer Bewegung der Chromophor-Gruppe, da für das Triazin-Grundgerüst aufgrund seines symmetrischen Substitutionsmusters kein Dipolmoment resultiert. Für die mit zwei unterschiedlichen Donatoren substituierte Azo-Gruppe kommen, wie in Abbildung 3.11 gezeigt, zwei Bewegungsprozesse in Frage:

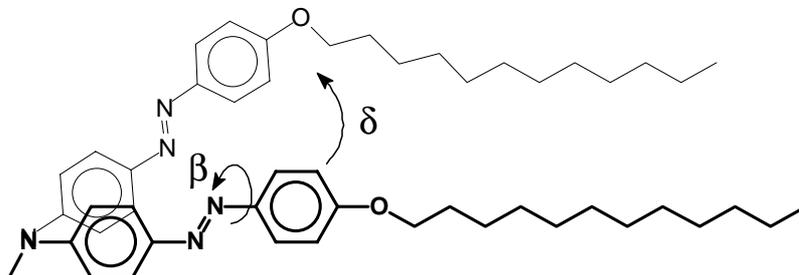


Abbildung 3.11:  $\beta$ - und  $\delta$ -Relaxation der Chromophor-Gruppe in TAM2

Eine dielektrische Relaxation kann aus einer Rotation der Azo-Gruppe um ihre Hauptachse oder senkrecht dazu resultieren. Im ersten Fall wird man eine lokale  $\beta$ -Relaxation mit Aktivierungsenergien zwischen 40 und 80 kJ/mol erwarten [33,40]. Der zweite Fall entspricht dem in LC-Materialien beobachtbaren  $\delta$ -Prozeß, der mit Energiebarrieren zwischen 120 und 180 kJ/mol verbunden ist: Eine Anregung dieser Relaxationsmode wird eine Reorientierung der Mesogene zur Folge haben [33].

Der Relaxationsprozeß 2 von TAM weist eine Charakteristik auf, die zwischen diesen beiden Fällen liegt:

In der aufgeschmolzenen Probe ist die smektische Phase im Glaszustand eingefroren, wobei die mesogene Ordnung innerhalb von Polydomänen vorliegt. Aufgrund der kooperativen Mesogenwechselwirkungen wird die Energiebarriere für die Anregung der  $\delta$ -Relaxation relativ hoch sein. Die Substitution des Triazinrings mit den drei äquivalenten mesogenen Gruppen bedingt, daß eine Reorientierungsrelaxation dieser Seitengruppen praktisch kein rein lokaler Prozeß mehr sein kann, sondern die gesamte Molekülstruktur mit in den Bewegungsprozeß einbezogen wird. Im Glaszustand des Materials wird aber vermutlich keine vollständige Reorientierung der Chromophore anregbar sein, sondern lediglich eine Bewegung in relativ kleinen Winkelbereichen stattfinden. Das Ausmaß der Relaxationsbewegung hängt dabei von dem zur Verfügung stehenden freien Volumen ab (die WLF-Auswertung für TAM2 ergab einen Anteil an freiem Volumen von 3,4% bei  $-55^\circ\text{C}$ ). Durch die Einbeziehung der gesamten Molekülstruktur in den Bewegungsprozeß sollte sich das freie Volumen während des Prozesses temperaturabhängig ändern. Daraus erklärt sich der nichtlineare Verlauf der gefundenen Relaxation im Arrheniusdiagramm. Solche Einflüsse werden in der Literatur auch für die  $\delta$ -Relaxation in polymeren Materialien diskutiert [33].

Im Gegensatz zur flüssigkristallinen Umgebung sollten im amorphen Zustand die kooperativen Mesogenwechselwirkungen zunächst eine geringere Rolle spielen, so daß die Relaxation hier mit niedrigeren Aktivierungsenergien verbunden ist und eher den Charakter eines lokalen Bewegungsprozesses trägt. Der Relaxationsprozeß 2 zeigt in der Filmprobe die typische Charakteristik einer linear verlaufenden Sub-Tg-Sekundärrelaxation und interessanterweise tritt jetzt auch bei höheren Temperaturen ein zusätzlicher Relaxationsprozeß auf, der nur in der aus Lösung präparierten Probe beobachtbar ist:

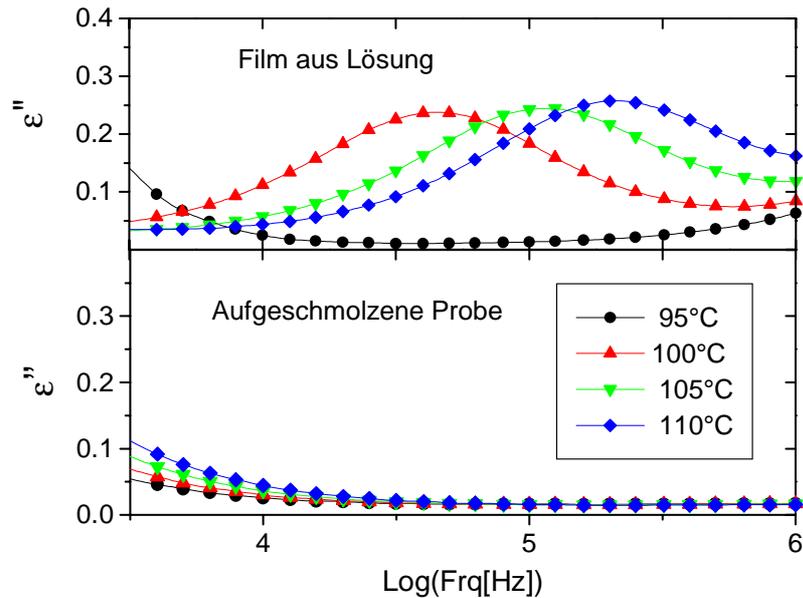


Abbildung 3.12: Vergleich des Relaxationsbereichs für amorphen Film und aufgeschmolzene Probe

Die Relaxation wird oberhalb von  $90^{\circ}\text{C}$  beobachtet und ist mit einer Aktivierungsenergie von etwa  $160\text{ kJ/mol}$  verbunden. Die Relaxationsstärke von  $0.6$  liegt deutlich über den  $\Delta\epsilon$ -Werten, die für die sekundären Prozesse gefunden werden ( $\Delta\epsilon < 0.3$ ). Eine Havriliak-Negami-Anpassung der  $\epsilon''$ -Kurve für  $T = 100^{\circ}\text{C}$  ergab mit  $\alpha = 0.04$  und  $\beta = 0.86$  eine nahezu Debye-artige Relaxationszeitverteilung und weist damit auf den  $\delta$ -artigen Charakter dieser Relaxation hin. Offenbar können die Chromophore in der als Film präparierten Probe bis zum Einsetzen dieses Relaxationsprozesses keine vollständigen Reorientierungsbewegungen ausführen. Die Chromophor-Relaxation wird sich unterhalb  $RT$  im wesentlichen auf eine Bewegung um die Mesogenlängsachse beschränken ( $\beta$ -Prozeß). Erst bei höheren Temperaturen kann die zuvor kinetisch unterdrückte Rotation der Chromophore um ihre kurze Achse stattfinden. Genau in diesem Temperaturbereich (oberhalb von  $90^{\circ}\text{C}$ ) wird aber auch in den optischen Experimenten die thermische Verstärkung optisch eingeschriebener Information beobachtet (thermischer Gain-Effekt). Hierauf soll noch ausführlich in Kapitel 7.3.2 eingegangen werden.

### 3.4 Flüssigkristalline Pentain-Azo-TNF-Trimere

Das dielektrische Relaxationsverhalten der Pentain-Azo-TNF-Trimere ist gekennzeichnet durch das Auftreten zweier Relaxationsbereiche: Weit unterhalb von  $T_g$  treten thermisch aktivierte Sekundärrelaxationen auf, während oberhalb von  $T_g$  ein deutlich ausgeprägter  $\alpha$ -Prozeß zu beobachten ist. Abbildung 3.13 zeigt die beiden Relaxationsbereiche in der Temperaturauftragung anhand des Verlaufs des Imaginärteils ( $\epsilon''$ ) für PAT1.

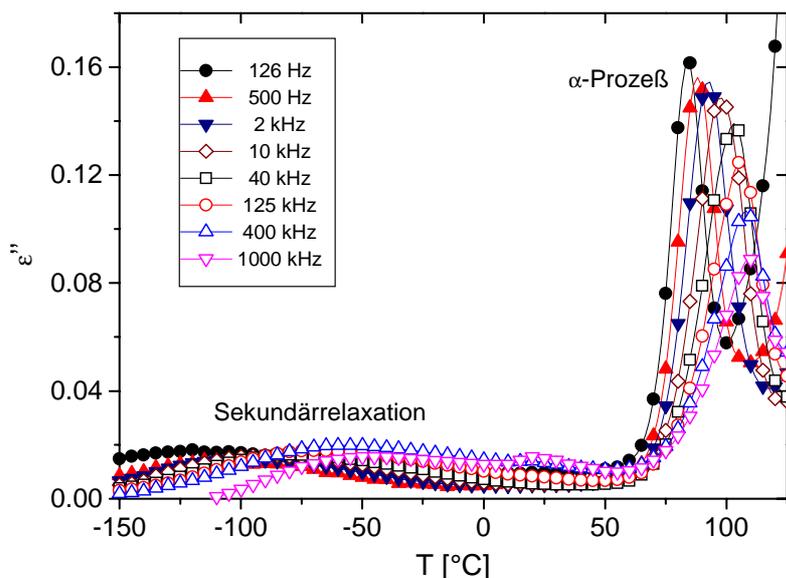


Abbildung 3.13: Imaginärteil  $\epsilon''$  in der Temperaturauftragung für PAT1

### Glasrelaxation der Trimere

Die Relaxation oberhalb von  $T_g$  lässt sich gut durch eine WLF-Gleichung beschreiben, wobei die auf 0.01 Hz extrapolierte Temperatur in etwa mit der statischen Glastemperatur übereinstimmt (Abbildung 3.14).

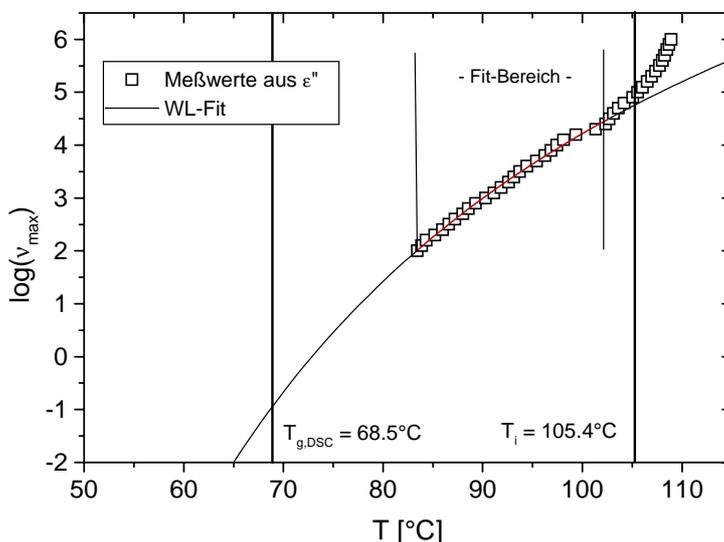


Abbildung 3.14: WLF-Anpassung für den  $\alpha$ -Prozeß von PAT1

Substanz	Substituent	$C_1$	$C_2$ [°C]	$T_{g,DK}$ [°C]	$T_{g,DSC}$ [°C]
PAT1	H	16.2	56.2	<b>64.9</b>	68.5
PAT2	CH <sub>3</sub>	10.9	19.1	<b>79.0</b>	79.5
PAT3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	13.7	44.4	<b>-33.2</b>	-26.7

Tabelle 3.5: WLF-Parameter für die  $\alpha$ -Relaxation für der PAT-Trimere

Aus der WLF-Auftragung für PAT1 (Abbildung 3.14) ist erkennbar, daß der Relaxationsprozeß oberhalb des Phasenübergangs in die isotrope Schmelze offensichtlich gestört wird. Die Aktivierungsenergie steigt hier drastisch an, und die Relaxationsstärke nimmt signifikant in diesem Bereich ab (Abbildung 3.15)

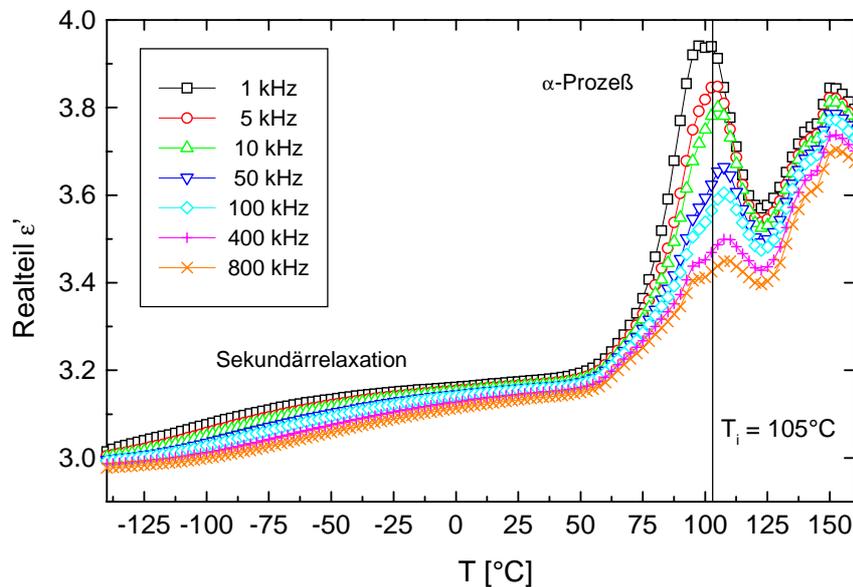


Abbildung 3.15: Realteil  $\epsilon'$  in der Temperaturauftragung für PAT1

Ein solches Verhalten wird oftmals dann beobachtet, wenn die Relaxation einen flüssigkristallinen Phasenübergangsbereich durchläuft: Liegt ein Biphasenbereich vor, so durchläuft die Arrhenius-Kurve an dieser Stelle eine Stufe. Sie läuft im Biphasenbereich mit größerer Steigung weiter, um schließlich in der isotropen Phase wieder annähernd mit der ursprünglichen Steigung zu verlaufen; d.h. die Geschwindigkeit der Relaxation erhöht sich beim Übergang in die isotrope Phase, was mit dem Wegfall der flüssigkristallinen Potential-Barriere erklärt wird [33].

### Sekundärrelaxationen

Bei der Analyse des Relaxationsverhaltens unterhalb  $T_g$  empfiehlt es sich, die Messungen an den relativ komplex aufgebauten Trimeren mit dem dielektrischen Verhalten der analogen Dimer-Verbindungen zu vergleichen. Man findet eine breit verlaufende Sekundärrelaxation mit geringer Relaxationsstärke ( $\Delta\epsilon \approx 0.15$ ) unterhalb  $T_g$  (Abbildung 3.15). Bei genauerer Betrachtung (Abbildung 3.16) erkennt man, daß die Relaxationskurve für  $\epsilon''$  in der Temperaturauftragung eine Schulter aufweist, die auf die Überlagerung zweier Sekundär-Prozesse schließen läßt.

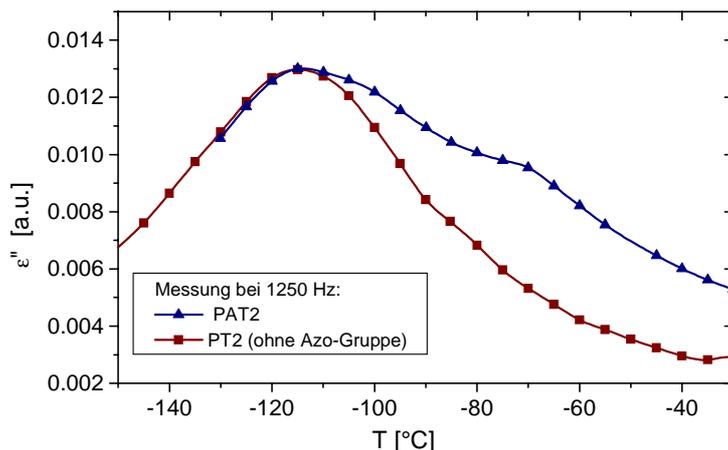


Abbildung 3.16: Vergleich der Sekundärrelaxation von dimeren PT2 und vom Tripel-System PAT2 bei 1.25 kHz

Vergleicht man nun die Relaxationskurven von der dimeren (PT, ohne Azo-Gruppe) und trimeren (PAT) Verbindung bei gleicher Frequenz, so wird deutlich, daß die beim Trimeren zusätzlich auftretende Schulter offensichtlich von einem Relaxationsprozeß der Azo-Gruppe herrührt. Trotz der starken Überlagerung beider Relaxationen läßt sich der Temperatur-Shift der Schulterlage für eine Reihe von Frequenzen unterhalb 5 kHz abschätzen (zu höheren Frequenzen hin laufen beide Prozesse immer stärker ineinander), so daß zumindest qualitativ eine Betrachtung des zusätzlichen Sekundär-Prozesses möglich ist.

In Abbildung 3.17a sind die Arrhenius-Auftragungen für die stärker ausgeprägte Sekundärrelaxation dargestellt, Abbildung 3.17b zeigt einen Vergleich beider Relaxationsprozesse für PAT2

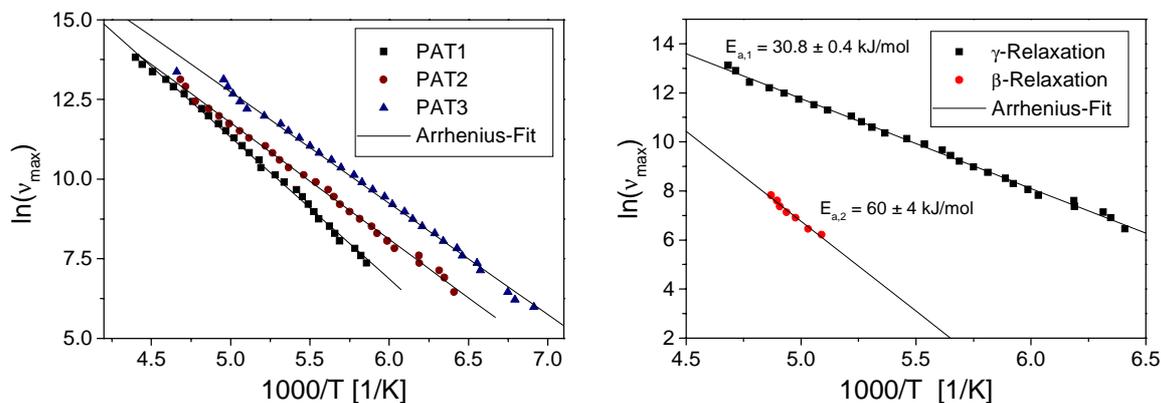


Abbildung 3.17: a) Sekundärrelaxation 1 für die Trimere, b) Vergleich der Prozesse 1 und 2 am Beispiel von PAT2

Wie aus Tabelle 3.6 ersichtlich ist, liegen die Aktivierungsenergien der Sekundärrelaxation 1 zwischen 30 und 40 kJ/mol, während für den zweiten Prozeß Energiebarrieren von 50 bis 60 kJ/mol erhalten werden. Die Sekundärrelaxation 2 des pentyl-substituierten PAT3 konnte nicht ausgewertet werden, da die zu tiefen Temperaturen verschobene Glasrelaxation hier die Sekundärrelaxation überlagert.

Substanz	Substituent	$E_a$ , Prozeß 1 [kJ/mol]	$E_a$ , Prozeß 2, [kJ/mol]
PT1 (ohne Azo)	H	$37.2 \pm 0.6$	-
PT2 (ohne Azo)	CH <sub>3</sub>	$42.6 \pm 1.3$	-
PT3 (ohne Azo)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$31.4 \pm 0.7$	-
<b>PAT1</b>	H	<b><math>37.0 \pm 0.4</math></b>	<b><math>54 \pm 6</math></b>
<b>PAT2</b>	CH <sub>3</sub>	<b><math>30.8 \pm 0.4</math></b>	<b><math>60 \pm 4</math></b>
<b>PAT3</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<b><math>29.1 \pm 0.4</math></b>	nicht auswertbar

Tabelle 3.6 : Aktivierungsenergien für die Sekundärrelaxationen der PT- und PAT-Materialien

Grundsätzlich kommen für sekundäre Relaxationen in den Trimeren mehrere dielektrisch aktive Gruppen in Frage. Die Sekundärrelaxation 1 zeigt offensichtlich keine wesentliche Abhängigkeit von der Größe der Pentain-Substituenten und wird auch bei den dimeren Verbindungen ohne Azo-Gruppe gefunden. Sie entspricht in ihrem Relaxationsverhalten einer lokalen  $\gamma_1$ -Relaxation von Alkyl-Gruppen innerhalb eines flexiblen Spacersegments .

Eine Relaxation des O-verknüpften C<sub>2</sub>-Spacers zwischen Azo- und TNF-Einheit ist allerdings auszuschließen, da eine C<sub>2</sub>-Kette in der Regel zu wenig Flexibilität besitzt um im Glaszustand eine lokale dielektrisch aktive Bewegung zuzulassen [33]. Es ist daher anzunehmen, daß die  $\gamma_1$ -Relaxation von lokalen Bewegungen des langen C<sub>11</sub>-Spacers im Bereich der Sauerstoff-Verbrückung der Ester-Gruppe verursacht wird (Abbildung 3.18).

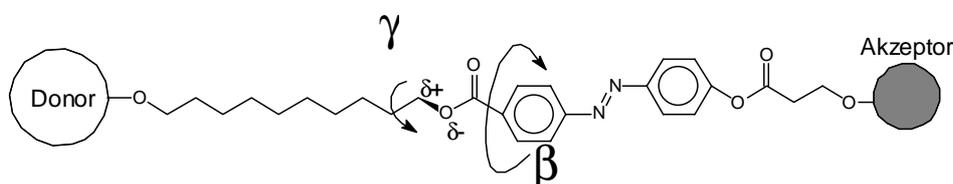


Abbildung 3.18:  $\gamma_1$ - und  $\beta$ -Relaxation bei den PAT-Trimeren

Für den zusätzlich bei den Trimeren auftretenden Sekundärprozeß gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Zum einen kann es sich hierbei um eine Rotations- oder Flip-Bewegung der zwischen Azo- und TNF-Gruppe sitzenden Carbonyl-Gruppe der Esterfunktion um die Spacer-Achse handeln ( $\beta$ -Relaxation [33]). Wenn die Ester-Gruppe sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer aromatischen Gruppe befindet, kann die Rotationsbewegung auch eine Drehbewegung der aromatischen Gruppe um ihre Moleküllängsachse zur Folge haben [40]. Im vorliegenden Fall würde dies einer Drehbewegung der Azo-Gruppe um ihre Längsachse entsprechen. Darüber hinaus kommt eine Flipbewegung der Azo-Gruppe um ihre kurze Achse in Betracht. Eine solche Drehung ist aber nur in kleinen Winkelbereichen wahrscheinlich, da durch die beidseitige Anbindung dieser Gruppe ansonsten die molekulare Umgebung zu stark in Mitleidenschaft gezogen würde, was mit höheren Energiebarrieren verbunden sein sollte. Die enge chemische Kopplung zwischen der Azo- und der TNF-Gruppe hat hierbei wichtige Konsequenzen für die photoinduzierten Chromophor-Reorientierungen, da eine vollständige Drehung der Azo-Gruppe auch die am Aufbau der LC-Phase beteiligte TNF-Gruppe in Mitleidenschaft ziehen wird (siehe auch Kapitel 5.5.2 und 7.3.3).

## 4 Optische Eigenschaften der Modellsysteme

Die Substitution der Azobenzol-Gruppe mit unterschiedlich starken Donor- und Akzeptor-Substituenten hat einen starken Einfluß auf die Charakteristik des Absorptionsspektrums. Darüber hinaus wird hierdurch wesentlich die Kinetik des Isomerisierungsprozesses geprägt. Für die Interpretation der Belichtungsexperimente und den Vergleich der unterschiedlichen Systeme ist daher die Charakterisierung der Absorptionseigenschaften der Materialien unumgänglich.

### 4.1 Photochemie von Azofarbstoffen

Die Absorptionscharakteristik von trans-Azofarbstoffen ist in der Regel durch das Auftreten zweier Banden im nahen UV- und sichtbaren Bereich gekennzeichnet:

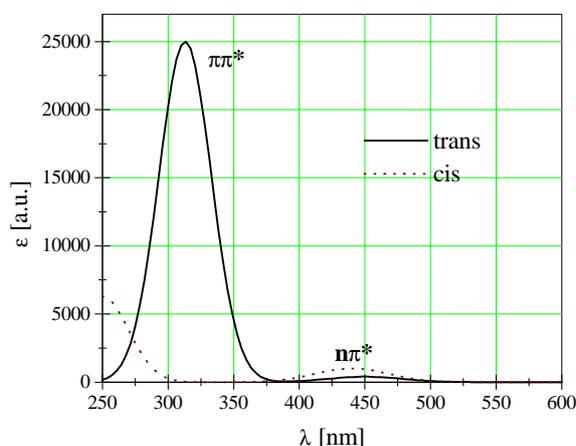


Abbildung 4.1: UV/Vis-Spektrum von trans- und cis-Azofarbstoffen (schematisch, aus [41])

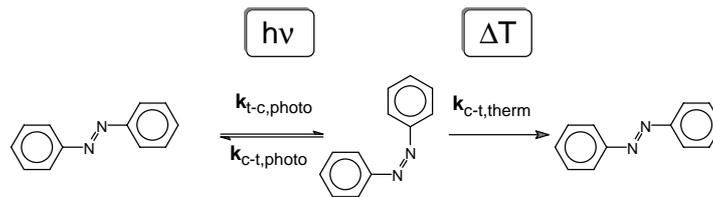
Die schwächere der beiden Banden hat bei etwa 450 nm ihr Maximum und läßt sich einem  $n\pi^*$ -Übergang zuordnen. Die bei trans-Azofarbstoffen wesentlich stärker ausgeprägte  $\pi\pi^*$ -Bande kann in der Lage ihres Maximums von ca. 320 nm (für unsubstituiertes Azobenzol) bis zu etwa 500 nm (für starke Donor/Akzeptor-Substitution an den para-Positionen der Phenylringe) variieren. Die Stärke der Donor/Akzeptor-Substituenten am Azobenzol hat nicht nur Einfluß auf die Charakteristik der Absorption, sondern wirkt sich auch deutlich auf die Isomerisierungskinetik der Verbindungen aus. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, die Azofarbstoffe unter diesem Aspekt in unterschiedliche Kategorien einzuteilen. Nach der Klassifizierung von Rau wird die Einteilung in drei Gruppen vorgenommen [42]:

- **Azobenzolartige:** Bei ihnen sind beide Banden deutlich voneinander getrennt
- **Stilbenartige:** Hier ist die  $\pi\pi^*$ -Bande soweit bathochrom verschoben, daß sie die  $n\pi^*$ -Bande vollständig verdeckt
- **Aminobenzolartige:** Sie liegen in ihrer Absorptionscharakteristik zwischen den beiden erstgenannten Kategorien

Der Vergleich der Spektren von trans- und cis-Isomer zeigt, daß sich die Lage der  $n\pi^*$ -Bande nicht nennenswert ändert, jedoch beim Übergang von trans nach cis deutlich an Intensität gewinnt.

Demgegenüber findet man für die  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande eine deutliche Abnahme des Absorptionskoeffizienten und die Lage des Maximums erfährt eine hypsochrome Verschiebung.

Grundsätzlich tragen drei Prozesse mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten zur photoinduzierten Gesamtreaktion bei: die photochemische trans-cis-Isomerisierung ( $k_{t \rightarrow c, \text{photo}}$ ), die photochemische cis-trans-Reaktion ( $k_{c \rightarrow t, \text{photo}}$ ) und die thermische cis-trans-Rückisomerisierung ( $k_{c \rightarrow t, \text{therm}}$ ):



Isomerisierungsreaktionen können durch optische Anregung im gesamten Absorptionsbereich des Azofarbstoffs ausgelöst werden. Allerdings beeinflusst die Wellenlänge des Anregungslichtes die cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht: Bei Einstrahlung in die  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande wird das Gleichgewicht stärker auf die cis-Seite, bei Anregung der  $n$ - $\pi^*$ -Bande stärker zur trans-Seite hin verschoben. Darüber hinaus findet man in fester Matrix, daß sich auch die Photokinetik für beide Anregungsarten grundsätzlich unterscheidet: Die  $n$ - $\pi^*$ -Anregung führt in der Regel zu einer monoexponentiellen Kinetik, während bei Anregung in die  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande ein biexponentieller Verlauf gefunden wird, wobei der Prozeß insgesamt etwas langsamer verläuft als im erstgenannten Fall [43]. In der Regel ist die Isomerisierungskinetik in einer festen Polymermatrix gegenüber dem Verhalten in Lösung verlangsamt. Dies gilt insbesondere für die thermische cis-trans-Rückisomerisierung: Ihre Isomerisierungszeit kann je nach Art der Donor/Akzeptor-Substitution um viele Größenordnungen variieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei auch abhängig von der umgebenden Matrix und insbesondere die Inhomogenitäten im freien Volumen führen dazu, daß die Isomerisierung nicht mehr streng monoexponentiell verläuft, sondern besser durch eine Verteilung von Isomerisierungsraten mit Hilfe einer Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion beschrieben werden kann. Darüber hinaus beobachtet man in Polymeren häufig für die thermische Rückrelaxation eine biexponentielle Kinetik mit einem zusätzlichen, ungewöhnlich schnellen Beitrag zur Isomerisierung. Dieser wird darauf zurückgeführt, daß bis zu 14 % der Chromophore [44] durch die Photoisomerisierung in sterisch ungünstige Konformationen gezwungen werden („strained conformations“), aus denen sie überdurchschnittlich schnell zurückrelaxieren [45].

## 4.2 Absorptionsverhalten der Modellsysteme

Nach der Klassifizierung von Rau lassen sich die Modellsysteme bezüglich ihrer Azo-Chromophore wie folgt einteilen:

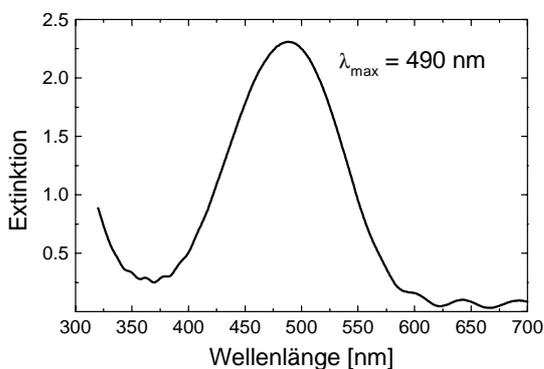
Das Seitengruppenpolymer DR1P und die Azomelaminharze tragen jeweils Azogruppen mit der stark elektronenziehenden  $\text{NO}_2$ -Gruppe auf der einen Seite und einer Amino-Gruppe als

Elektronenakzeptor auf der anderen Seite. Dieses starke Donor-Akzeptor-System führt zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande, wodurch die sehr viel schwächere  $n\text{-}\pi^*$ -Bande weitestgehend überdeckt wird. Diese Chromophore sind demnach den stilbenartigen Azobenzolen zuzuordnen.

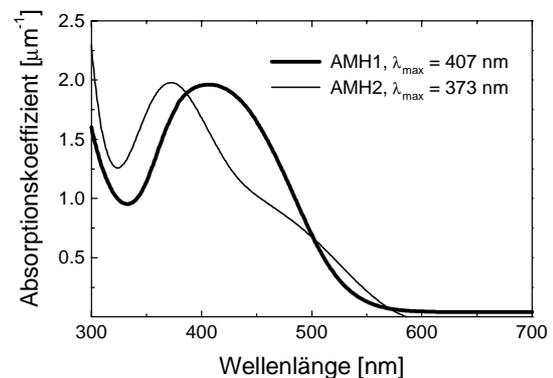
Die Azo-Gruppen in den PAT-Systemen sind mit relativ schwachen Donor/Akzeptor-Substituenten verknüpft. Bei den Trisazomelaminen liegt sogar eine Donor-Donor-Substitution vor. Die Lage der  $n\text{-}\pi^*$ -Bande ist zumindest als Schulter der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande noch deutlich erkennbar. Diese Chromophore fallen unter die Gruppe der Aminobenzolartigen.

Im folgenden sind die UV-Vis-Spektren der vier Modellsysteme gegenübergestellt:

### Stilbenartige:

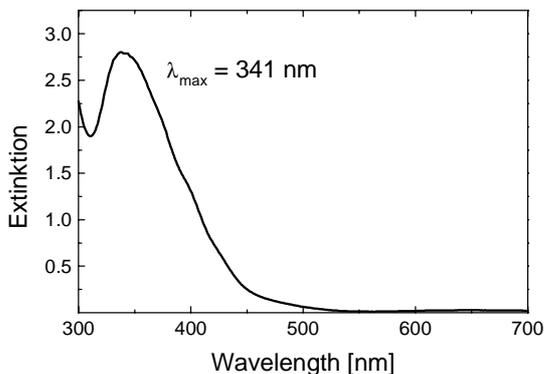


DR1P:  $\lambda_{\max} = 490$  nm

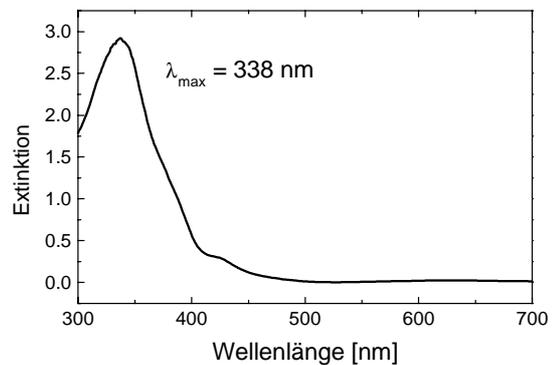


AMH1:  $\lambda_{\max} = 407$  nm, AMH2:  $\lambda_{\max} = 373$  nm

### Aminobenzolartige:



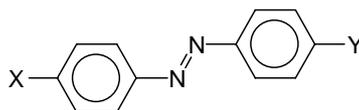
TAM2:  $\lambda_{\max} = 342$  nm



PAT1:  $\lambda_{\max} = 338$  nm

Abbildung 4.2: Absorptionsspektren der Modellsysteme (als Film präparierte Proben)

Für einige der in den Systemen enthaltenen Azo-Chromophore oder vergleichbarer Azofarbstoffe stehen Daten für die Geschwindigkeitskonstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung in Lösung und dem damit verbundenen cis-Anteil im photostationären Gleichgewicht zur Verfügung (Tabelle 4.1).



Substituent		$\lambda_{\max}$ [nm]	k [s <sup>-1</sup> ]	cis-Anteil ( $\lambda_{\text{irr}} = \lambda_{\max}$ )	cis-Anteil ( $\lambda_{\text{irr}} = 488 \text{ nm}$ )
x	y				
Me <sub>2</sub> N	H [46]	410 (in PMMA)	$8,3 \cdot 10^{-5}$	70%	keine Angaben
Me <sub>2</sub> N	OCH <sub>3</sub> [41]	418 (in CHCl <sub>3</sub> )	$3,5 \cdot 10^{-4}$	91 %	29 %
Me <sub>2</sub> N	COOH [47]	keine Angaben	$2 \cdot 10^{-3}$	keine Angaben	keine Angaben
Me <sub>2</sub> N	NO <sub>2</sub> [41]	499 (in CHCl <sub>3</sub> )	1.2	3 %	0 %

Tabelle 4.1: Spektroskopische und photochemische Daten einiger ausgewählter Azofarbstoffe

Die Übersicht in Tabelle 4.1 zeigt deutlich, daß aminobenzolartige Chromophore um Größenordnungen langsamer aus dem cis-Zustand in die trans-Konformation zurück isomerisieren, als die stilbenartigen. Das hat zur Folge, daß der cis-Anteil im photostationären Gleichgewicht im ersten Fall viel höher ist als im zweiten. Dies wirkt sich stark auf die Charakteristik der Belichtungs- und Rückrelaxationskinetik aus und wird bei der Analyse der Photokinetik-Experimente zu berücksichtigen sein.

Die optischen Eigenschaften der Azo-Gruppe werden in vielen Fällen nicht nur durch die unmittelbare Substitution an den Phenyl-Gruppen bestimmt, sondern darüber hinaus auch durch die molekulare Umgebungsstruktur beeinflusst. Aus diesem Grund sollen im folgenden kurz die Absorptionscharakteristika der einzelnen Modellsysteme in Hinblick auf den Einfluß der chemischen Umgebung auf die Chromophor-Absorption herausgearbeitet werden. Dabei werden die zur gleichen Chromophor-Kategorie zählenden Systeme DR1P und AMH gemeinsam behandelt:

#### Seitengruppenpolymer und Azomelaminharze:

Der Einfluß der Polymerstruktur auf das Absorptionsverhalten des Azo-Chromophoren im nahen UV- und sichtbaren Bereich in DR1P ist relativ gering, wie der Vergleich mit dem sehr ähnlich gebauten Azofarbstoff 4-(Dimethylamino)-4'-nitroazobenzol zeigt (Tabelle 4.2)

Material	Meßbedingungen	$\lambda_{\max}$ [nm]
DR1P, als Film	im Film	490
DR1P [25]	in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	494
4-Dimethyl-4'-nitroazobenzol [41]	in CHCl <sub>3</sub>	499
AMH1 (amino-verbrückt)	im Film	407
AMH2 (piperazino-verbrückt)	im Film	373

Tabelle 4.2: Stilbenartige Chromophore in unterschiedlichen chemischen Umgebungen

Abbildung 4.2 (oben rechts) zeigt die Spektren von AMH1 und AMH2 im Vergleich. Dabei fällt auf, daß die Hauptabsorptionsbande von AMH1 gegenüber der von AMH2 um 34 nm bathochrom verschoben ist. Während das Chromophor DR1 sein Absorptionsmaximum bei 499 nm (in  $\text{CHCl}_3$ , Tabelle 4.2) hat, ist die Absorptionsbande für die AMH-Systeme deutlich hypsochrom verschoben. Im Fall von AMH1 übt die Amino-Gruppe einen +M-Effekt auf das chromophore  $\pi$ -System aus. Zusammen mit der endständigen Nitro-Gruppe führt diese Donor-Akzeptor-Konstellation zu der rotverschobenen  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande. Andererseits resultiert aus der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom mit dem benachbarten Triazin-Kern eine Abschwächung des +M-Effektes auf die Azo-Gruppe. Somit erklärt sich die hypsochrome Verschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande gegenüber dem reinen Chromophor DR1.

Das über die Piperazino-Gruppe verbrückte AMH2 ist in seinem Absorptionsmaximum noch weiter hypsochrom verschoben. Hier kann das durch die Ringstruktur konformativ blockierte N-Atom keinen nennenswerten +M-Effekt auf die Chromophor-Gruppe ausüben.

**Trisazomelamine:**

Abbildung 4.3 zeigt das Absorptionsspektrum von TAM2 in Lösung und im Film

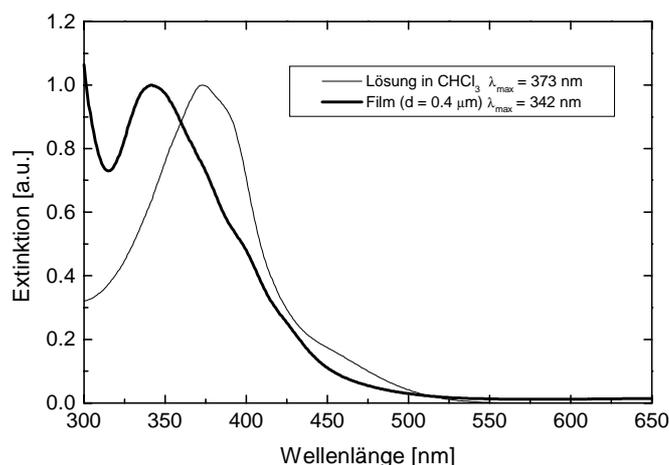


Abbildung 4.3: Vergleich der UV/Vis-Spektren von TAM2 im Film und in Lösung

Wie schon beim amino-verbrückten AMH1 diskutiert, führt die Anbindung der Azo-Gruppe an das  $\pi$ -Elektronensystem des Triazinrings zu einer Absenkung des HOMO's der photochromen Gruppe und damit zu einer hypsochromen Verschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande gegenüber dem reinen Chromophor (siehe Tabelle 4.3).

 ( in $\text{CHCl}_3$ , [41])	CH <sub>3</sub> -TAM PM3- Single-Point	in THF $\mu = 1.75 \text{ D}$	in $\text{CHCl}_3$ $\mu = 1.01 \text{ D}$	in Toluol $\mu = 0.36 \text{ D}$	als Film
	418 nm	378 nm	379 nm	373 nm	375 nm

Tabelle 4.3: Vergleich der Absorptionsmaxima von TAM bei unterschiedlichen Matrixbedingungen

Eine semiempirische PM3-Single-Point-Rechnung liefert für ein CH<sub>3</sub>-substituiertes TAM-Modellsystem ein elektronisches Spektrum, das genau zwei erlaubte Übergänge zeigt

(Oszillatorenstärken = 2.14 bzw. 2.13), die mit 377.9 bzw. 377.7 nm nahezu bei der gleichen Wellenlänge liegen und sehr gut mit den tatsächlich in Lösung für TAM2 gefundenen Absorptionsmaxima übereinstimmen. Die gute Übereinstimmung mit den Lösungsspektren deutet darauf hin, daß die TAM-Moleküle in verdünnter Lösung wenig miteinander wechselwirken und sich daher wie isolierte Moleküle verhalten.

Während die Polarität des Lösungsmittels offensichtlich keinen nennenswerten Einfluß auf die Bandenlage hat, wird eine deutliche Blauverschiebung der Spektren beobachtet, wenn man die Lösungsspektren mit dem Spektrum des Films vergleicht: Diese Verschiebung von etwa 30 nm ist charakteristisch für das TAM-System und wird beispielsweise bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Azo-Trimeren nicht in gleichem Ausmaß beobachtet. In der Bulk-Probe sind die einzelnen TAM-Moleküle nicht mehr durch Solvensmoleküle voneinander isoliert. Theoretische und experimentelle Arbeiten von Ecoffete et al. bestätigen, daß eine Aggregatbildung organischer Systeme zu einer Blauverschiebung der Absorption führen kann [48]. Während dieser Effekt dort jedoch über excitonische Kopplungen erklärt wird, liegt bei den Trisazomelaminen eine mögliche Ursache hierfür in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino-Gruppen und N-Ringatomen benachbarter Moleküle in der Bulkprobe [49].

### Pentain-Azo-TNF-Trimere

Die recht komplexe Molekülstruktur der PAT-Materialien mit mehreren im nahen UV- und sichtbaren Bereich absorbierenden Molekülfragmenten läßt einen Vergleich mit den Absorptionseigenschaften der Grundkomponenten sinnvoll erscheinen:

Abbildung 4.4 zeigt das Absorptionsspektrum von PAT1 im Vergleich mit den Spektren des Pentainderivats P2, von 2,4,7-Trinitrofluorenon und des schwach donor/akzeptor-substituierten Azo-Chromophors C16Azo (4-(4'-Hexadecyloxyphenylazo)benzoesäure).

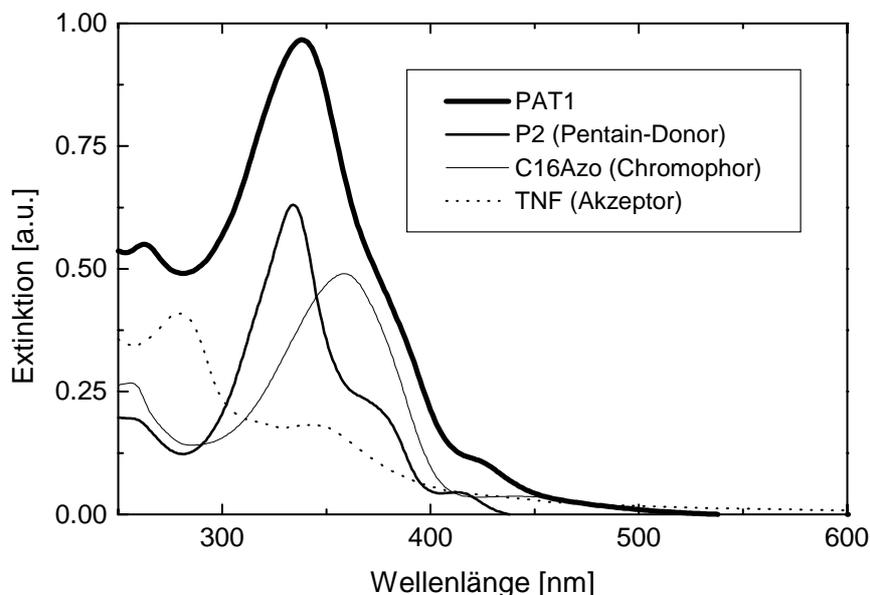


Abbildung 4.4: Absorptionsspektrum von PAT1 und seinen molekularen Grundkomponenten

Der Vergleich zeigt, daß die einzelnen Komponenten im Bereich zwischen 250 und 600 nm offensichtlich relativ unabhängig voneinander zum Gesamtspektrum des Trimeren beitragen, da keine signifikanten Peakverschiebungen oder zusätzliche Banden beobachtet werden. Dies ist auch verständlich, wenn man sich die chemische Struktur von PAT vergegenwärtigt: Die für die Absorption verantwortlichen aromatischen  $\pi$ -Elektronensysteme sind jeweils durch Alkylspacer von den  $\pi$ -Systemen anderer Komponenten getrennt und damit bezüglich der  $\pi$ -Elektronendelokalisation elektronisch entkoppelt.

Im Bereich oberhalb von 600 nm findet man jedoch eine zusätzliche Bande des Trimeren bei etwa 627 nm, die sowohl im Film als auch in Lösung gefunden wird (Abbildung 4.5)

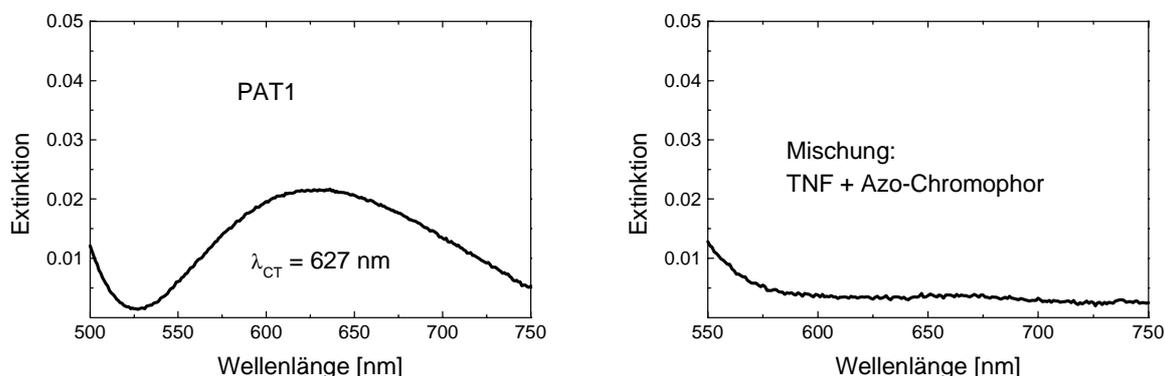


Abbildung 4.5: CT-Bande des Trimeren (links), Mischung des Azo-Chromophors und TNF (rechts)

Absorptionsbanden in diesem Bereich sind typisch für elektronische Verschiebungen zwischen einer Elektronen-Donator und einer Akzeptor-Komponente (Charge-Transfer-Wechselwirkungen [50]). Als Donor stehen der TNF-Gruppe im PAT sowohl die Azo-Gruppe als auch die diskotische Pentain-Komponente zur Verfügung. Abbildung 4.5 zeigt, daß eine Mischung des Azo-Chromophors mit TNF in konzentrierter Lösung nicht zur Ausbildung einer CT-Bande führt. Zwar wird in Mischungen von Pentainen mit TNF und in Lösungen der analogen dimeren Twins auch keine eindeutige CT-Bande, sondern lediglich eine etwas verbreiterte Schulter gefunden; andererseits weiß man von ähnlichen diskotischen Elektronendonatoren wie Triphenylenen, daß sie in Mischungen mit TNF sehr wohl Charge-Transfer-Banden ausbilden [51,52]. Ferner zeigen quantenchemische Rechnungen, daß die Wechselwirkungen von Pentainen mit TNF zu einem stabilisierenden Charge-Transfer-Übergang führen sollten [53].

## 5 Photoorientierung der Modellsysteme

Dieses Kapitel soll das grundlegende Verhalten der Modellsysteme im optischen Belichtungsexperiment (Absorptions-, Doppelbrechungs- und holographisches Gitterexperiment) bei Raumtemperatur beschreiben. Da sich die Materialien hinsichtlich ihrer chemischen Struktur, der optischen Eigenschaften und Morphologie stark unterscheiden, sollen die einzelnen Modellsysteme zunächst getrennt hinsichtlich ihrer Photokinetik charakterisiert werden:

Anhand des Systems DR1P werden dabei zunächst die Charakteristika eines konventionellen photoadressierbaren Azo-Polymers vorgestellt. Bei der Behandlung der Azomelaminharze steht dann die Frage im Mittelpunkt, welchen Einfluß die teilkristalline gegenüber der amorphen Umgebungsstruktur auf die Photoorientierung hat. Den Abschluß dieses Kapitels bildet schließlich die Photokinetik der flüssigkristallinen Modellsysteme PAT und TAM, deren genaue Charakterisierung besonders für die Interpretation des Gain-Effektes wichtig ist.

Mit dem zusätzlichen Einfluß von lichtinduzierten Oberflächenveränderungen und der Temperaturabhängigkeit der optischen Prozesse werden sich dann die nachfolgenden Kapitel beschäftigen.

### 5.1 Das Prinzip der Photoorientierung

Grundlage für die photoinduzierte Ordnung von kalamitischen Azo-Chromophoren in einer festen Matrix ist das Prinzip der PhotoSelektion: Für die Anregung der photochemischen Isomerisierung ist die Lage des Übergangsdipolmomentes  $M_z$  relativ zur Richtung des E-Feld-Vektors der Anregungsstrahlung maßgeblich:

$$W \propto M_z^2 \cdot \cos^2(\theta) \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen der Richtung des Übergangsdipolmomentes und dem E-Feld-Vektor. Näherungsweise kann angenommen werden, daß der Vektor des Übergangsdipolmomentes parallel zur Hauptachse des Chromophors liegt. Die orientierungsselektive Anregung führt über die genannten Isomerisierungszyklen (siehe auch Abb. 1.1) zu einer Umorientierung der Azo-Gruppen. Diese Drehung der Chromophore innerhalb der Matrix (Rotationsdiffusion) wird dabei stark von der Morphologie der molekularen Umgebung und von intermolekularen Wechselwirkungen abhängig sein. Man kann daher unterscheiden zwischen freier, matrixgesteuerter und kooperativer Rotationsdiffusion [41]. Insbesondere der letztgenannte Fall ist für die Fragestellungen der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse, da die kooperative Rotationsdiffusion den Einfluß von Mesogen-Wechselwirkungen auf den Orientierungsprozeß infolge eines flüssigkristallinen Potentials beschreibt.

Die Gesamtenergie des Potentials läßt sich dabei nach der Maier-Saupe-Theorie [36] über die Wechselwirkungsenergie  $J_{ij}$  zwischen benachbarten kalamitischen Molekülen beschreiben:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $\theta_{ij}$  der Winkel zwischen den molekularen Längsachsen der wechselwirkenden Moleküle. Monte-Carlo-Simulationen zum Photosелеktionsprozeß zeigen, daß der Photoorientierungsprozeß unter dem Einfluß einer solchen Wechselwirkungsenergie zu einer Erhöhung der Ordnung innerhalb der XZ-Ebene führt [54]. Experimentelle Arbeiten bestätigen, daß diese Wechselwirkungsenergie einen entscheidenden Einfluß auf den Prozeß der Photoorientierung hat: Die kooperative Wechselwirkung wird für die Mitorientierung photochemisch inaktiver Mesogene in Azo-Comesogen-Systemen verantwortlich gemacht [9] und scheint ferner beim thermischen Gain-Effekt eine wesentliche Rolle zu spielen [14].

Alle Belichtungsexperimente wurden in ihrer Geometrie auf das gleiche Koordinatensystem festgelegt: Die Polarisationsrichtung des Schreibstrahls steht senkrecht im Raum und ihre Achse wird mit Y indiziert. Die Filmoberfläche liegt dabei in der von der Y- und X-Achse aufgespannten Ebene:

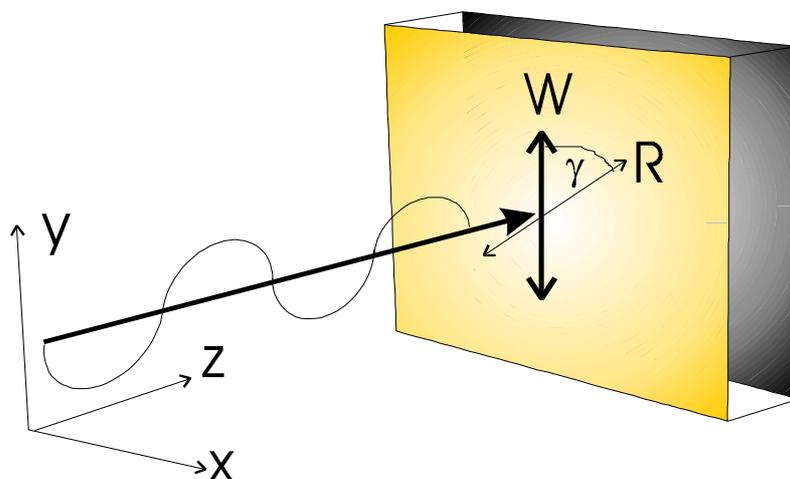


Abbildung 5.1: Geometrie der Belichtungsexperimente ( $W$ : Polarisationsrichtung des Belichtungsstrahls,  $R$ : Polarisationsrichtung des Lese- bzw. Meßstrahls,  $\gamma$ : Polarisationswinkel)

Die Propagationsrichtung des Schreibstrahls ( $k$ -Vektor) läuft in dieser Anordnung parallel zur Z-Achse. Es ist üblich, einen in Y-Richtung polarisierten Strahl als s-polarisiert zu bezeichnen. Die dazu senkrechte Polarisation in X-Richtung wird p-polarisiert genannt. Für alle Experimente wurde der Belichtungsstrahl auf Y-Polarisation festgesetzt. Die Polarisationsrichtung des Meßstrahls konnte relativ hierzu um den Winkel  $\gamma$  gedreht werden (parallele Anordnung:  $\gamma = 0^\circ$ , senkrechte Anordnung:  $\gamma = 90^\circ$ ). Nähere Informationen zu den verwendeten Aufbauten sind in Kapitel 9.2 beschrieben.

## 5.2 Amorphes Seitengruppenpolymer

Die Charakterisierung von Azo-Materialien in Hinblick auf die Anwendbarkeit in optischen Speichersystemen soll im wesentlichen unter drei Gesichtspunkten erfolgen:

- Kinetik des Schreibprozesses (Wie schnell reagiert das System auf die optische Störung?)
- Kinetik der Relaxation (Wie groß ist die Langzeitstabilität des Systems?)
- Reversibilität des Prozesses (Läßt sich Information reversibel löschen?)

Die zum Verständnis der folgenden Abschnitte notwendigen experimentellen und theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 9 zusammengestellt.

Aufgrund des starken Donor/Akzeptor-Systems der Azo-Gruppe zeigt das Seitengruppenpolymer DR1P eine für Azo-Materialien relativ schnelle Kinetik im Belichtungsexperiment. Abbildung 5.2 zeigt eine typische Charakteristik für das Hologrammwachstum eines optisch erzeugten Gitters in DR1P:

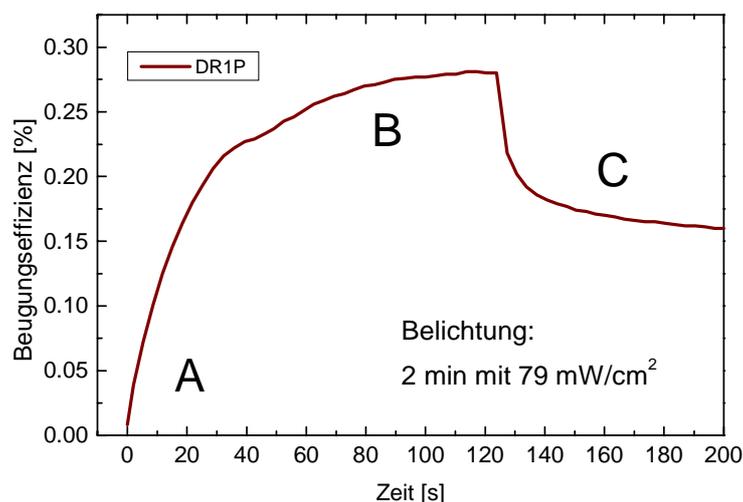


Abbildung 5.2: Einschreibcharakteristik des amorphen Polymers DR1P im Gitterexperiment

Qualitativ läßt sich der Kurvenverlauf, der generell für die Photoorientierungskinetik azobenzolhaltiger Systeme typisch ist, in drei Abschnitte unterteilen:

- Der steile Anstieg zu Beginn der Belichtung ist im wesentlichen von der Kinetik der photochemischen trans-cis-Isomerisierung geprägt. Das System strebt der Einstellung des photostationären Gleichgewichts entgegen.
- Der sehr viel flacher verlaufende zweite Bereich spiegelt den langsameren Prozeß der Chromophor-Orientierung durch Rotationsdiffusion wider.
- Schließlich beobachtet man nach Abschalten des Belichtungsstrahls ein teilweises Rückrelaxieren des optischen Signals. Dies ist zum einen auf die thermische Rückreaktion der reversibel verlaufenden trans-cis-Isomerisierung zurückzuführen; zum anderen kann aber auch die photoinduzierte Ordnung im Glaszustand durch thermische Reorientierungsprozesse allmählich zur isotropen Ausgangskonfiguration zurückrelaxieren.

Im Hinblick auf die Zielsetzungen der Arbeit ist vor allem die Frage nach der Rückrelaxation und damit nach der Langzeitstabilität der eingeschriebenen Informationen wichtig.

Abbildung 5.3 zeigt die Relaxationskurve nach Einschreiben eines holographischen Beugungsgitters in den ersten 45 min nach Abschalten der Belichtung:

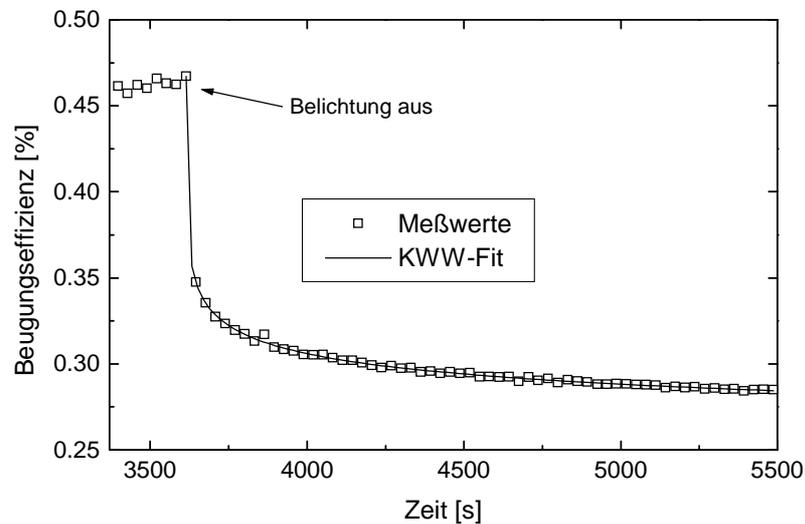


Abbildung 5.3: Relaxation von DRIP im Gitterexperiment nach Abschalten der Belichtung

Der Anfangsbereich läßt sich gut durch eine Kohlrausch-Williams-Watt-(KWW-)Funktion beschreiben (vgl. Kapitel 7.2) und die Anpassung liefert eine mittlere Relaxationszeit von  $\tau_{\text{kww}} \approx 500$  s mit einem Zeitverteilungs-Parameter  $\beta = 0.11$ . Der KWW-Parameter  $\beta$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und beschreibt die Breite der Relaxationszeitverteilung, wobei  $\beta = 1$  dem Grenzfall eines monoexponentiellen Verlaufs mit genau einer definierten Relaxationszeit entspricht. Der gefundene Wert von  $\beta = 0.11$  weist auf eine Überlagerung mehrerer Beiträge zur Gesamtre Relaxation hin. Insbesondere sind hier die Beiträge der thermischen Rückisomerisierung, Konformationsänderungen der Polymermatrix und schließlich die eigentliche Chromophor-Reorientierung zu nennen. Hinzu kommt, daß diesen Prozessen aufgrund der Inhomogenität der Polymermatrix lokal unterschiedliche Anteile an freiem Volumens zur Verfügung stehen.

Die daraus resultierende breite Verteilung von Relaxationszeiten ist typisch für das Relaxationsverhalten derartiger Azo-Seitengruppenpolymere, wie auch andere Arbeiten bestätigen [55, 45].

Im wesentlichen wird die Relaxation in den ersten Sekunden nach Belichtungsstop auf die thermische Rückisomerisierung von cis nach trans zurückgeführt. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses richtet sich nach der in Kapitel 4 genannten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{c-t,therm}}$ . Diese ist für das Dispersrot-Chromophor in Lösung mit  $k_{\text{c-t,therm}} = 1.2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $\tau = 0.8 \text{ s}$  angegeben, während die Rückisomerisierung in einer Polymermatrix innerhalb der ersten 10 s weitestgehend abgeschlossen sein sollte [45].

Der auf längeren Zeitskalen beobachtbare Rückgang der Beugungseffizienz ist demnach nicht mehr auf die Isomerisierung zurückzuführen, sondern wird im wesentlichen durch die Reorientierung der Chromophor-Gruppen aus der optisch erzwungenen Vorzugsorientierung in die entropisch günstigere isotrope Gleichverteilung bestimmt. Die Kinetik dieser langsamen

Relaxation entscheidet über die Langzeitstabilität optisch eingeschriebener Information. Die Stabilität der Chromophor-Ordnung ist dabei entscheidend abhängig von den strukturellen Bedingungen innerhalb der Polymermatrix, aber auch von den Chromophor-Eigenschaften selbst. Die Stabilität der Chromophor-Orientierung in azobenzolhaltigen Polymeren kann je nach System um Größenordnungen variieren. Während man in vielen amorphen und flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren eine über Jahre nahezu unveränderte Orientierungsverteilung beobachtet, kann man in Guest/Host-Systemen eine vollständige Rückrelaxation in den isotropen Ausgangszustand oft schon nach einigen Minuten oder Stunden finden [45,57].

Für das Modellsystem DR1P wurde die Relaxation bei Raumtemperatur eines optisch eingeschriebenen Gitters über mehrere Stunden verfolgt, und die Meßwerte wurden durch eine Biexponential-Funktion angepaßt. Dabei zeigte sich, daß sich der langsamere Beitrag auf einer Zeitskala von mehreren Tagen abspielt.

Es ist zu erwarten, daß die Stabilität der Chromophor-Ordnung bei Temperaturanstieg abnehmen wird und daher eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur beobachtet werden sollte. Diesem Aspekt der Temperaturabhängigkeit ist ein eigenes Kapitel (Kapitel 7) gewidmet.

Neben der thermischen Rückrelaxation kann die Chromophor-Ordnung auch optisch gelöscht werden, indem die Probe mit zirkular- oder unpolarisiertem Licht bestrahlt wird. Zu diesem Zweck wurde ein optisch induziertes Beugungsgitter von DR1P mit einem zirkular polarisiertem Ar<sup>+</sup>-Laserstrahl der Wellenlänge 488 nm bestrahlt. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der entsprechenden Schreib/Lösch-Messung:

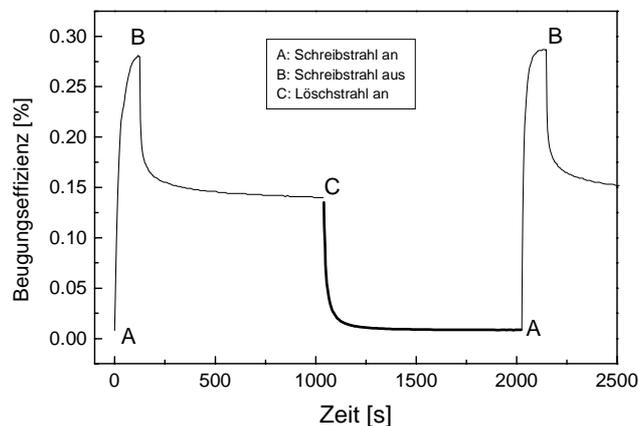


Abbildung 5.4: Optisches Schreiben und Löschen eines holographischen Gitters in DR1P

Wie aus der Auftragung hervor geht, läßt sich das Gitter vollständig auf optischem Wege löschen und anschließend kann die gleiche Probenstelle wieder neu beschrieben werden.

### 5.3 Vernetzbare Azomelaminharze

Die vernetzbaren Azomelaminharze dienen im wesentlichen als Modellsysteme für die Untersuchung des Einflusses teilkristalliner Ordnung auf die photoinduzierten Orientierungsprozesse. Da sich der Kristallinitätsgrad bei diesen Materialien recht gut durch einfaches Tempern verringern läßt, erweisen sie sich als brauchbare Modellsysteme, um den Übergang der teilkristallinen in die amorphe Struktur in Hinblick auf die Photokinetik zu untersuchen.

Sowohl in AMH1 als auch in AMH2 läßt sich durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht eine stabile Photoorientierung induzieren. Dies gilt sowohl für die unvernetzten teilkristallinen Monomere als auch für die vernetzten amorphen Materialien (Abbildung 5.5). Es fällt auf, daß die Materialien im vernetzten und damit amorphen Zustand tendenziell eine schnellere Kinetik aufweisen. Die Kinetik der Photoorientierung wurde daher anhand von Doppelbrechungsmessungen genauer ausgewertet.

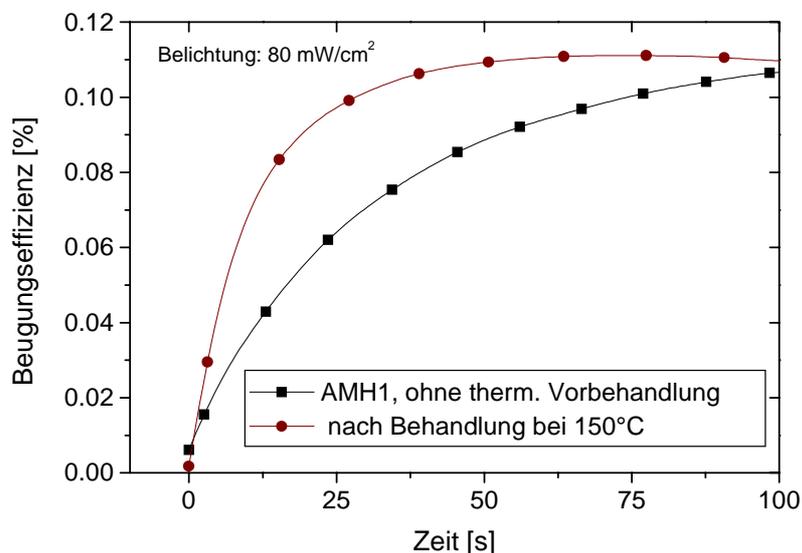


Abbildung 5.5: Hologrammwachstumskurven für AMH1 im teilkristallinen und amorphen Zustand

Für die folgenden Experimente wurden durch spin-coating erhaltene Filme der unvernetzten Substanzen verwendet. Durch thermische Behandlung (jeweils 30 min bei den unten angegebenen Temperaturen) und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur konnten die gleichen Proben mit verminderter Teilkristallinität bzw. im amorphen Zustand gemessen werden.

Abbildung 5.6 zeigt den Anstieg der photoinduzierten Doppelbrechung am Beispiel von AMH2 für drei unterschiedliche Kristallinitätsgrade:

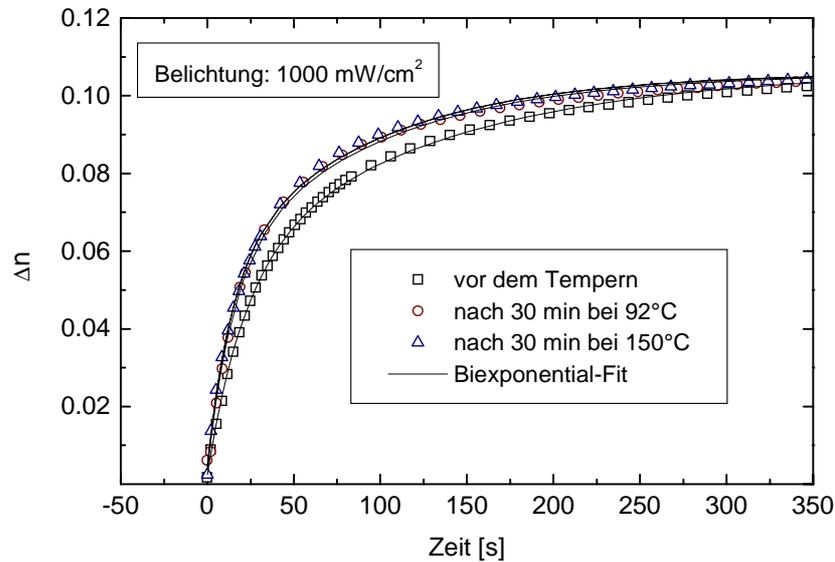


Abbildung 5.6: Photokinetik von AMH2 in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung

Der Kurvenverlauf für die AMH-Proben im Doppelbrechungsexperiment läßt sich gut durch eine Biexponential-Funktion (5.3) oder aber auch durch eine KWW-Funktion (5.4) beschreiben, der sich rein qualitativ folgendermaßen deuten läßt. Die Geschwindigkeit des Belichtungsprozesses wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt, die sich durch getrennte Exponentialterme beschreiben lassen: die relativ schnell ablaufende photochemische trans-cis-Isomerisierung ( $\tau_1$ ) und die sehr viel langsamere Rotationsdiffusion der Chromophor-Gruppen ( $\tau_2$ ).

$$\Delta n = A_0 + A \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \left( e^{-\frac{t}{\tau_1}} + e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \right) \quad (5.3)$$

$$\Delta n = A_0 + A \cdot \left( 1 - e^{-\left( \frac{t}{\tau_{kww}} \right)^\beta} \right) \quad (5.4)$$

Während die Anpassung durch eine Biexponential-Funktion also zwei diskrete Anstiegszeiten liefert, erhält man durch die KWW-Anpassung eine mittlere Anstiegszeit  $\tau_{kww}$ .

Um im vorliegenden Fall ein Maß für die aus den einzelnen Beiträgen resultierende Gesamtgeschwindigkeit des Belichtungsprozesses zu erhalten, bietet sich die Kohlrausch-Williams-Watt-Funktion für die Anpassung an.

Tabelle 5.1 gibt eine Zusammenstellung der Fit-Parameter für den Vergleich der teilkristallinen (thermisch unbehandelten) mit den amorphen Materialien:

Fit-Parameter	AMH1		AMH2	
	ungetempert	getempert	ungetempert	getempert
KWW				
$\tau$ [s]	<b>3.7</b>	<b>2.3</b>	<b>52.4</b>	<b>37.1</b>
$\beta$	0.55	0.55	0.68	0.64
A (= $\Delta n_{\max}$ )	0.033	0.033	0.11	0.11
Biexponentiell				
$\tau_1$ [s]	<b>1.5</b>	<b>0.8</b>	<b>21.8</b>	<b>14.2</b>
$\tau_2$ [s]	8.8	6.2	126.6	90.5
A (= $\Delta n_{\max}$ )	0.032	0.033	0.10	0.10

Tabelle 5.1 : Fit-Ergebnisse für AMH1 (Belichtung 800 mW/cm<sup>2</sup>)  
und AMH2 (Belichtung 1000 mW/cm<sup>2</sup>)

Aus Abbildung 5.6 und den gefitteten  $\tau$ -Werten ist ersichtlich, daß ein wenn auch geringer Einfluß der Teilkristallinität auf die Photokinetik besteht. Die Auftragung der Anstiegszeit  $\tau_{\text{kww}}$  gegen den Kristallinitätsgrad (Abbildung 5.7) zeigt, daß die Anstiegszeiten tendenziell mit Verringerung des Kristallinitätsgrads abnehmen.

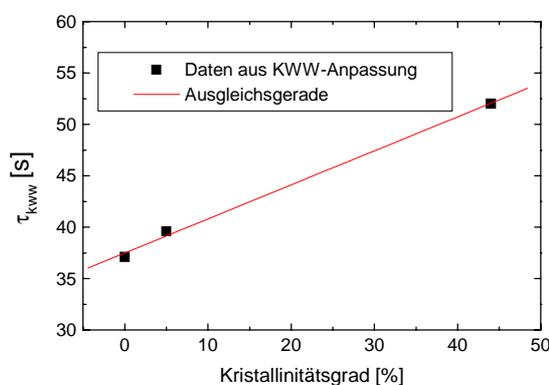


Abbildung 5.7:  $\Delta n$ -Anstiegszeiten in Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad für AMH2

Dieses Ergebnis deckt sich gut mit früheren Arbeiten, bei denen die Geschwindigkeit der photochemischen trans-cis-Isomerisierung und der thermischen Rückrelaxation durch Messungen mit der Kelvin-Sonde am unvernetzten und vernetzten AMH1 untersucht wurden [26]. Die Messungen zeigen unter den in [26] angegebenen Bedingungen den gleichen Trend bezüglich der Kinetik, jedoch sind die Unterschiede in den dort gefundenen Isomerisierungszeiten sehr viel stärker ausgeprägt, als dies bei den Fitergebnissen der Belichtungsexperimente der Fall ist. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Messungen mit der Kelvin-Sonde lediglich die Kinetik der Isomerisierungsreaktion widerspiegeln.

Das Vorhandensein kristalliner Bereiche in einer teilkristallinen Matrix bedingt in der Regel im Durchschnitt eine höhere Packungsdichte gegenüber der amorphen Struktur und damit eine Verringerung des freien Volumens. Außerdem ist anzunehmen, daß in den kristallinen Bereichen stärkere Assoziationskräfte vorhanden sind, so daß der Isomerisierungsprozeß gegenüber dem Ablauf in der rein amorphen Struktur in seiner Geschwindigkeit gehemmt wird.

Die morphologischen Unterschiede von amorphen und teilkristallinen Proben wirken sich auch auf die Geschwindigkeit der Rückrelaxation aus: Abbildung 5.8 zeigt den Vergleich der Relaxationskurven für die ersten 5 min nach Abschalten des Schreibstrahls:

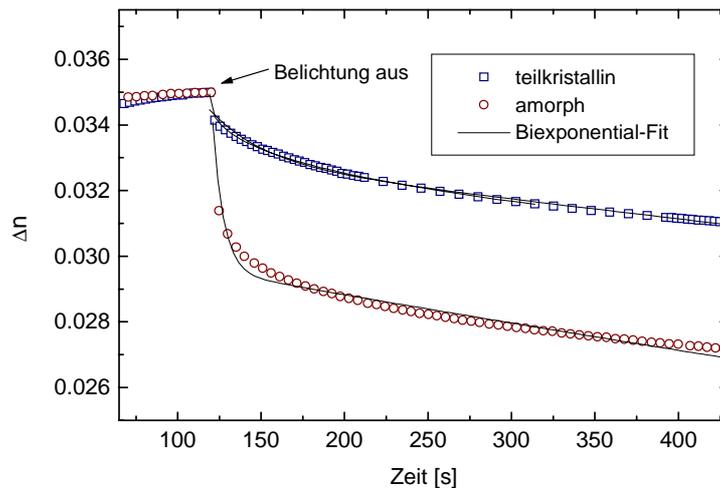


Abbildung 5.8: Relaxation einer teilkristallinen und amorphen Probe von AMH1 im Gitterexperiment

Die veränderte Matrix-Struktur spiegelt sich auch in der Relaxationskinetik wider: In der rein amorphen Umgebungsstruktur relaxieren die Chromophore wesentlich schneller aus der Vorzugsorientierung zurück als in der teilkristallinen Umgebung, wie die Ergebnisse der Anpassung mittels Biexponential-Fit zeigen:

AMH1	teilkristallin	amorph
$\tau_1$	<b>33 s</b>	<b>7 s</b>
$\tau_2$	<b>4874 s</b>	<b>3068 s</b>

Tabelle 5.2: Abklingzeiten für die Relaxation der photoinduzierten Doppelbrechung in AMH1

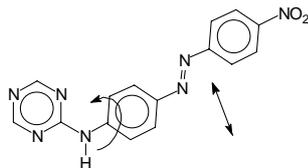
Neben diesen strukturellen Aspekten lieferten die Anpassungen aber noch weitere wichtige Ergebnisse:

Vergleicht man die Anstiegszeiten von AMH1 und AMH2 miteinander, so fällt auf, daß AMH2 wesentlich langsamer seine optische Sättigung erreicht als AMH1 ( $\tau_{\text{AMH2}} \approx 50$  s,  $\tau_{\text{AMH1}} \approx 3$  s), obwohl letzteres sogar mit einer etwas geringeren Bestrahlungsstärke belichtet wurde. Der wesentliche Unterschied beider Materialien liegt in der chemischen Anbindung der Azo-Gruppen.

Auf die unterschiedlich starken Donor-Eigenschaften der Piperazino- und Amino-Verbrückung und der daraus resultierenden Unterschiede in der Isomerisierungskinetik wurde bereits in Kapitel 4 hingewiesen.

Darüber hinaus bedingt die gegenüber der sekundären Amino-Gruppe relativ unflexible Ringstruktur der Piperazino-Gruppe jedoch, daß eine Orientierungsänderung der Chromophor-Gruppe über einen größeren Winkelbereich nur unter Einbeziehung der verbrückenden Ringstruktur vollzogen werden kann.

AMH1 mit flexibler Amino-Verbrückung



AMH2 mit unflexibler Piperazino-Verbrückung

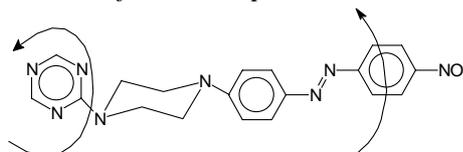


Abbildung 5.9: Einfluß der Verbrückungsgruppe auf die Chromophor-Relaxation

Dies sollte den Orientierungsprozeß verlangsamen und damit zu größeren Anstiegszeiten im Belichtungsexperiment führen.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit Untersuchungen an piperazino- und amino-verbrückten Azo-Seitengruppenpolymeren, wobei für das piperazino-verbrückte Material ebenfalls eine deutlich langsamere Kinetik gefunden wurde [57].

## 5.4 Smektische Trisazomelamine

Für eine Analyse des in Kapitel 7 diskutierten Gain-Effektes der smektischen TAM-Systeme ist es unumgänglich, die Photokinetik dieser Materialien zunächst bei Raumtemperatur genau zu charakterisieren. Insbesondere sollen dabei Aussagen über das Reorientierungsverhalten der Chromophore und den cis-Anteil im photostationären Gleichgewicht gewonnen werden.

Die TAM-Modellsysteme zeichnen sich durch eine relativ langsame Photokinetik aus. Belichtungsmessungen in Lösung zeigen, daß die unter Bestrahlung erreichte cis-Konzentration auch in Lösung nur sehr langsam thermisch wieder abgebaut wird.

Die langsame thermische Rückisomerisierung hat zur Folge, daß im photostationären Gleichgewicht ein relativ hoher Anteil an cis-Isomeren vorliegt. Die cis-Isomere liefern aber auch einen Beitrag zur Brechungsindexänderung während der Bestrahlung und damit zu der gemessenen Doppelbrechung bzw. Beugungseffizienz, was bei der Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen ist.

Bei Absorptionsmessungen an Filmproben unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht ist neben den Änderungen der trans- und cis-Konzentrationen außerdem auch die Änderung der Orientierungsverteilung zu berücksichtigen (Abbildung 5.10).

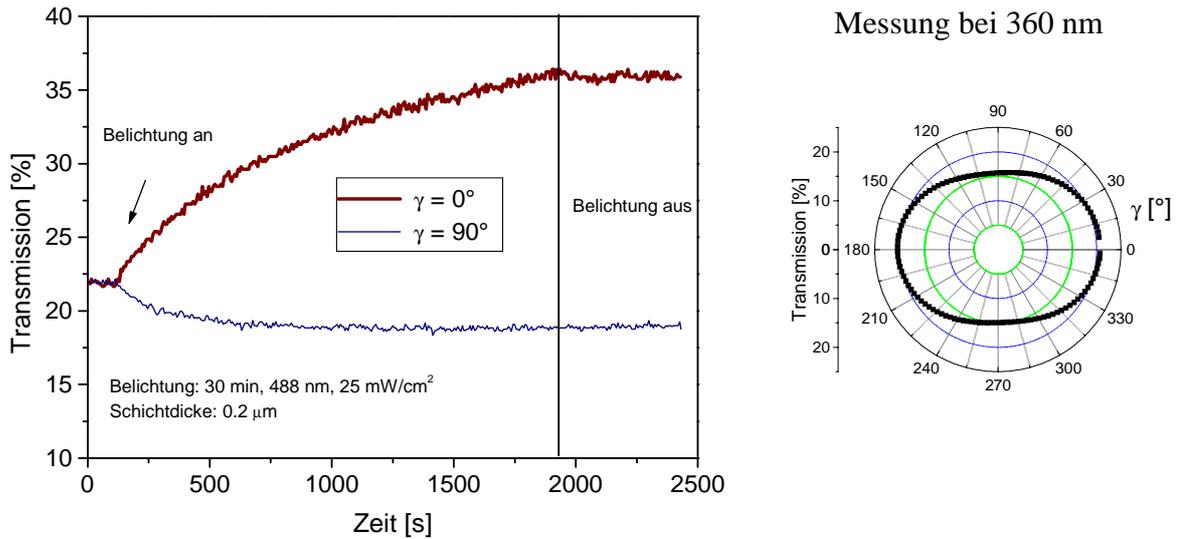


Abbildung 5.10: Photoinduzierter Dichroismus in TAM2, links: Zeitlicher Verlauf, rechts: Polarplot

Die Zunahme der Transmission unter Belichtung in Y-Richtung ( $\gamma = 0^\circ$ , parallel zur Belichtungspolarisation) und die gleichzeitige Abnahme in X-Richtung ( $\gamma = 90^\circ$ , senkrecht zur Belichtungspolarisation) erklärt sich aus der Rotationsdiffusion der Azo-Gruppen: In Folge des Photoselektionsprozesses drehen sich die Chromophor-Gruppen aus der Polarisationsebene des Anregungslichtes heraus und führen somit zu einer Absorptionserhöhung in der Ebene senkrecht dazu. Aus dem Verhältnis der in paralleler und senkrechter Anordnung gemessenen Extinktionen lassen sich der Dichroismus  $D = E_{\text{par}}/E_{\text{snk}}$  und der Ordnungsparameter  $S$  für den photoinduzierten Ordnungszustand berechnen (Gl. 9.10). Für die oben gezeigte Messung an TAM2 läßt sich damit ein Ordnungsparameter von  $S = -0.15$  berechnen. In diesem Experiment war die optische Sättigung noch nicht ganz erreicht. Maximal wurden für die TAM-Systeme Ordnungsparameter von  $-0.2$  gefunden..

Genaueren Einblick in die Photochemie der TAM-Systeme erhält man, wenn man die Transmissionmessungen unter Bestrahlung bei verschiedenen Meßwellenlängen miteinander vergleicht (Abbildung 5.11).

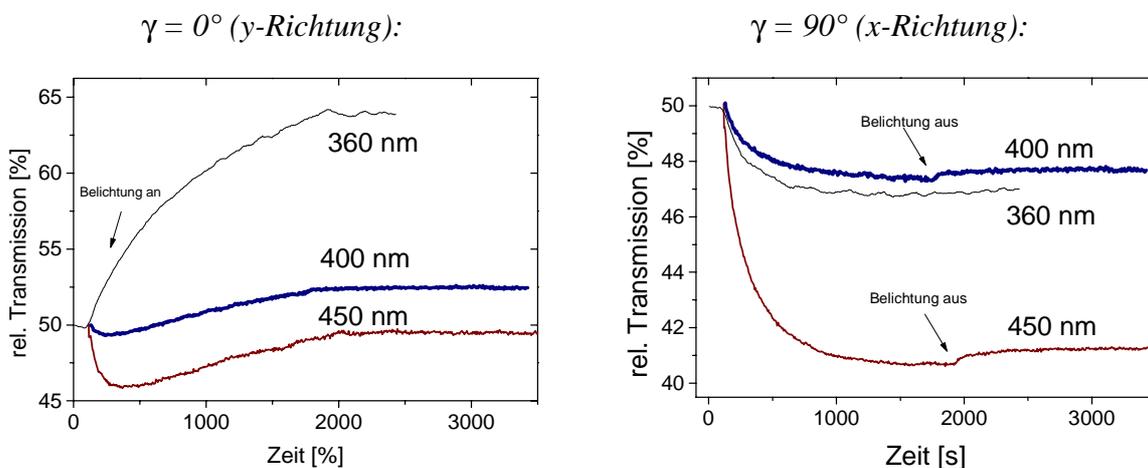


Abbildung 5.11: Zeitliche Transmissionsänderung bei verschiedenen Meßwellenlängen während der Belichtung von TAM2

Wird die Änderung der Absorptionsbande bei 450 nm untersucht, so findet man, daß unter Bestrahlung zunächst die Absorption in Y-Richtung nach etwa 300 s ein Maximum durchläuft und erst danach wieder abfällt. Hierzu muß beachtet werden, daß die  $n-\pi^*$ -Bande sich kaum beim Übergang von trans nach cis verschiebt, jedoch für das cis-Isomer einen höheren Extinktionskoeffizienten aufweist. Damit zeigt die Messung bei 450 nm neben dem zeitlichen Verlauf der Rotationsdiffusion auch die Bildung der cis-Isomere an:

Zu Beginn der Belichtung steigt zunächst die cis-Konzentration an. Wenn eine thermische Rückrelaxation stattfindet, dann werden mit zunehmender Orientierung in die Ebene senkrecht zur Belichtungspolarisation immer mehr photochemisch nicht mehr ansprechbare Chromophor-Gruppen in die trans-Form relaxieren, wodurch das Gleichgewicht auf die trans-Seite verschoben wird. Die cis-Konzentration wird demnach ein Maximum durchlaufen, wobei die Größe von  $k_{c-t,therm}$  den Rückgang der cis-Konzentration steuert. Dies ist auch durch Monte-Carlo-Simulationen zur Photokinetik und Photoorientierung von Azofarbstoffen bestätigt worden [54].

In senkrechter Meßanordnung ( $\gamma = 90^\circ$ ) ist die relative Absorptionzunahme für 450 nm sehr viel größer als für die Absorption bei 360 nm. Dies kann damit erklärt werden, daß über die photoinduzierten Isomerisierungszyklen und der damit verbundenen Rotationsdiffusion auch eine beträchtliche Menge an cis-Isomeren senkrecht zur Belichtungspolarisation orientiert wird, die dort infolge der langsamen thermischen Rückisomerisierung nur sehr allmählich wieder zur trans-Form relaxieren. Die stärker ausgeprägte  $n-\pi^*$ -Bande der cis-Isomere trägt somit auch in der Ebene senkrecht zur Belichtungspolarisation zur Absorption bei.

Die wichtige Konsequenz aus diesen Beobachtungen ist, daß offensichtlich unter Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht im Falle der TAM-Materialien eine beachtliche Reorientierung auch von cis-Isomeren stattfindet.

### **Photoinduzierte Doppelbrechung und Gitterexperiment**

Daß die Bildung relativ langzeitstabiler cis-Isomere auch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Charakteristik der photoinduzierten Doppelbrechung besitzt, belegt der folgende Vergleich:

Abbildung 5.12 zeigt den Aufbau der photoinduzierten Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Bestrahlung für den Fall einer relativ kurzen Belichtungszeit von 6 bzw. 14 min (mit einer Bestrahlungsstärke von 2000 bzw. 1000 mW/cm<sup>2</sup>) und für eine lange Belichtungszeit von 12 h (mit kleiner Bestrahlungsstärke). Wenn man photochemische Zersetzung des Materials ausschließt und thermische Effekte durch den Belichtungsstrahl vernachlässigt (was für die Azo-Verbindungen im Bereich bis 2000 mW/cm<sup>2</sup> legitim ist), dann sollte der Kurvenverlauf und damit die Kinetik der Photoprozesse unabhängig von der Bestrahlungsstärke sein.

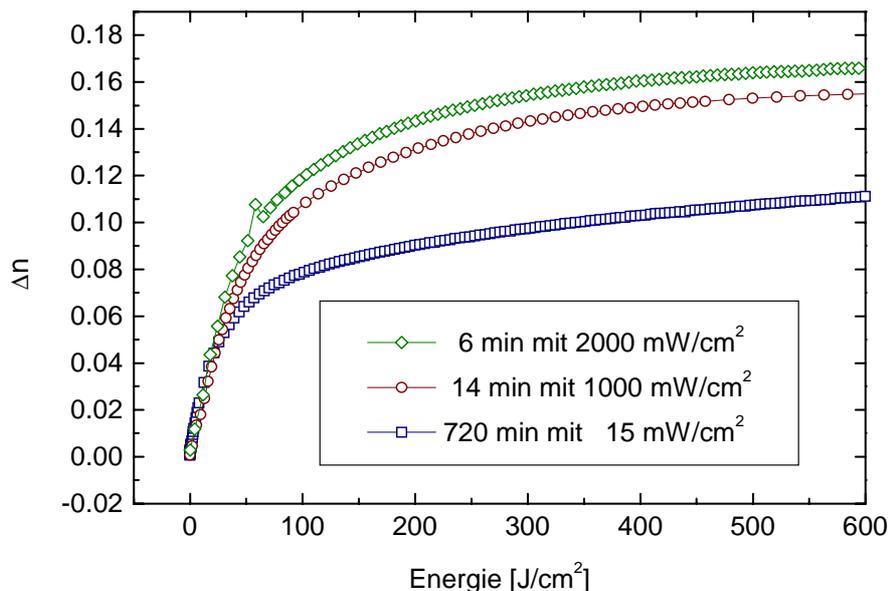


Abbildung 5.12: Photoinduzierte Doppelbrechung von TAM2 für kurze und lange Belichtungszeiten

Wie aus der Auftragung ersichtlich ist, sind die Kurven nur im Anfangsbereich deckungsgleich, für kurze Belichtungszeiten wird schließlich jedoch eine deutlich höhere Sättigungsdoppelbrechung erhalten. Diese Beobachtung läßt sich damit erklären, daß bei der Bestrahlung mit kurzen Belichtungszeiten und hohen Intensitäten ein relativ hoher Anteil an cis-Isomeren zur gemessenen Doppelbrechung beiträgt: Die gebildete cis-Konzentration wird innerhalb der kurzen Belichtungszeit nur wenig durch die sehr langsame thermische Rückisomerisierung abgebaut. Im Gegensatz dazu bleibt dem System bei der Belichtungszeit von 12 h wesentlich mehr Zeit für die thermische Rückisomerisierung und im Mittel werden weniger cis-Moleküle zur photoinduzierten Doppelbrechung beitragen.

Die erreichbaren photoinduzierten Doppelbrechungen liegen mit Werten zwischen 0.10 und 0.17 relativ hoch und der Vergleich der Substanzen TAM1 und TAM2 zeigt, daß beide Materialien sich in der Photokinetik und den Sättigungswerten nicht wesentlich unterscheiden. Im folgenden sollen daher die wesentlichen Ergebnisse der optischen Messungen exemplarisch an TAM2 vorgestellt werden und nur dort, wo ein Vergleich der Materialien bezüglich ihrer thermodynamischen Eigenschaften angebracht ist, werden die Eigenschaften der beiden Systeme miteinander verglichen.

Die in TAM1 oder TAM2 induzierte Photoorientierung ist nach Abschaltung der Belichtung sehr stabil. Ein in den ersten Stunden erkennbares Relaxationsverhalten wird nur nach Bestrahlung mit kurzen Belichtungszeiten und geringen Bestrahlungsintensitäten gefunden (Abbildung 5.13).

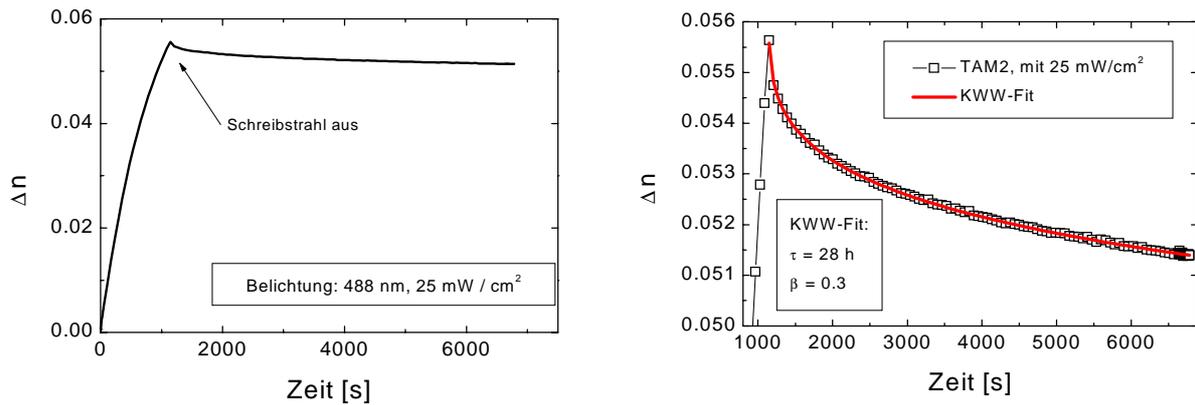


Abbildung 5.13: Relaxationsverhalten von TAM2 nach Abschalten der Belichtung und KWW-Anpassung der Relaxationskurve

Die Abklingkurve der Relaxation läßt sich hier nicht monoexponentiell, sondern nur biexponentiell oder durch eine KWW-Funktion anpassen. Die Anpassung liefert im letzten Fall eine sehr breite Relaxationszeitverteilung mit  $\beta = 0.3$  und eine Relaxationszeit von  $\tau \approx 30$  h, was in der Größenordnung der in Lösung gefundenen Relaxationszeit liegt. Auch hier wird die langsame thermische cis-trans-Isomerisierung einen wesentlichen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Relaxation haben. Nach längeren Bestrahlungszeiten wird gar keine nennenswerte Rückrelaxation mehr beobachtet. Die daraus resultierende hohe Langzeitstabilität läßt sich nicht allein aus der Steifigkeit der Matrix erklären, sondern ist auf intermolekulare Wechselwirkungen der flüssigkristallinen Chromophore zurückzuführen [58]. Dies wird auch durch Modellrechnungen belegt, welche die Chromophor-Orientierung und ihre Langzeitstabilität auf Basis der Mean-Field-Theorie flüssigkristalliner Systeme beschreiben und demzufolge die hohe Stabilität mit dem Einfluß des flüssigkristallinen Potentials begründen [59]. Tatsächlich beobachtet man bei den TAM- und auch bei den PAT-Systemen nach Einwirkung höherer Bestrahlungen beim Abschalten der Belichtung sogar einen leichten Anstieg im optischen Signal ( $\Delta n$  oder  $\eta$ ), der mit dem Auftreten kooperativer Wechselwirkungseffekte zwischen den mesogenen Chromophoren erklärt werden kann (siehe auch Abbildung 7.15). Hierauf soll aber erst in Kapitel 7 im Detail eingegangen werden.

Die beschriebene Photokinetik der TAM-Systeme ermöglicht es, in den amorph präparierten Filmen der Materialien sehr stabile holographische Beugungsgitter zu erzeugen (Abbildung 5.14) und damit optische Information einzuschreiben.

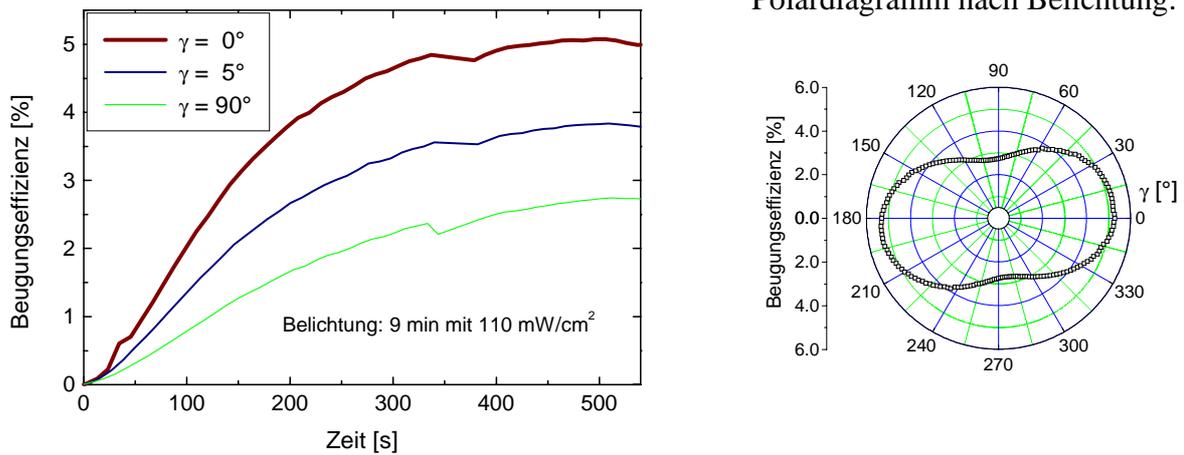


Abbildung 5.14: Hologrammwachstumskurve von TAM2 für verschiedene Polarisationswinkel  $\gamma$

Wie aufgrund der Ergebnisse aus den zeitabhängigen UV/Vis-Untersuchungen zu erwarten war, sorgt das Zusammenspiel von photochemischer Isomerisierung und Photo Selektion für den Aufbau eines Brechungsindexgitters, bei dem die Effizienz in paralleler Anordnung von Lesestrahlpolarisation maximal ist. Eine genauere Analyse der optischen Anisotropie des eingeschriebenen Gitters zeigt, daß die maximale Effizienz nicht exakt in der parallelen Anordnung ( $0^\circ$ -Position) gefunden wird, sondern bei einem Polarisationswinkel von  $8^\circ$ . Diese Verkippung der Gitteranisotropie kann mit der Bildung von Oberflächengittern in Zusammenhang gebracht werden. Hierauf soll aber erst im nächsten Kapitel genauer eingegangen werden.

Mit Hilfe der aus den Besselfunktionen hergeleiteten Näherungsformel für dünne Gitter (siehe Kapitel 9.2.3), läßt sich die im holographischen Gitterexperiment erreichte Doppelbrechung mit  $\Delta n = 2n_{1,x} + 2n_{1,y}$  berechnen, wobei zur Berechnung von  $2n_{1,y}$  und  $2n_{1,x}$  jeweils die aus den winkelabhängigen Messungen erhaltenen Maximal- bzw. Minimaleffizienzen einzusetzen sind. Für die oben gezeigte Meßkurve erhält man damit:

TAM2, $d = 1.2 \mu\text{m}$		
Richtung	Effizienz	$2n_1$
X	2.7 %	0.056
Y	5.3 %	0.080
$\Delta n = 0.14$		

Tabelle 5.3: Berechnung von  $\Delta n$  aus den Beugungseffizienzen  $\eta_y$  und  $\eta_x$  am Beispiel von TAM2

Die berechnete Doppelbrechung von  $\Delta n = 0.14$  stimmt gut mit den unter vergleichbaren Belichtungsbedingungen aus den Doppelbrechungsexperimenten erhaltenen Werten überein, die üblicherweise für TAM2 zwischen 0.12 und 0.16 liegen (Ungenauigkeiten von ca. 30 % sind hauptsächlich in Schichtdickenschwankungen aufgrund von Filmunebenheiten begründet).

### Analyse der Orientierungsverteilung mit Hilfe von Orientierungsfaktoren

Berücksichtigt man die sehr langsame thermische cis-trans-Rückisomerisierung der Trisazomelamine, so muß angenommen werden, daß die optisch induzierbare Doppelbrechung nicht allein auf die anisotrope Orientierungsverteilung der trans-Isomere zurückzuführen ist, sondern auch ein erheblicher Anteil an cis-Isomeren zur Brechungsindexänderung beitragen wird. Um das Ausmaß der Chromophor-Orientierung und den Einfluß der cis-Isomere an den beobachteten Brechungsindexänderungen abschätzen zu können, soll das Konzept der Orientierungsfaktoren herangezogen werden [6,41,54]:

Es sei ein rotationssymmetrisches Chromophor-Molekül mit einem Übergangsdipolmoment  $M_a$  entlang der Molekülhauptachse  $a$  angenommen. Dann läßt sich die Orientierungsverteilung eines Ensembles dieser Moleküle über drei voneinander abhängige Orientierungsfaktoren  $K_{ai}$  beschreiben, für die gilt:

$$K_{aX} + K_{aY} + K_{aZ} = 1 \quad (5.1)$$

Die Orientierungsfaktoren sind den Extinktionen in X-, Y- und Z-Polarisation direkt proportional (Gl. 5.2) und lassen sich in einfacher Weise in den Saupe-Ordnungsparameter  $S_{ai}$  umrechnen (Gl. 5.3)

$$E_{ai} \propto K_{ai} \cdot M_a^2, \text{ mit } i = X, Y, Z \quad (5.2)$$

$$S_{ai} = \frac{3}{2} K_{ai} - \frac{1}{2} \quad (5.3)$$

Für ein uniaxiales System mit isotroper Anfangsverteilung der Chromophore gilt:

$$K_{aX} = K_{aY} = K_{aZ} = 1/3 \quad (5.4)$$

Für den idealisierten Endzustand des Photoselektionsprozesses bei Belichtung mit Y-polarsiertem Licht erhält man:

$$K_{aY} = 0; K_{aX} = K_{aZ} = 1/2 \quad (5.5)$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes können die experimentell gefundenen relativen Änderungen der Absorption und der Brechungsindexänderung während des Belichtungsprozesses in einfacher Weise auf der Basis des Photoselektionsmodells interpretiert werden. Zu betrachten sind hierbei die zu erwartenden relativen Änderungen von Extinktion und Doppelbrechung für den Übergang des isotropen in das ideal photoorientierte System. Im folgenden seien nur die für die Experimente relevanten Polarisationsrichtungen Y (parallel zur Belichtungspolarisation) und X (senkrecht) betrachtet. Unter Vernachlässigung kooperativer Mesogen-Wechselwirkungen, die zu einer Erhöhung von  $K_{aX}$  über den Wert 0.5 hinaus führen können [54], gilt für die relativen Änderungen der Orientierungsfaktoren:

Koord.	$K_{iso}$	$K_{po}$	$\Delta K_{po-iso}$	$\Delta E_{relativ}$	$\Delta E_X/\Delta E_Y$	E [a.u.]	$E_Y/E_X$
Y (par)	1/3	0	1/3	-1/3	0.5	1-1/3	0.57
X (snk)	1/3	1/2	-1/6	+1/6		1+1/6	

Tabelle 5.4: Orientierungsfaktoren und Extinktionsänderungen nach dem Photoselektionsmodell (Indizierung: iso = isotroper Anfangszustand, po = photoorientierter Endzustand)

Zunächst sollen aus den Absorptionsmessungen bei 360 nm (Abbildung 5.15) die relativen Extinktionsänderungen berechnet und mit dem Modell verglichen werden:

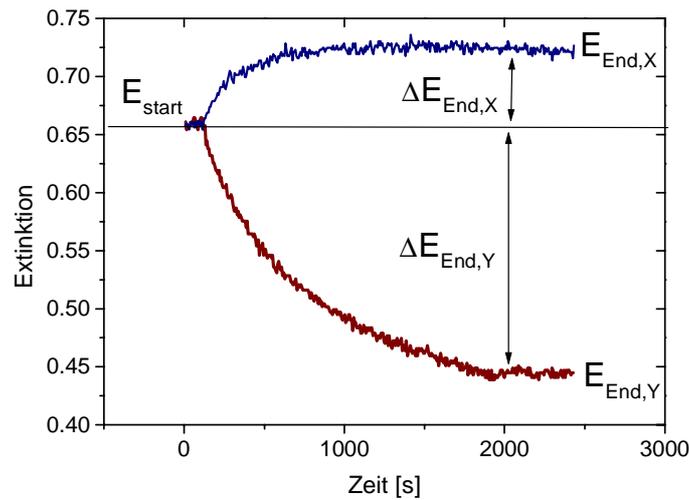


Abbildung 5.15: Photoinduzierter Dichroismus anhand einer Extinktionsmessung

Koord.	$E_{start}$	$E_{end}$	$\Delta E_{end-start}/E_{start}$	$\Delta E_X/\Delta E_Y$	$E_{end,Y}/E_{end,X}$
Y (par)	0.66	0.45	-0.32	0.33	0.62
X (snk)	0.66	0.73	+0.11		

Tabelle 5.5: Experimentell ermittelte Extinktionsänderungen für eine Dichroismusmessung von TAM2

Die Rechnungen belegen qualitativ eine gute Übereinstimmung der Modellvorstellung mit dem Experiment. Die relativen Extinktionsänderungen fallen sowohl in X- als auch in Y-Richtung etwas kleiner aus als die Theorie erwarten läßt. Während jedoch entlang Y lediglich eine Abweichung von 3% gegenüber dem Theoriewert gefunden wird, liegt die Abweichung in der hierzu senkrechten Polarisationsrichtung bei 37%. Die Beobachtung zeigt, daß man im realen System den Beitrag der langlebigen cis-Isomere an der Gesamtabsorption zu berücksichtigen hat.

Aus der Abweichung der Extinktionsänderungen vom theoretischen Grenzwert läßt sich die cis-Konzentration abschätzen, wenn man vereinfachend davon ausgeht, daß die cis-Isomere bei der Meßwellenlänge von 360 nm selbst nicht in nennenswertem Maße zur Absorption beitragen und man ferner annimmt, daß die Photoselektion des Systems am Ende der Messung zu ca. 97% vollzogen ist (aufgrund der um 3% geringeren Extinktionsänderung in Y). Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion proportional zur Konzentration des absorbierenden Stoffes. Aus der Differenz zwischen der gemessenen und der zu erwartenden Extinktionsänderung in X kann daher geschlossen werden, daß nur etwa 65% der ursprünglich

vorhandenen trans-Moleküle zur Absorption in X beitragen. Dies entspricht einem cis-Gehalt von 35%, was recht gut mit dem schon in Kapitel 4.1 vorgestellten Wert von 29% cis-Gehalt im photostationären Gleichgewicht bei Bestrahlung mit 488 nm für Azo-Chromophore gleichen Typs übereinstimmt.

Im Gitterexperiment macht sich der hohe cis-Gehalt auf andere Weise bemerkbar: Die photoinduzierte Doppelbrechung ist näherungsweise proportional zum Ordnungsparameter, der nach Gl. 5.3 für X und Y direkt aus den Orientierungsfaktoren bestimmt werden kann. Demnach sollten die Brechungsindexänderungen  $2n_{1,y}$  (parallel) und  $2n_{1,x}$  (senkrecht) im Endzustand des Photoselektionsprozesses im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die Ordnungsparameter  $S_Y$  und  $S_X$ :

Koord.	K	S	$S_X/S_Y$	$2n_1$	$2n_{1,x}/2n_{1,y}$
Y (par)	0	-0.5	0.5	0.080	0.7
X (snk)	0.5	0.25		0.056	

Tabelle 5.6: Vergleich von Orientierungsfaktoren und Meßdaten aus dem Gitterexperiment von TAM2

Beim Gitterexperiment ist zu berücksichtigen, daß die cis-Isomere ebenfalls zur Gesamtbrechungsindexänderung beitragen und zwar sowohl in Y- als auch in X-Richtung. Dabei wird sowohl die Höhe der cis-Konzentration als auch die Orientierungsverteilung der cis-Isomere Einfluß auf das Verhältnis von  $2n_{1,x}$  und  $2n_{1,y}$  ausüben. Dadurch erklärt sich die Abweichung zwischen dem theoretischen Wert von 0.5 und dem experimentell ermittelten Verhältnis von 0.7.

## 5.5 Nematisch-kolumnare Pentain-Azo-TNF-Trimere

Bei den PAT-Materialien wird die Mesophase aus den diskotischen Gruppen aufgebaut, während die kalamitische Azo-Gruppe nicht unmittelbar in diese Strukturbildung einbezogen ist. Daher sollten sich diese Systeme besonders gut eignen, um die gegenseitige Einflußnahme von Mesophasenordnung und optisch induzierter Chromophorordnung zu untersuchen.

Die besondere chemische Architektur der PAT-Trimere macht es aber erforderlich, sich zunächst über die grundsätzliche Eignung dieser Materialien im optischen Belichtungsexperiment Gedanken zu machen:

Bei den PAT-Systemen ist die  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande der Azo-Gruppe stark überlagert von der Absorption sowohl der TNF-Gruppe als auch der Pentain-Gruppe (siehe Kapitel 4.2). Eine photoinduzierte Transmissionsänderung im Azo-Bandenbereich ist daher stets überlagert von der Absorption dieser beiden Chromophore. Nur wenn diese Gruppen ebenfalls eine Orientierungsänderung erfahren, werden sie zur zeitabhängigen Transmissionsänderung während der Bestrahlung beitragen.

Desweiteren sollte die Photostabilität der Materialien untersucht werden, da insbesondere die Alkyl-Oxim-Gruppe ( $R-O-N=CR_2'$ ) für ihr hohes Reaktionsvermögen bekannt ist [60].

Photoinduzierte optische Anisotropie und Brechungsindexänderungen können auch aufgrund irreversibler photochemischer Zersetzungsprozesse beobachtet werden, was aber nicht erwünscht ist. Daher wird im folgenden zunächst nachgewiesen, daß der Belichtungsprozeß mit sichtbarem Licht (488 nm) unter den genannten experimentellen Bedingungen tatsächlich im wesentlichen auf die reversible Photochemie des Azo-Chromophors zurückzuführen ist und irreversible Zersetzungsprozesse hier keine nennenswerte Rolle spielen.

### 5.5.1 Photostabilität der PAT-Trimere

Während NMR-Untersuchungen keinen Hinweis auf Zersetzungserscheinungen nach längerem Bestrahlen bei 488 nm lieferten, konnten die empfindlicheren optischen Messungen ein genaueres Bild vermitteln:

Ein Vergleich mit der analogen Dimer-Verbindung PT1 ohne photoadressierbare Azo-Einheit zeigt, daß bei Bestrahlung mit UV-Licht (351 nm) irreversibel ein Beugungsgitter mit einer dem Azo-Trimeren ähnlichen Wachstumscharakteristik in die nicht-azo-haltige Struktur eingeschrieben werden kann. Die Gitterbildung beruht hier also nicht auf Photoorientierung, sondern auf einem photochemischen Zersetzungsprozeß. Andererseits findet dieser Prozeß aber unter Belichtung mit sichtbarem Licht von 488 nm nicht in merklichem Umfang statt (Abbildung 5.16).

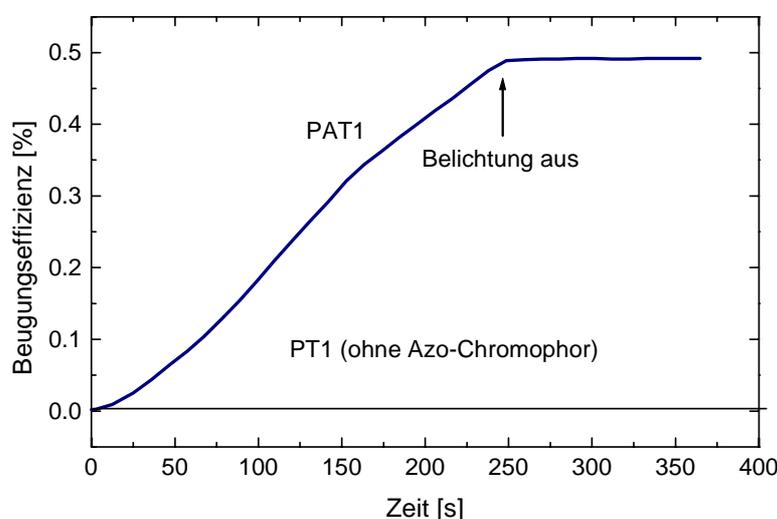


Abbildung 5.16: Hologrammwachstum in PAT1 (mit Azo) und PT1 (ohne Azo) unter gleichen Bedingungen

Bei einer genauen Analyse der optisch induzierten Doppelbrechungsänderungen von PT1 unter 488nm-Bestrahlung konnte ein geringer Abbau-Effekt nachgewiesen werden:

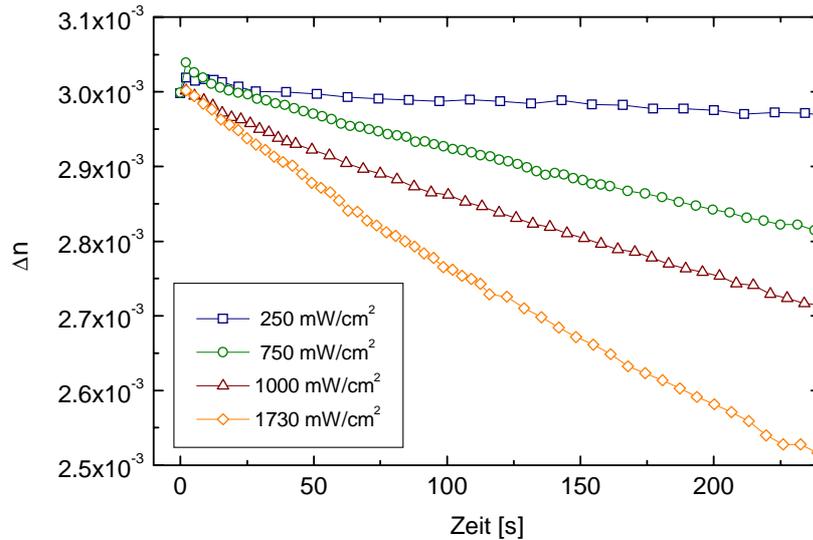


Abbildung 5.17: Störung der LC-Doppelbrechung durch irreversible Photochemie in PT1

PT1 zeigt auch in der aus Lösung präparierten Filmprobe doppelbrechende Eigenschaften. Unter Belichtung bei 488 nm findet man einen geringfügigen linearen Rückgang von  $\Delta n$ , der irreversibel verläuft. Das läßt darauf schließen, daß photoinduzierte Änderungen der chemischen Struktur zu einer Störung der LC-Phasenbildung führen.

Die absoluten Änderungen in  $\Delta n$  sind jedoch sehr gering und in der Regel bei den optischen Experimenten an den PAT-Systemen vernachlässigbar.

### 5.5.2 Kinetik der Belichtungsprozesse

Im folgenden sollen die Besonderheiten der Photochemie der PAT-Systeme herausgearbeitet und charakterisiert werden. Dabei wird insbesondere zu klären sein, ob die CT-Stabilisierung der mesogenen Einheiten einen Einfluß auf die Photokinetik ausübt.

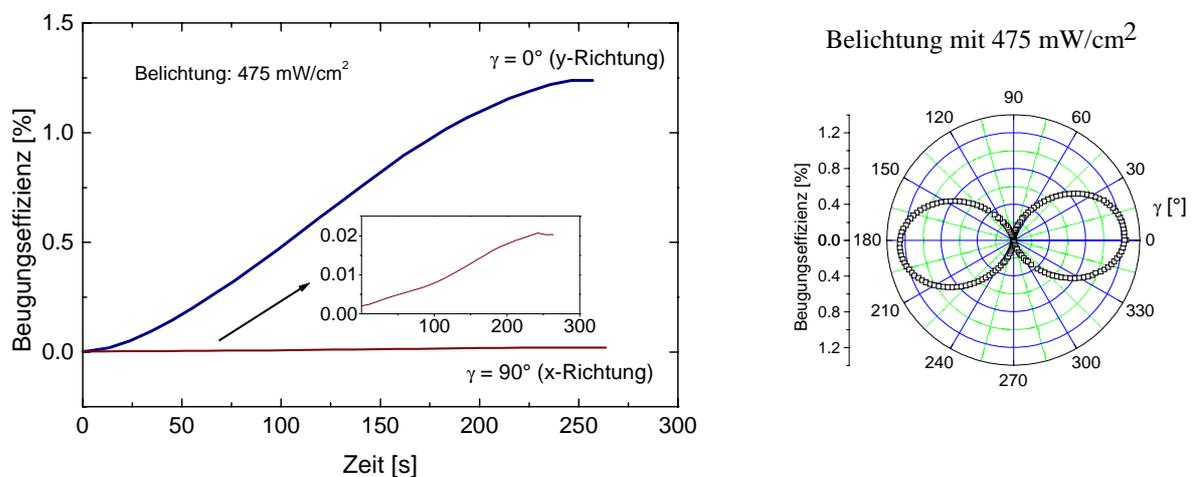


Abbildung 5.18: Holographisches Gitter in PAT1, a) Hologrammwachstumskurve, b) Polardiagramm der Gitteranisotropie

Abbildung 5.18 zeigt eine typische Hologrammwachstumskurve für PAT1 mit der Anisotropie-Charakteristik des eingeschriebenen Gitters. Die Hologrammwachstumskurven der PAT-Materialien zeichnen sich durch zwei Besonderheiten aus:

- Der Gitteraufbau erfolgt nicht spontan nach Einschalten der Schreibstrahlen, sondern baut sich nur allmählich auf.
- Der Gitteraufbau vollzieht sich fast ausschließlich in der Polarisationssebene der Schreibstrahlen. Daraus resultiert eine hohe optische Anisotropie des eingeschriebenen Gitters.

Der monoton steigende Anfangsbereich resultiert aus der relativ langsamen Photokinetik des Systems, worauf noch näher einzugehen ist.

Auffällig ist darüber hinaus die starke Anisotropie des photoinduzierten Beugungsgitters. Während nach dem Photoselektionsmodell ein Verhältnis von  $2n_{1,x} / 2n_{1,y} = 0.5$  zu erwarten ist, findet man für die in Abbildung 5.18 dargestellte Messung einen Wert von  $0.010/0.076 = 0.13$ . Der Brechungsindex senkrecht zur Belichtungspolarisation wird also nur sehr geringfügig durch den Schreibprozeß in der YZ-Ebene beeinflusst, was auf der Basis des Photoselektionsmodells nicht ohne weiteres zu verstehen ist. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten könnten auf folgende Effekte zurückzuführen sein:

- Die lokale CT-stabilisierte Mesogen-Matrix unterdrückt oder hemmt den Orientierungsprozeß der Azo-Chromophore in die XZ-Ebene. Der Anstieg der Effizienz in der Y-Richtung wäre dann im wesentlichen auf die Brechungsindexänderung durch cis-Isomerenbildung und Rotationsdiffusion über nur kleine Winkelbereiche zurückzuführen.
- Die Azo-Reorientierung ist aufgrund der engen chemischen Anknüpfung an eine Mitorientierung anderer formanisotroper Molekülfragmente gekoppelt, die einen gegenläufigen Effekt auf die Brechungsindexänderung besitzen.
- Die Anisotropiecharakteristik wird durch Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst (siehe Kapitel 6).

Zur Klärung dieses Problems sollen weitere Ergebnisse aus optischen Messungen herangezogen werden:

Löscht man ein in PAT1 eingeschriebenes Gitter durch Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht und schreibt anschließend an der gleichen Stelle erneut ein Gitter ein, so beobachtet man eine signifikante Änderung in der Photokinetik:

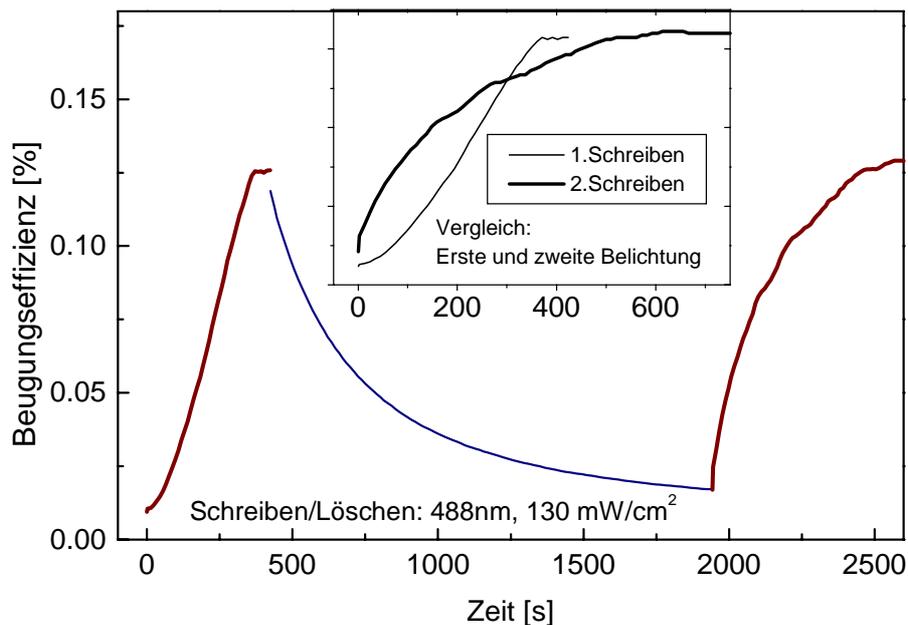


Abbildung 5.19: Optisches Schreiben und Löschen eines Gitters in PAT1

Beim zweiten Belichten folgt der Schreibprozeß einer schnelleren Kinetik. Außerdem hat die Gitteranisotropie nach dem zweiten Einschreiben deutlich abgenommen, d.h. auch in X-Richtung wird nun ein deutlicher Anstieg der Beugungseffizienz gefunden. Offensichtlich besteht beim ersten Belichtungsprozeß zunächst noch eine starke Kopplung der Chromophor-Orientierung an die molekulare Umgebung, die eine deutliche Verlangsamung der Photoorientierung bewirkt. Erst wenn im Laufe vieler Isomerisierungszyklen genügend freies Volumen in der Probe geschaffen wurde, können sich die Azo-Chromophore relativ ungehindert umorientieren.

Einen weiteren Hinweis auf einen deutlichen Einfluß der molekularen Umgebung auf das Reorientierungsverhalten der Azo-Chromophore geben die zeitabhängigen Absorptionsmessungen:

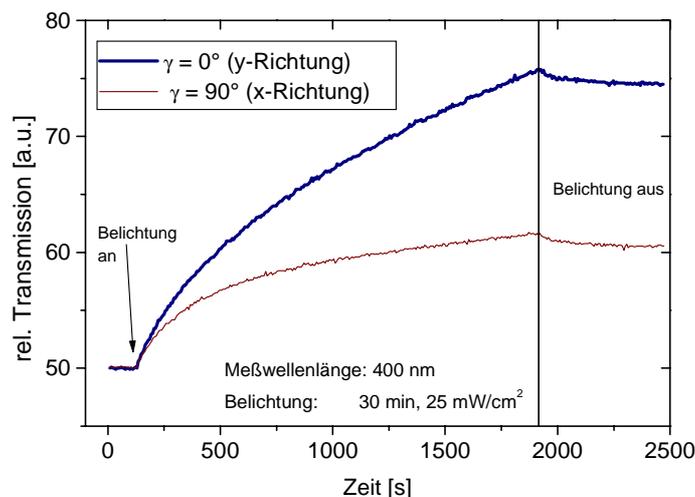


Abbildung 5.20: Dichroismus-Messung an PAT1 bei 400 nm

Während der Belichtungsphase steigt die Transmission sowohl parallel als auch senkrecht zur Belichtungspolarisation an. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die photoadressierbare Gruppe in PAT eine enge strukturelle Ankopplung an die diskotische TNF-Gruppe über den kurzen C<sub>2</sub>-Alkyl-Spacer besitzt. Es ist daher davon auszugehen, daß bei einem Isomerisierungs- und Reorientierungsprozeß der Azo-Gruppe auch die Orientierung der formanisotropen TNF-Gruppe in Mitleidenschaft gezogen wird (Abbildung 5.21). Schon die Ergebnisse der dielektrischen Experimente (Kapitel 3.6) zeigten, daß zwar eine lokale Teilbeweglichkeit der Azo-Gruppe im Glaszustand vorhanden ist (Sekundärprozeß 2), jedoch kann es sich dabei nicht um eine vollständige Reorientierung der Azo-Gruppe um ihre Längsachse handeln. Da die TNF-Gruppe auch im Bereich um 400 nm absorbiert, könnte eine gekoppelte Orientierungsänderung von Azo- und TNF-Gruppe insgesamt zu einer Absorptionsabnahme in X-Richtung führen.

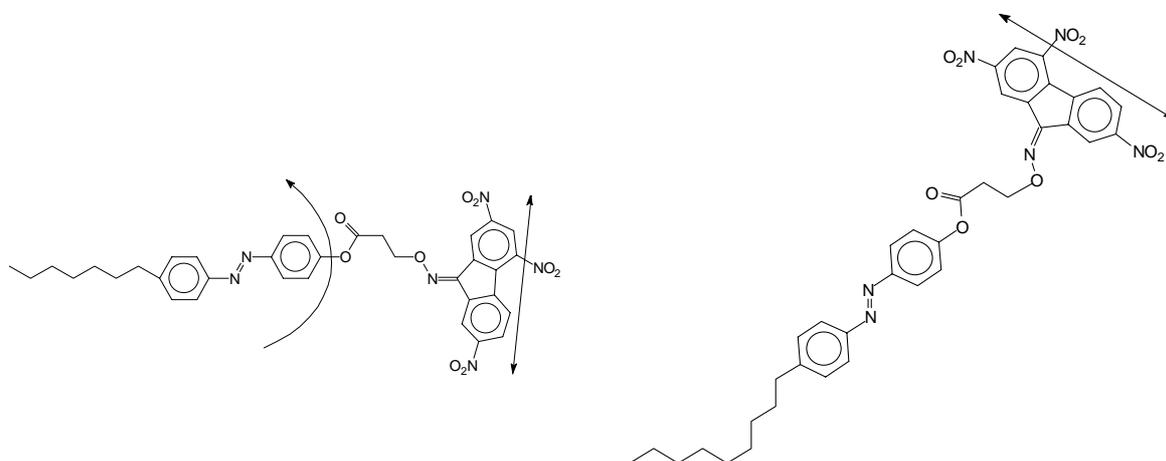


Abbildung 5.21: Kopplung der Orientierungen von Azo- und TNF-Gruppe

Aus dieser Orientierungs-Kopplung ergibt sich eine weitere Konsequenz für die Kinetik der Photoorientierung:

Durch den +I-Effekt der CH<sub>3</sub>-Substituenten an der Pentain-Struktur von PAT2 sollten die Donor-Eigenschaften dieser diskotischen Gruppe gegenüber dem H-substituierten Pentain-Donor von PAT1 erhöht sein und damit die Charge-Transfer-Wechselwirkung verstärken. Tatsächlich findet man auch für die Übergangsenthalpie der N<sub>col</sub>-Phase in die isotrope Schmelze im Falle von PAT2 1.36 kJ/mol gegenüber 0.53 kJ/mol für PAT1.

Eine Reorientierung der Azo-Gruppe würde aber, wie zuvor erläutert, eine Störung der CT-stabilisierten Konfiguration bedeuten. Die CT-Wechselwirkung sollte demnach die Photokinetik deutlich in ihrer Geschwindigkeit hemmen.

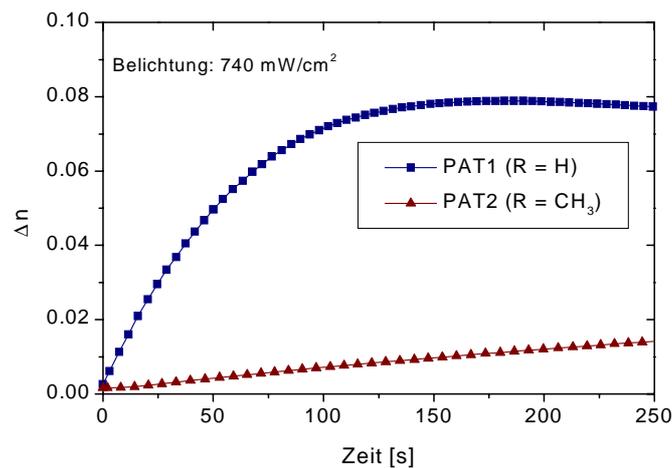


Abbildung 5.22: Vergleich der Photokinetik vom H-substituierten PAT1 und CH<sub>3</sub>-substituierten PAT2

Wie aus Abbildung 5.22 ersichtlich ist, zeigt PAT2 eine sehr viel langsamere Kinetik als PAT1, obwohl sich die Materialien strukturell nur in der Substitution der diskotischen Gruppe unterscheiden. Vermutlich bewirkt die unterschiedlich starke CT-Stabilisierung über die enge Ankopplung von TNF- und Azo-Gruppe diesen drastischen Verzögerungseffekt in der Photokinetik.

## 6 Photoinduzierte Bildung von Oberflächengittern

Bisher wurden die Beobachtungen und Ergebnisse der Belichtungsexperimente einzig auf Grundlage des Photosелеktionsmodells diskutiert. Für die Photokinetik im holographischen Gitterexperiment muß jedoch ein weiterer Effekt berücksichtigt werden, der aus der Bildung optisch induzierter Veränderungen der Probenoberfläche resultiert. Dieses Phänomen ist erst seit wenigen Jahren bekannt und wird als optisch induziertes Oberflächengitter (SRG) bezeichnet [16]. Eine zusammenfassende Darstellung zum bisherigen Kenntnisstand über die photoinduzierte Bildung von Oberflächengittern ist in Kapitel 9 zu finden (9.4 „Azofarbstoffe und die Bildung von Oberflächengittern“).

Da dieses Phänomen eine wesentliche Rolle für den Mechanismus des thermischen Gain-Effektes bei den LC-Systemen spielt, soll dem Thema der Oberflächengitterbildung hier ein eigenes Kapitel gewidmet werden, in dem zunächst der Einfluß der SRG-Bildung auf die Kinetik des Belichtungsprozesses bei Raumtemperatur diskutiert werden soll.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Gitterexperimente wurden ausschließlich unter Verwendung zweier s-polarisierter Schreibstrahlen durchgeführt. Aus den Ausführungen in Kapitel 9.4 geht aber hervor, daß Interferenzmuster aus s-polarisierten Schreibstrahlen lediglich sehr schwach ausgeprägte und in vielen untersuchten Polymeren gar keine Oberflächenmodulationen induzieren. Tatsächlich konnten in das Polymer DR1P auch nur bei hohen Laserintensitäten ( $> 1\text{W}/\text{cm}^2$ ) meßbare Oberflächengitter eingeschrieben werden, so daß der Einfluß von Temperatureffekten auf die SRG-Bildung durch die Schreibstrahlen nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Bei den übrigen Modellsystemen ließen sich allerdings schon bei deutlich geringeren Intensitäten Oberflächengitter einschreiben. Insbesondere für die unvernetzten Melaminharze und die LC-Systeme ist dabei zu berücksichtigen, daß es sich hierbei nicht um Polymere handelt, sie also im Vergleich zu Polymeren ein niedriges Molekulargewicht aufweisen ( $< 2000\text{ g/mol}$ ), daß sie sich durch eine vergleichsweise geringe Viskosität auszeichnen und daß für die Materialien eine relativ hohe cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht anzunehmen ist - drei wichtige Faktoren, die eine Bildung von Oberflächengittern begünstigen sollten.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß die photoinduzierte Oberflächenmodifikation unter den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen nur im holographischen Gitterexperiment beobachtet wird. Beim Doppelbrechungsexperiment und bei den Absorptionmessungen werden nur optische Änderungen der Probe innerhalb des hier relativ großflächigen Belichtungsspotbereiches detektiert. Der Vergleich der Meßmethoden kann daher Aufschluß geben über den zusätzlichen Beitrag der SRG-Bildung an der Gesamtphotokinetik.

### Oberflächengitter in den flüssigkristallinen Systemen

Grundsätzlich lassen sich in flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren Oberflächengitter von ähnlichem Ausmaß induzieren wie in amorphen Polymeren. In einigen Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, daß sich LC-Materialien in einigen Fällen bei der SRG-Bildung anders verhalten als analoge amorphe Systeme: Bei Maskenbestrahlung an amorphen und flüssigkristallinen Azo-Materialien wurde beobachtet, daß bei den amorphen Materialien ein

Massetransport aus den belichteten in die unbelichteten Regionen der Probe stattfindet, während bei flüssigkristallinen Polyestern eine entgegengesetzte Migrationsbewegung festgestellt wurde. Dennoch ist diese Beobachtung nicht allgemeingültig und es werden auch Ausnahmen von diesem Verhalten gefunden [61]. Zumindest scheinen bei flüssigkristallinen Materialien die aus dem flüssigkristallinen Potential resultierenden, intermolekularen Wechselwirkungen der Chromophore eine wichtige Rolle für den Mechanismus der SRG-Bildung zu spielen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgewiesene Verstärkung optisch induzierter Oberflächenmodulationen infolge der LC-Phasenausbildung ist hierfür eine wichtige Bestätigung (siehe Kapitel 7).

Da sich die AMH-Systeme bei der Bildung von Oberflächengittern grundsätzlich ähnlich verhalten wie das Seitengruppenpolymer DR1P, sollen sie im folgenden gemeinsam behandelt werden.

## 6.1 Oberflächengitter bei den amorphen und teilkristallinen Modellsystemen

Erste Hinweise auf die Bildung von Oberflächengittern erhält man aus dem Vergleich von Hologrammwachstumskurven bei unterschiedlichen Bestrahlungsleistungen, wie am Beispiel des unvernetzten AMH1 verdeutlicht werden soll:

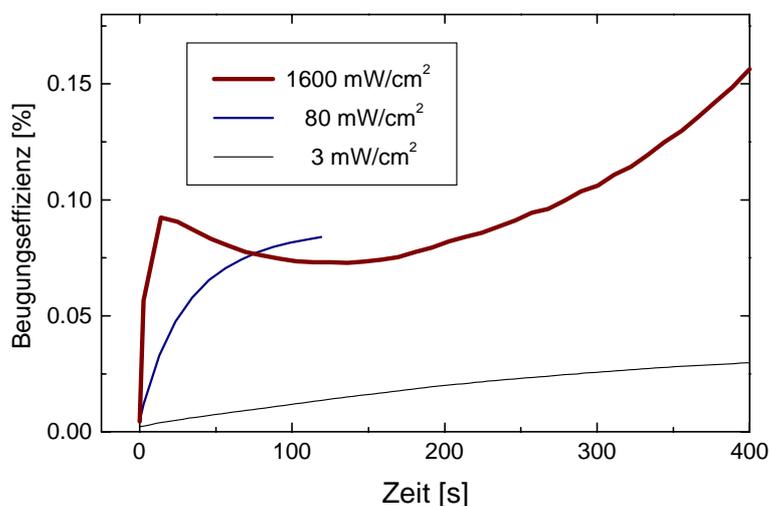


Abbildung 6.1: Hologrammwachstum für schwache, mittlere und hohe Intensitäten beim unvernetzten AMH1

Während die Kinetik bei Bestrahlung mit schwachen bis mittleren Intensitäten den charakteristischen Verlauf des Photoorientierungsprozesses zeigt und schon mit Effizienzen um 0.1% den Bereich der optischen Sättigung erreicht, findet man bei Verwendung höherer Bestrahlungsstärken eine deutlich abweichende Charakteristik: Zunächst zeigt die Kurve auch hier im Anfangsbereich den zu erwartenden Verlauf. Dann wird jedoch sehr bald ein Maximum durchlaufen, die Beugungseffizienz nimmt vorübergehend wieder ab, um dann erneut anzusteigen, jetzt allerdings mit einer sehr viel langsameren Kinetik. Dabei übertrifft

die maximal erreichbare Effizienz bei weitem den Sättigungswert für schwache Bestrahlungsstärken. Einhergehend mit diesem Verhalten findet man eine deutliche Abhängigkeit der Gitteranisotropie von der Bestrahlungsstärke. Dies wird in ähnlicher Weise auch für die nachfolgend behandelten Trisazomelamine beobachtet und soll dort näher beschrieben werden.

Auch für DRIP findet man die auf Oberflächengitterbildung zurückzuführende Einschreibcharakteristik, allerdings wird der Effekt erst bei relativ hohen Bestrahlungsstärken ( $> 1000 \text{ mW/cm}^2$ ) beobachtet (Abbildung 6.2).

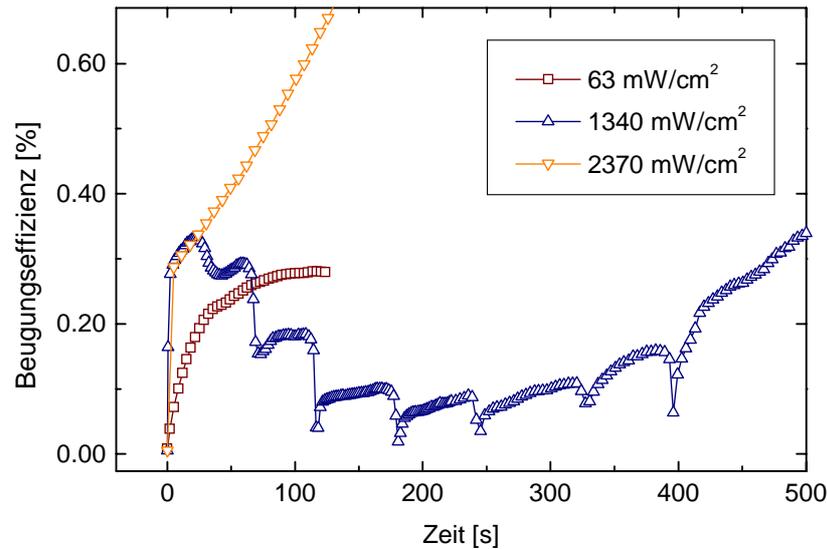


Abbildung 6.2: Vergleich der Hologrammwachstumskurven von DRIP für verschiedene Bestrahlungsstärken

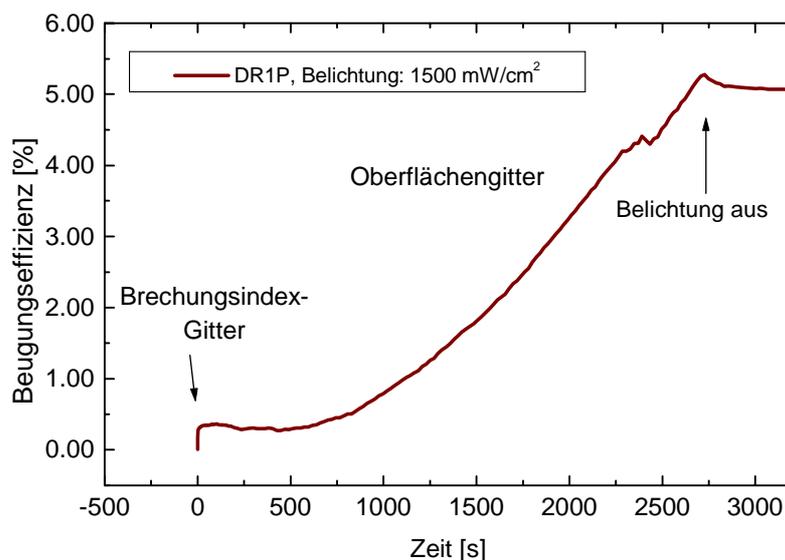


Abbildung 6.3: Hologrammwachstum in DRIP bei hoher Bestrahlungsstärke

Im Grenzbereich um  $1000 \text{ mW/cm}^2$  kommt es offensichtlich zu konkurrierenden Effekten, so daß beim Übergang von der Brechungsindex- zur Oberflächengitterbildung z.T. sehr unregelmäßige Kurvenverläufe beobachtet werden können. Hinweise auf ein konkurrierendes

Verhalten zwischen dem Mechanismus der reinen Photoorientierung und der SRG-Bildung finden sich auch in anderen Arbeiten [62]. Es wird vermutet, daß es im Sättigungsbereich des Brechungsindexgitters zu einer partiellen Löschung der Photoorientierung durch die einsetzenden Migrationsprozesse kommt.

Wird die Kinetik hingegen erst einmal durch den langsamen SRG-Bildungsprozeß bestimmt, findet man über lange Zeiträume hinweg einen weitestgehend linearen Anstieg der Beugungseffizienz, wobei die Erhöhung der Beugungseffizienz mit einer Zunahme der periodischen Profiltiefe einhergeht:

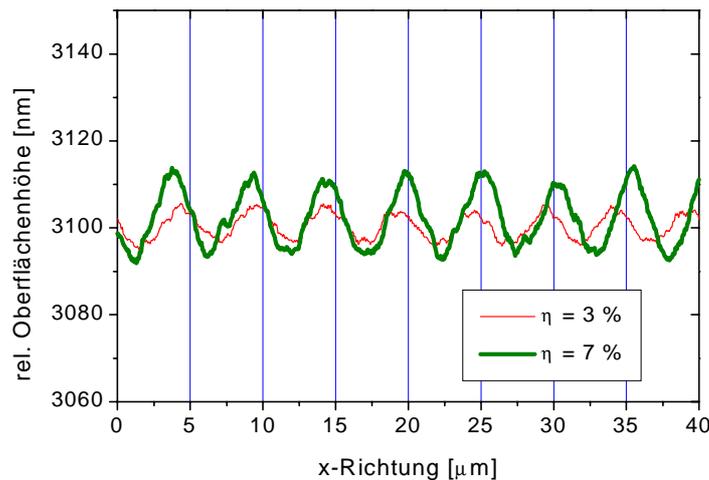


Abbildung 6.4: Oberflächenmodulationen für verschiedene Beugungseffizienzen

Die gezeigten Oberflächenmodulationen sind bedingt durch die relativ hohe Oberflächenrauigkeit der Filmprobe gerade bei kleineren Modulationshöhen stark verrauscht, jedoch ist deutlich der annähernd sinusförmige Verlauf der Modulation zu erkennen. Eine Fourier-Analyse der Profildaten liefert eine Gitterkonstante von  $\Lambda = 5 \mu\text{m}$ , die gut mit derjenigen übereinstimmt, die im holographischen Aufbau eingestellt wurde.

## 6.2 Oberflächengitter bei den flüssigkristallinen Materialien

Grundsätzlich lassen sich Oberflächengitter auch in den amorph präparierten Proben der LC-Materialien induzieren. Hier zeigt sich jedoch ein grundlegender Unterschied zu den vorangehend beschriebenen Modellsystemen: Weder bei den TAM- noch bei den PAT-Materialien ist die SRG-Bildung mit einer sichtbaren Änderung der Hologrammwachstumscharakteristik verknüpft. Abbildung 6.5 zeigt die Hologrammwachstumskurve von PAT1 unter Belichtung mit einer mittleren Intensität und in Abbildung 6.6 ist das durch diesen Schreibprozeß induzierte Oberflächengitterprofil dargestellt:

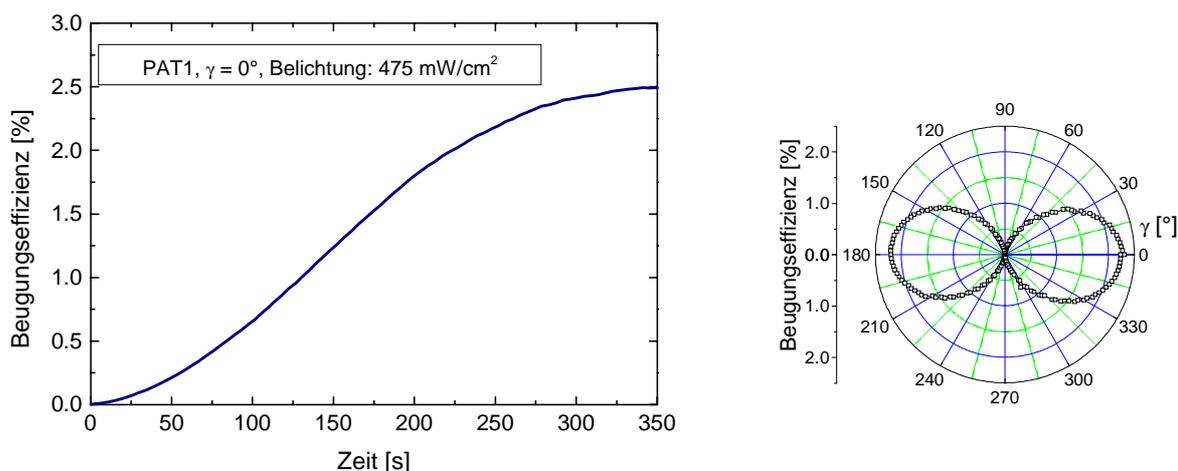


Abbildung 6.5: Hologrammwachstum und Gitteranisotropie für die Bildung eines Oberflächengitters

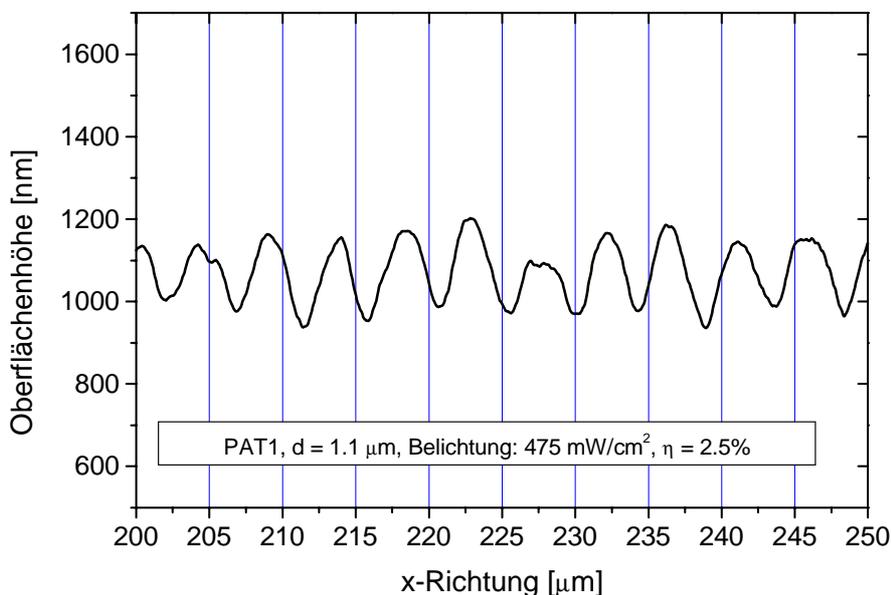


Abbildung 6.6: Oberflächenprofil von PAT1 nach Einschreiben eines Gitters

Neuere Arbeiten von Natansohn et al. [63] bestätigen, daß sich in geeignete Polymere schon mit Bestrahlungsstärken unterhalb von  $20 \text{ mW/cm}^2$  nachweisbare Oberflächengitter induzieren lassen, wobei die Bildungskinetik im Gitterexperiment einen einheitlichen Verlauf zeigt, so daß hier nicht mehr unterschieden werden kann zwischen dem anfänglichen Aufbau des Brechungsindexgitters mit steiler Anstiegscharakteristik und dem sich anschließenden langsamen Anwachsen des Oberflächengitters. Dies scheint auch für die PAT- und TAM-Systeme zuzutreffen:

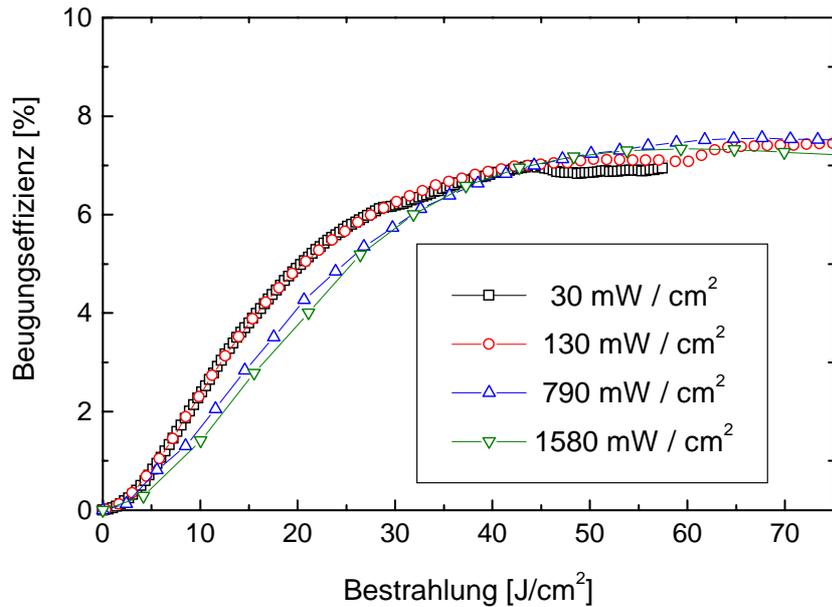


Abbildung 6.7: Einschreibcharakteristik für TAM2 bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken

Es ist demnach davon auszugehen, daß die Bildung von Oberflächengittern auch bei geringen Laserintensitäten dem Prozeß der Photoorientierung überlagert ist, obwohl die Gitter mit s-polarisierten Strahlen eingeschrieben wurden. Die große Tendenz zur Ausbildung von Oberflächengittern erklärt sich bei den LC-Systemen daraus, daß es sich hierbei im Vergleich zu Polymeren um niedrigmolekulare Materialien mit relativ geringer Viskosität handelt. Darüber hinaus sollte der optisch induzierte hohe cis-Gehalt der Systeme nach dem Modell von Natansohn et al. [19] durch den zusätzlichen Bedarf an freiem Volumen eine treibende Kraft für den Massetransport in diesen Systemen darstellen.

Während jedoch bei den PAT-Trimeren auch in der Anisotropie-Charakteristik der eingeschriebenen Gitter keine nennenswerten Veränderungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke feststellbar sind, zeigt sich für die Trisazomelamine eine deutliche Abhängigkeit. Auffällig ist, daß grundsätzlich beim Einschreiben mit mittleren Intensitäten eine Verkippung der Anisotropie-Achse um einige Grad beobachtet wird, die bei Dichroismusmessungen der optischen Absorption nicht festzustellen ist (vgl. Abbildungen 5.10 und 5.14). Nach dem Photoselektionsmodells sollte der Winkel  $\gamma_0$ , der die Winkelverschiebung zwischen der Y-Richtung und der Lesestrahlpolarisationsebene bei maximaler Effizienz angibt, unabhängig von der Bestrahlung stets null sein, gleichbedeutend mit einer Vorzugsorientierung der Chromophor-Längsachsen in der XZ-Ebene. Die Abhängigkeit der Beugungseffizienz von der Winkelstellung  $\gamma$  der Lesestrahlpolarisation läßt sich über folgende Gleichung beschreiben:

$$\eta(\gamma) = \eta_{\min} + (\eta_{\max} - \eta_{\min}) \cdot \cos^2(\gamma - \gamma_0) \quad (6.1)$$

Eine Anpassung dieser Gleichung an die Meßdaten liefert dann neben den maximalen und minimalen Beugungseffizienzen  $\eta_{\max}$  bzw.  $\eta_{\min}$  und dem sich daraus ergebenden Anisotropieverhältnis  $q_{\text{aniso}} = \eta_{\min}/\eta_{\max}$  den Winkel der maximalen Effizienz  $\gamma_0$  (Verkippungswinkel der Anisotropie-Achse). Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter

können dann in ihrer Abhängigkeit von Einschreibbedingungen wie Bestrahlungsenergie oder Laserintensität analysiert werden.

In Abbildung 6.8 ist die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz exemplarisch für drei unterschiedliche Bestrahlungen (belichtet mit  $1600 \text{ mW/cm}^2$ ) dargestellt.

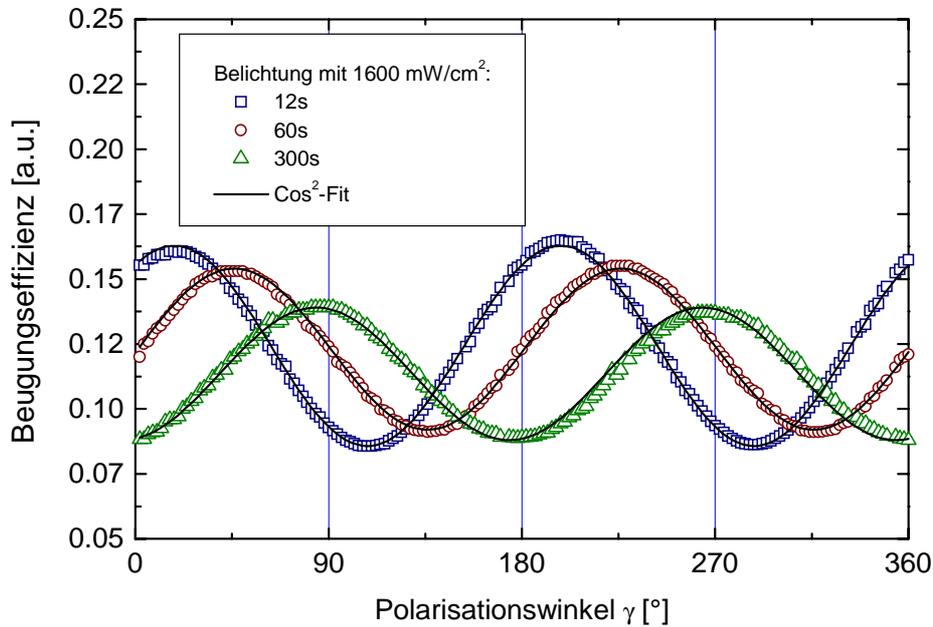


Abbildung 6.8: Meßdaten und Fit-Kurven für die Winkelabhängigkeit der Beugungseffizienz (zur besseren Vergleichbarkeit sind die Amplituden der Meßkurven auf den gleichen Bereich skaliert)

Die Abhängigkeit der Fit-Parameter wurde für eine Reihe von Meßkurven im Bereich zwischen  $20$  und  $600 \text{ J/cm}^2$  für Bestrahlung mit hohen und mittleren Bestrahlungsstärken ( $1600$  bzw.  $160 \text{ mW/cm}^2$ ) untersucht.

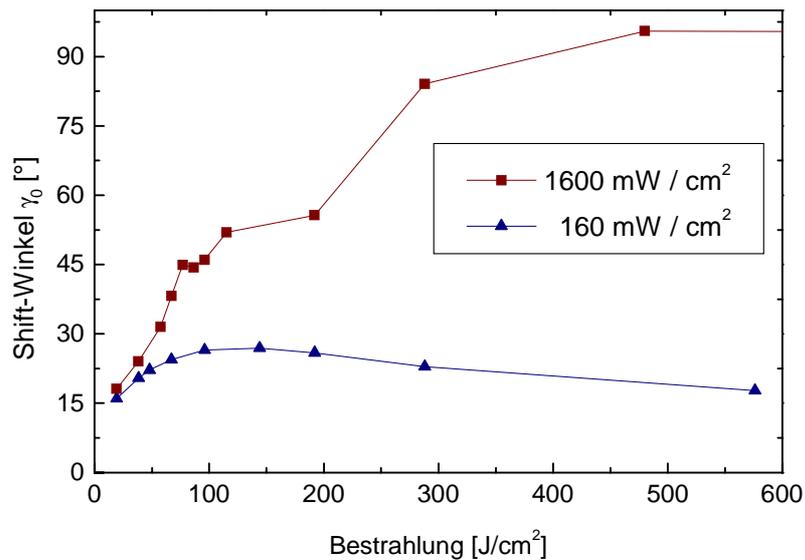


Abbildung 6.9: Verkippung der Gitteranisotropie bei TAM2 in Abhängigkeit von Einschreibbedingungen

Wie Abbildung 6.9 zeigt, läßt sich bei genügend hoher Bestrahlung die Anisotropieachse des Gitters um über  $90^\circ$  drehen. Dieser Prozeß ist aber stark von der Bestrahlungsstärke abhängig, wie die Abbildung zeigt. Schon in [41] wurde für eine Reihe amorpher Seitengruppenpolymere eine deutliche Verschiebung der Anisotropieachse eingeschriebener Gitter beobachtet, was mit einer TE/TM-Modenkopplung aufgrund von Form-Doppelbrechung bei der Bildung von Oberflächengittern erklärt wurde.

Vergleicht man die Änderungen im Anisotropieverhältnis, so zeigt sich, daß hier der Einfluß unterschiedlicher Intensitäten wesentlich geringer ins Gewicht fällt.

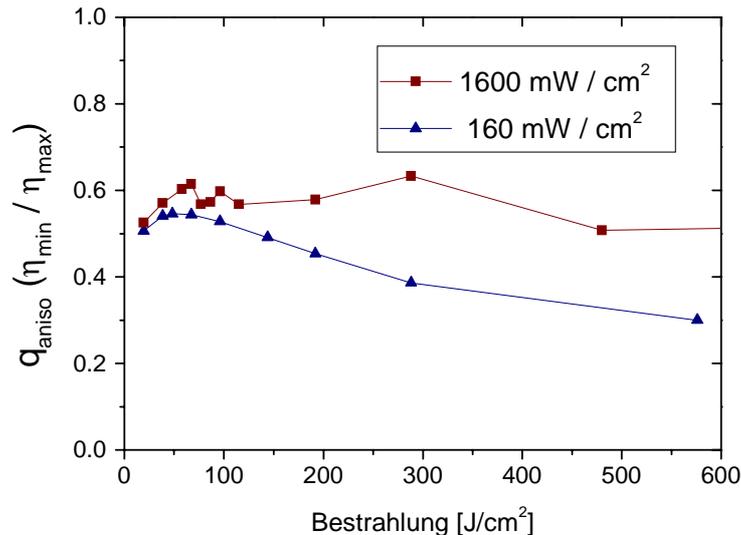


Abbildung 6.10: Anisotropieverhältnis  $q_{\text{aniso}}$  für unterschiedliche Einschreibbedingungen

Die stärkere Abnahme von  $q_{\text{aniso}}$  (gleichbedeutend mit einer Zunahme der Anisotropie) bei mittlerer Bestrahlungsstärke liegt in den unterschiedlichen Zeitskalen der Belichtungsexperimente begründet: Um gleichermaßen auf der Energieachse zu skalieren, sind für die Bestrahlung mit  $160 \text{ mW/cm}^2$  zehnmal höhere Belichtungszeiten notwendig, die hier im Bereich mehrerer Stunden liegen. Es sind daher für beide Fälle unterschiedlich hohe cis-Konzentrationen im photostationären Gleichgewicht zu berücksichtigen, die jeweils verschieden stark zur Gitteranisotropie beitragen.

In Abbildung 6.8 sind die Meßkurven zur besseren Vergleichbarkeit auf ähnliche Maximaleffizienzen skaliert. Tatsächlich findet man mit zunehmender Bestrahlung eine deutliche Abnahme der Beugungseffizienz von ca. 0.5% in der anfänglichen optischen Sättigung bis auf 0.08% nach 35 minütiger Bestrahlung. Dennoch ist noch eine annähernd sinusförmige Oberflächenmodulation mit einer Amplitude von etwa  $100 \text{ \AA}$  nachweisbar.

Diese Experimente zeigen, daß die photoinduzierte Bildung von Oberflächengittern nicht nur die Kinetik des Belichtungsprozesses beeinflusst, sondern sich auch deutlich auf die Anisotropieeigenschaften des erzeugten Gitters auswirken kann. Die Anisotropiecharakteristik der Oberflächengitter fällt dabei für die untersuchten Systeme zum Teil sehr unterschiedlich aus. Dies deutet darauf hin, daß eine bei der SRG-Bildung während des Migrationsprozesses ebenfalls mögliche Orientierungsänderung der Chromophorgruppen stark von den Wechselwirkungen der Chromophore untereinander und dem Einfluß der chemischen Umgebung abhängt.

## 7 Einfluß der Temperaturvariation auf Photokinetik und Relaxation

Durch Variation der Temperatur kann gezielt auf die Organisation der molekularen Strukturen in den Modellsystemen Einfluß genommen werden. Insbesondere in bezug auf die flüssigkristallinen Systeme ist die Temperatur damit ein wichtiger Parameter, um die gegenseitige Störung von thermotroper Selbstorganisation und photoinduzierter Strukturmodifikationen zu analysieren. Stärker noch als in den bisherigen Kapiteln werden in diesem letzten Kapitel daher die grundsätzlichen strukturellen Unterschiede zwischen den amorphen und den flüssigkristallinen Modellsystemen zum Tragen kommen.

In Kapitel 7.1 soll dabei zunächst der Einfluß der Temperaturvariation auf die *Kinetik des Belichtungsprozesses* betrachtet werden. Im Vordergrund steht dabei der Vergleich des amorphen Modellsystems DR1P mit den flüssigkristallinen Materialien, wobei insbesondere der Einfluß kooperativer Wechselwirkungen auf den Photoorientierungsprozeß herausgearbeitet werden soll. Kapitel 7.2 beschäftigt sich dann mit der Temperaturabhängigkeit der *thermischen Rückrelaxation* und geht damit auf die Stabilität optisch eingeschriebener Information ein. Hier wird gezeigt, daß eine Temperaturerhöhung bei amorphen Systemen zum Löschen der eingeschriebenen Information führt, während in LC-Systemen eine Stabilisierung der Chromophor-Ordnung beobachtet werden kann.

Der Schwerpunkt wird dann in Kapitel 7.3 auf die Beschreibung und Charakterisierung des *thermischen Gain-Effekts bei den LC-Materialien* gelegt, wobei sich die Betrachtungen zunächst auf die smektischen Trisazomelamine konzentrieren. Abschließend wird der Gain-Effekt in Kapitel 7.3.3 für die kolumnaren PAT-Systeme beschrieben, und die Unterschiede im Vergleich zu den smektischen Systemen werden herausgearbeitet.

### 7.1 Temperaturabhängigkeit der Belichtungskinetik

Der Prozeß der Chromophor-Orientierung unter dem Einfluß des linear polarisierten Lichtstrahls sollte eine deutliche Abhängigkeit von kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren bzw. zwischen Chromophor und Mesogen zeigen. Da diese Wechselwirkungen wesentlich durch den Ordnungszustand der Mesogene bestimmt sein werden, sollten temperaturabhängige Experimente zur Photokinetik Aufschluß über den tatsächlichen Einfluß dieser Wechselwirkungen in den amorphen und flüssigkristallinen Systemen geben. Die diesbezüglichen experimentellen Ergebnisse werden im ersten Teil (Kapitel 7.1.1) vorgestellt.

Bei den LC-Systemen ist darüber hinaus auch umgekehrt der Einfluß der nicht-mesogenen photogenerierten cis-Isomere auf die Stabilität der LC-Phase zu berücksichtigen. Dieser Aspekt soll in Kapitel 7.1.2 behandelt werden.

### 7.1.1 Photoorientierung unter dem Einfluß der Temperatur

Ausgangspunkt der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ist die Überlegung, daß kooperative Mesogenwechselwirkungen den Prozeß der Photoorientierung in den flüssigkristallinen Systemen wesentlich beeinflussen. Dieser Effekt sollte andererseits in dem amorphen DR1P lediglich eine untergeordnete Rolle spielen. Tatsächlich wird auch ein deutlicher, qualitativer Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Photokinetik des amorphen Polymers DR1P und der flüssigkristallinen Modellsysteme gefunden.

Neben den strukturellen Aspekten muß in diesem Zusammenhang aber auch auf die unterschiedliche Natur der Azo-Chromophore von DR1P und TAM bzw. PAT hingewiesen werden: Während die Anregung bei 488 nm für die LC-Modellsysteme in die  $n-\pi^*$ -Bande fällt, ist im Falle des stilbenartigen DR1P hier die schwache  $n-\pi^*$ -Bande durch die bathochrom verschobene  $\pi-\pi^*$ -Bande überlagert. Nach Rau [43] muß demzufolge für beide Fälle eine unterschiedliche Photokinetik angenommen werden (vgl. Kapitel 4.1). Dieser Unterschied zwischen beiden Fällen ist allerdings nicht so stark ausgeprägt, daß hiermit die starken Abweichungen im Verhalten von DR1P auf der einen und den LC-Systemen auf der anderen Seite erklärt werden könnten.

Zur temperaturabhängigen Untersuchung der Photokinetik des amorphen DR1P und der flüssigkristallinen Modellsysteme wurden Doppelbrechungsexperimente unter zweiminütiger Belichtung mit  $745 \text{ mW/cm}^2$  durchgeführt.

Um die temperaturabhängige Charakteristik quantitativ erfassen zu können, wurden die Meßkurven durch geeignete Fit-Funktionen angepaßt. Wie bereits in Kapitel 5 diskutiert, folgt der Belichtungsprozeß in der Regel keiner monoexponentiellen Kinetik, sondern setzt sich aus verschiedenen Einzelbeiträgen zusammen. Eine exakte Separation der einzelnen Beiträge durch eine einfache Fit-Analyse der Meßdaten ist nicht möglich. Das Ziel der vorgenommenen Anpassungen bestand auch vielmehr darin, den Gesamtverlauf der Kinetik durch geeignete Fit-Parameter beschreiben zu können, um dadurch eine gemeinsame Basis für einen Vergleich der Systeme zu erhalten. Die KWW-Funktion (Gleichung 5.4) liefert eine einzige Anstiegszeit bzw. Reaktionsrate, die die Gesamtkinetik gut quantifiziert, sofern die Relaxationszeitverteilung nicht zu breit wird. Für alle nachfolgend vorgestellten Fit-Ergebnisse lieferten die Anpassungen stets  $\beta$ -Werte  $> 0.3$ , so daß der gewählte Ansatz legitim erscheint.

Die Anstiegszeit  $\tau$  gestattet dabei Aussagen über die Geschwindigkeit des  $\Delta n$ -Anstiegs und damit über die Photosensitivität des Materials. Der Fit-Parameter  $A$  beschreibt die Amplitude des Prozesses und steht damit für die Sättigungsdoppelbrechung.

Abbildung 7.1 zeigt eine Meßreihe für die temperaturabhängige Photokinetik des Seitengruppenpolymers DR1P und die Anpassung der Kurvenverläufe durch die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion. Es fällt auf, daß die maximal erreichbare Doppelbrechung mit zunehmender Temperatur deutlich abnimmt. Quantitativ läßt sich die Abnahme des  $A$ -Parameters (Abbildung 7.2) durch die Fit-Funktion (7.1) beschreiben.

$$A(T) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{T - T_0}{C}\right)} \quad (7.1)$$

Hierbei stellen  $A_1$  und  $A_2$  den Anfangs- bzw. Endwert von  $A$  im Temperaturverlauf dar,  $T_0$  bezeichnet die Temperatur am Wendepunkt und  $C$  ist ein weiterer Fit-Parameter.

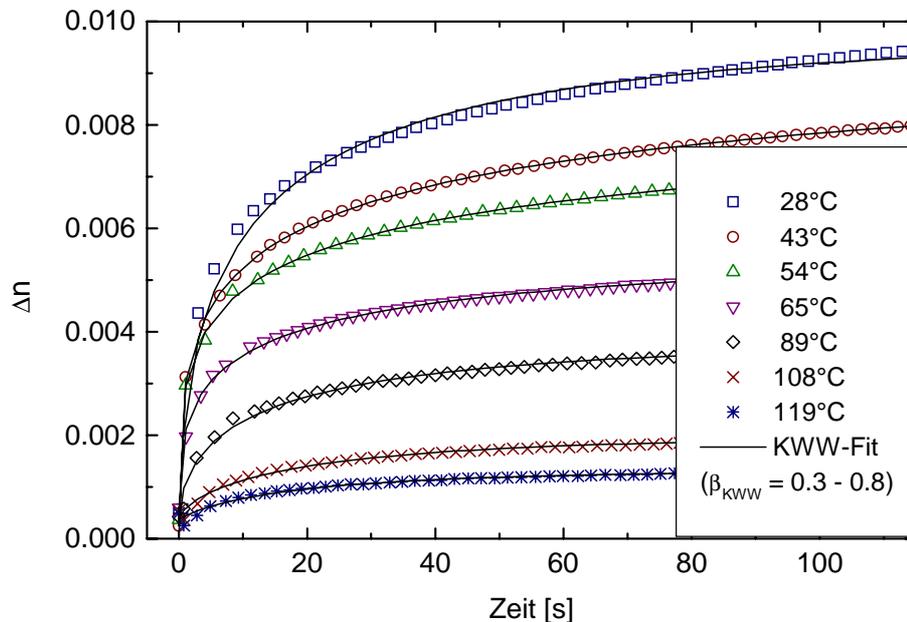


Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Photokinetik von DRIP im Doppelbrechungsexperiment

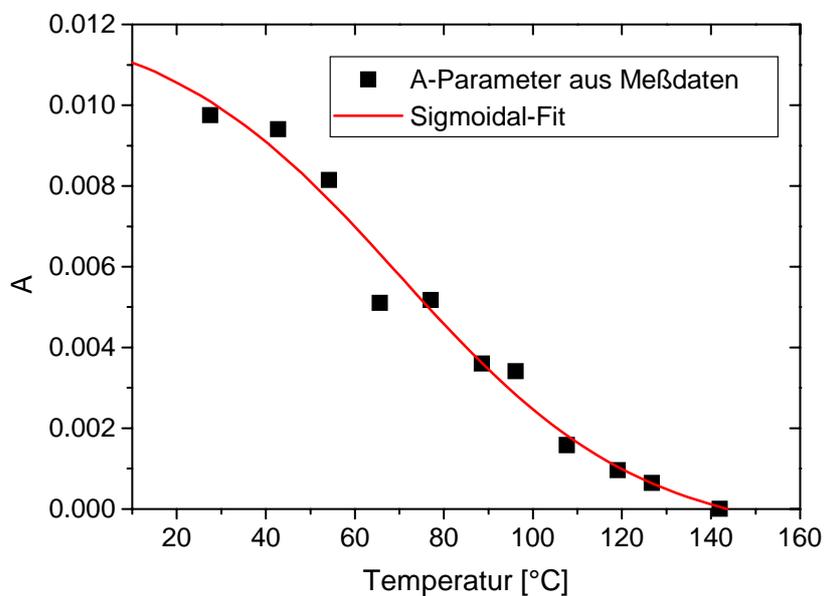


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit des KWW-Fit-Parameters  $A$

Die Auswertung der Fit-Parameter zeigt, daß die Temperaturerhöhung einen destruktiven Einfluß auf die photoinduzierte Chromophor-Orientierung ausübt: Oberhalb RT sinkt die maximal erreichbare Doppelbrechung auf nahezu null in der Nähe von  $T_g$  (Abbildung 7.2). Im

Bereich der Glastemperatur ist es praktisch nicht mehr möglich, Doppelbrechung zu induzieren. Dies ist eine Konsequenz aus der zunehmenden thermischen Relaxation, die dem Orientierungsprozeß entgegen wirkt. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen kommen auch Hore et al. [64], die eine sigmoidale Temperaturabhängigkeit für den Ordnungsparameter der photoinduzierten Ordnung unterhalb  $T_g$  beschreiben.

Demgegenüber hat die Temperaturerhöhung aber nur einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses, die über den gesamten Temperaturbereich hinweg zwischen  $0.05 \text{ s}^{-1}$  und  $0.1 \text{ s}^{-1}$  liegt. Die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung sollte temperaturunabhängig sein [65]. Dennoch findet man für DR1P bei Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius eine thermische Aktivierung des Gesamtprozesses von  $E_a \approx 2 \text{ kJ/mol}$ . Der Wert ist zwar mit einer relativ großen Ungenauigkeit behaftet, stimmt aber in etwa mit Aktivierungsenergien überein, die für die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung im Glaszustand vergleichbarer Chromophor/Polymer-Systeme gefunden werden [66,67]. Die dort für Temperaturen unterhalb RT bestimmten Aktivierungsenergien liegen bei  $1 \text{ kJ/mol}$ . Die scheinbare Temperaturabhängigkeit der Photoisomerisierung läßt sich dabei über temperaturabhängige Änderungen in der Verteilung des freien Volumens im Glaszustand des Polymers erklären [65].

Bei den flüssigkristallinen Materialien zeigt sich aber ein völlig anderes Bild. Das Verhalten der untersuchten LC-Systeme soll zunächst am Beispiel des smektischen TAM2 illustriert und mit dem des amorphen DR1P verglichen werden. Anschließend werden die Ergebnisse für die übrigen Modellsysteme zusammenfassend und vergleichend dargestellt. Abbildung 7.3 zeigt einige ausgewählte Kurvenverläufe aus der Meßreihe an TAM2:

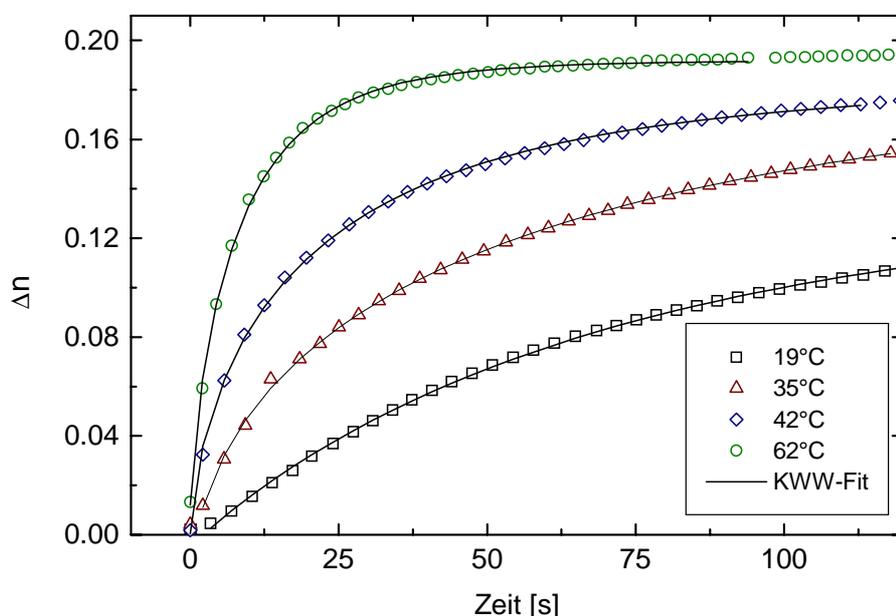


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Photokinetik beim flüssigkristallinen TAM2

Es fällt auf, daß die maximal erreichbare Doppelbrechung bei TAM2 zunächst weniger stark durch eine Temperaturerhöhung beeinträchtigt wird als im Fall des amorphen DR1P. Darüber hinaus wird sogar zunächst eine Erhöhung der Sättigungsdoppelbrechung mit zunehmender

Temperatur beobachtet. Besonders drastisch zeigt sich der Unterschied im Verhalten des flüssigkristallinen gegenüber dem amorphen System jedoch im Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des Belichtungsprozesses (Abbildung 7.4):

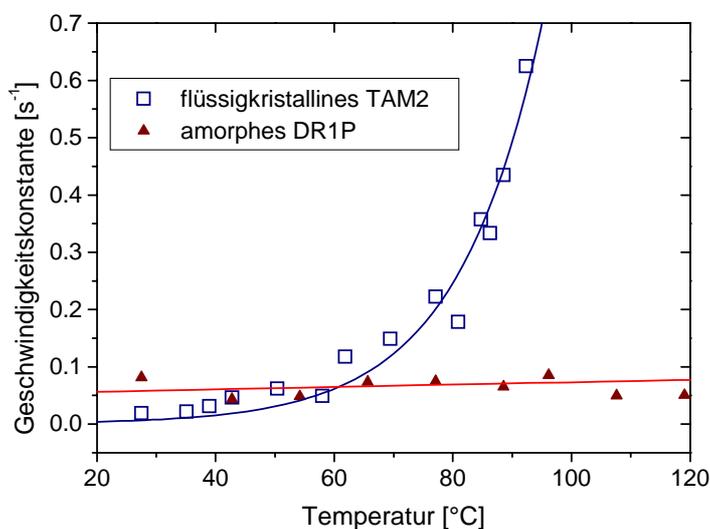


Abbildung 7.4: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten (aus KWW-Anpassung) für die Photokinetik des amorphen DR1P und des flüssigkristallinen TAM2

Man findet für TAM2 nahezu einen exponentiellen Anstieg der Reaktionsraten mit zunehmender Temperatur. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Photoisomerisierung selbst nicht thermisch aktiviert sein sollte. Die Tatsache, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Belichtungskinetik von TAM2 aber gut durch ein Arrhenius-Gesetz beschreiben läßt (Abbildung 7.5), deutet darauf hin, daß die Azo-Chromophore während des Photoorientierungsprozesses eine temperaturabhängige Mitorientierung benachbarter Mesogene aufgrund kooperativer Wechselwirkungen erfahren.

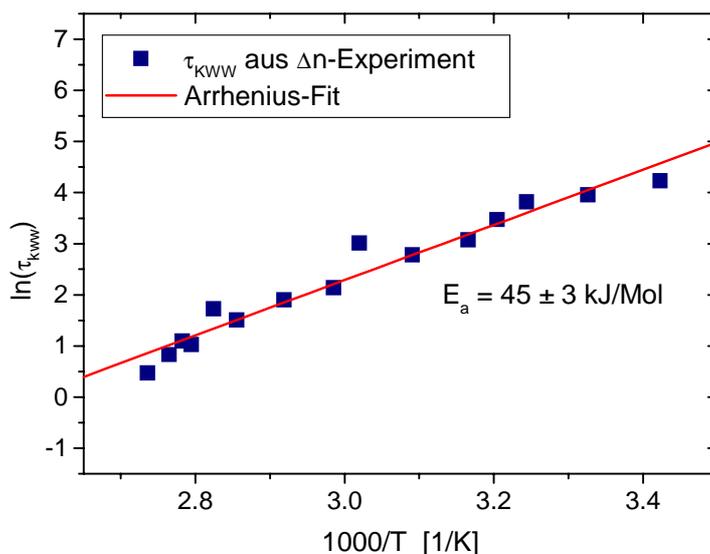


Abbildung 7.5: Thermische Aktivierung des Belichtungsprozesses in TAM2

Für den Belichtungsprozeß von TAM2 wird eine Aktivierungsenergie von rund 45 kJ/mol gefunden. Da für die übrigen LC-Materialien ebenfalls Aktivierungsenergien in dieser

Größenordnung erhalten werden (Tabelle 7.1), könnte eine mögliche Ursache für diese thermische Aktivierung in den kooperativen Mesogenwechselwirkungen liegen, die den photoinduzierten Orientierungsprozeß beeinflussen. Eine Mesogen-Reorientierung, die nicht optisch induziert ist, wird zunächst im Glaszustand kinetisch gehemmt sein. Eine Temperaturerhöhung sollte aber aufgrund der erhöhten Beweglichkeit eine Reorientierung der Chromophore begünstigen und könnte sich so infolge einer kooperativen Mitbewegung während der Bestrahlung verstärkend und beschleunigend auf den Belichtungsprozeß auswirken. Dieser Interpretation zufolge sollte die thermische Aktivierung des Prozesses vergleichbar sein mit der Energiebarriere für die  $\delta$ -Relaxation der Azo-Mesogene. Die dielektrischen Messungen zeigten jedoch, daß ein solcher Prozeß im Falle von TAM2 mit einer deutlich höheren Aktivierungsenergie von 160 kJ/mol verbunden ist (Kapitel 3.3). Für diesen Vergleich ist jedoch zu berücksichtigen, daß die treibende Kraft für die Reorientierung während des Belichtungsprozesses in den Isomerisierungszyklen besteht. Es ist dabei anzunehmen, daß das flüssigkristalline Potential hier durch den cis-Anteil im photostationären Gleichgewicht vermindert wird. Hinweise hierauf liefert der nächste Abschnitt, der sich mit der Störung der LC-Phase durch die Photoisomerisierung beschäftigt. Tabelle 7.1 gibt abschließend eine Übersicht zur Temperaturabhängigkeit der Belichtungsprozesse von DR1P und den LC-Materialien :

Material	T-Bereich [°C]	$\tau_{kww}$ [s]	$k (= 1/\tau_{kww})$ [ $10^{-2} s^{-1}$ ]	$E_a$ [kJ/mol]
DR1P (amorph)	27 - 127	23 - 8	4.3 - 11.9	2
TAM1 (smektisch)	20 - 92	55 - 2	1.8 - 52.6	45
TAM2 (smektisch)	19 - 96	69 - 2	1.5 - 62.5	46
PAT1 (nem-kol)	35 - 73	87 - 12	1.1 - 8.7	45
PAT2 (nem-kol)	47 - 81	266 - 40	0.4 - 2.5	55

Tabelle 7.1: Kinetik und thermische Aktivierung des Photoorientierungsprozesses

### 7.1.2 Photoinduzierte Störung der Mesophasenordnung

Die Diskussion über die möglichen Wechselwirkungen zwischen der flüssigkristallinen Selbstorganisation und der photoinduzierten Ordnung im vorherigen Abschnitt konzentrierte sich ausschließlich auf die Frage, welche Auswirkungen das flüssigkristalline Potential auf die Photokinetik besitzt. Umgekehrt muß jedoch auch gefragt werden, ob der Prozeß der Photoisomerisierung Einfluß auf die Ausbildung der Mesophase haben wird.

Es ist bekannt, daß die trans-cis-Isomerisierung von Azo-Chromophoren in einer kalamitischen LC-Matrix zum „optischen Schalten“ der LC-Phase genutzt werden kann (photoinduzierter Phasenübergang, [68,69]). Wenn die am Aufbau der LC-Phase beteiligten Azo-Moleküle in den cis-Zustand geschaltet werden, wird die LC-Ordnung destabilisiert und bricht bei hohem cis-Gehalt schließlich völlig zusammen. Der Prozeß verläuft reversibel und auf sehr viel kleinerer Zeitskala als die Photoorientierung, so daß er sich prinzipiell auch zur Entwicklung optischer Informationsspeichersysteme eignen sollte [70].

Aus den bisherigen Untersuchungen an den Trisazomelaminen ging hervor, daß diese Materialien auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht im photostationären Gleichgewicht einen relativ hohen cis-Gehalt von über 30% aufweisen (Kapitel 5.4). Dieser cis-Anteil sollte bereits eine beträchtliche Störung der smektischen Struktur bewirken.

Die Störung der LC-Phase läßt sich durch Messung der LC-Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren messen. Die Filmproben wurden zur Ausbildung doppelbrechender Eigenschaften zunächst oberhalb  $T_g$  getempert und nach Stabilisierung der  $\Delta n$ -Werte isotherm bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Um zu gewährleisten, daß keine optisch induzierte Chromophor-Orientierung zum gemessenen  $\Delta n$  beiträgt, wurden die Proben mit zirkular polarisiertem Licht der Wellenlänge 488 nm bestrahlt.

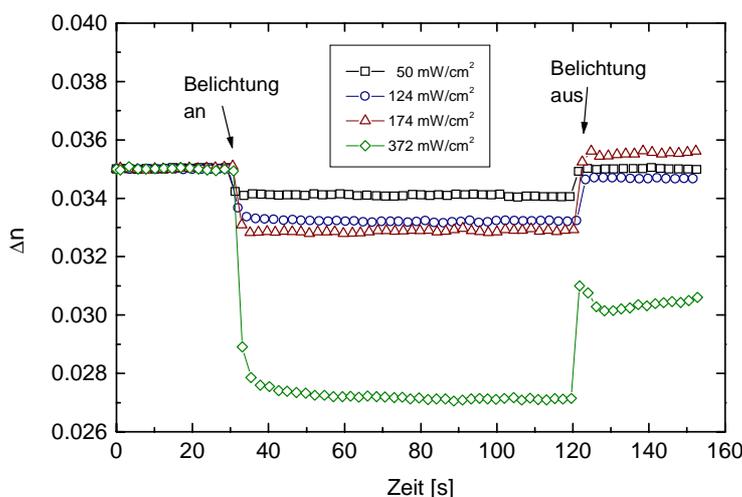


Abbildung 7.6: Photoinduzierte Phasendepression in der smektischen Phase von TAM2 ( $T = 119^\circ\text{C}$ )

Abbildung 7.6 zeigt die Änderung der LC-Doppelbrechung unter Belichtung mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken am Beispiel von TAM2:

Wie zu erkennen ist, nimmt die Doppelbrechung bei Einschalten der Belichtung spontan ab. Der Rückgang der Doppelbrechung ist dabei abhängig von der verwendeten Bestrahlungsleistung, während die Abklingzeiten hierdurch nicht nennenswert beeinflusst werden (Tabelle 7.2)

Bestrahlungsstärke [mW/cm <sup>2</sup> ]	Decay-Zeit [s]	Stufenhöhe [x 10 <sup>-3</sup> ]
50	1.14	0.94
124	1.68	1.74
174	1.05	2.26
372	1.47	7.52

Tabelle 7.2: Abhängigkeit der photoinduzierten Phasendepression von der Bestrahlungsstärke

Hieran wird deutlich, daß die Kinetik der photoinduzierten Isomerisierung ohne eine Ankopplung an den Reorientierungsprozeß der Azo-Chromophore im wesentlichen durch das Gleichgewicht zwischen lichtinduzierter Isomerisierung auf der einen Seite und der

thermischen cis-trans-Rückisomerisierung auf der anderen Seite geprägt ist: Die Gesamtkinetik ändert sich bei Intensitätserhöhung nicht wesentlich, jedoch wird das Gleichgewicht zunehmend in Richtung der cis-Isomere verschoben. Durch die erhöhte cis-Konzentration wird die smektische Domänenbildung gestört und man beobachtet das Absinken von  $\Delta n$  auf einen intensitätsabhängigen Endwert im photostationären Gleichgewicht. Ein echter photoinduzierter Phasenübergang wird dabei jedoch nicht beobachtet.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit der  $\Delta n$ -Abklingkurve unter Belichtung, so findet man ein monoexponentielles Abklingverhalten und eine thermische Aktivierung, die mit 42 kJ/mol (für TAM2) vergleichbar mit dem im Photoorientierungsexperiment gefundenen Wert ist (45 kJ/mol). Die eigentliche Photoisomerisierung sollte aber nicht thermisch aktiviert sein. Es ist demnach davon auszugehen, daß die Temperaturabhängigkeit der Phasendepressionskinetik nicht durch die Photoisomerisierung selbst, sondern vielmehr durch den bereits im vorigen Abschnitt (Kapitel 7.1) diskutierten Einfluß der flüssigkristallinen Mesogenwechselwirkungen geprägt wird.

Die Rückrelaxation der optisch gestörten LC-Phase folgt ebenfalls einem monoexponentiellen Verlauf und zeigt eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius. Es werden hier jedoch höhere Aktivierungsenergien gefunden (91 kJ/mol für TAM1 bzw. 73 kJ/mol für TAM2). Dieser Prozeß wird durch die thermische cis-trans-Rückisomerisierung geprägt sein, für die in der Literatur Aktivierungsenergien zwischen 50 und 100 kJ/mol angegeben werden [56,71].

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß die beschriebene Phasendepression auch in den PAT-Systemen zu beobachten ist (Abbildung 7.7).

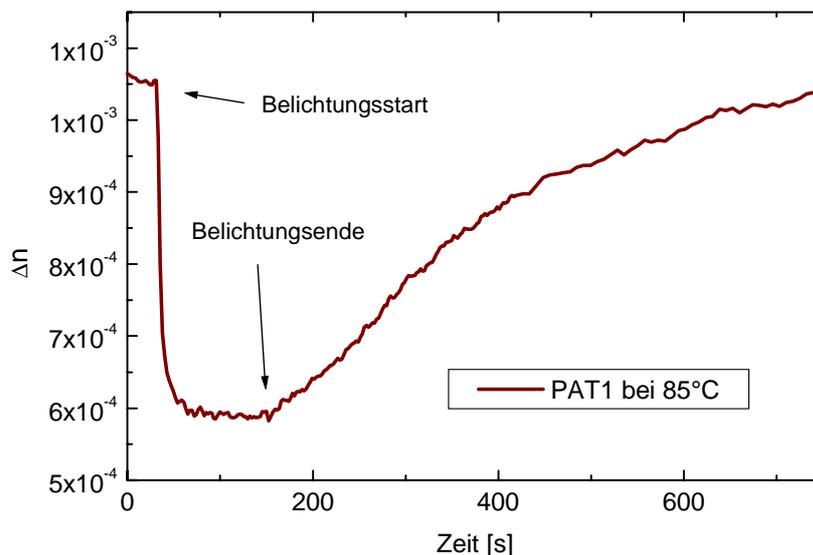


Abbildung 7.7: Photoinduzierte Phasendepression im nematisch-kolumnaren PAT1 (Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht, 95 mW/cm<sup>2</sup>)

Dieser Befund belegt, daß tatsächlich - wie bereits in Kapitel 5.5.2 diskutiert - eine Kopplung zwischen dem kalamitschen Azo-Chromophor und der kolumnaren LC-Matrix bestehen muß. Die photochemische trans-cis-Isomerisierung stört also auch die kolumnare Mesophase,

obwohl hier Chromophor und Mesogen nicht identisch sind. Diese Kopplung wird vor allem in Kapitel 7.3.3 bei der Behandlung des thermischen Gain-Effektes auf Grundlage kooperativer Orientierungsprozesse zu berücksichtigen sein.

## 7.2 Thermische Stabilität optisch eingeschriebener Information

Aus zahlreichen Arbeiten ist bekannt, daß sich in polymeren Azo-Materialien sowohl Brechungsindexgitter als auch Oberflächengitter reversibel thermisch löschen lassen, wenn die Proben über  $T_g$  erhitzt werden [17,56]. Dies ist bei amorphen Systemen auch zu erwarten, da mit zunehmender Temperatur die Viskosität abnehmen und die Beweglichkeit der Chromophore zunehmen wird. Letztendlich kann die photoinduzierte Ordnung nicht mehr aufrecht erhalten werden und die eingeschriebene Information geht verloren.

Demgegenüber kann für die flüssigkristallinen Systeme nachgewiesen werden, daß die Anwesenheit kooperativer Mesogenwechselwirkungen zu einer Stabilisierung der photoinduzierten Ordnung führen kann.

### 7.2.1 Thermische Relaxationen in amorphen Materialien

Es ist anzunehmen, daß die über langreichweitige Migrationsbewegungen gebildeten Oberflächengitter eine höhere thermische Stabilität aufweisen, als die auf Chromophor-Reorientierung basierenden Brechungsindexgitter. Diese Vermutung wird sowohl für das amorphe DR1P als auch für die teilkristallinen AMH-Systeme bestätigt, wie in Abbildung 7.8 am Beispiel von AMH1 gezeigt wird:

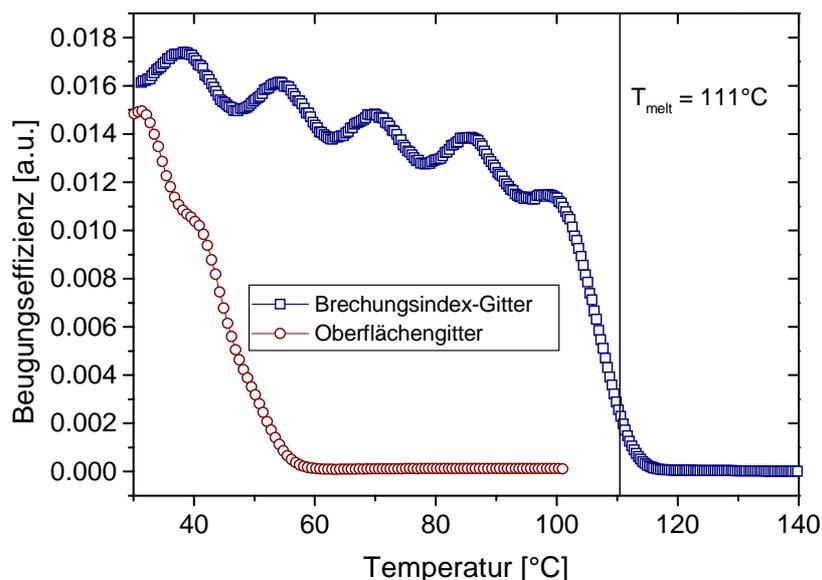


Abbildung 7.8: Thermisches Löschen optisch induzierter Gitter in AMH1

Um die thermische Stabilität der photoinduzierten Chromophor-Orientierung in einer rein amorphen Matrix studieren zu können, ist es zweckmäßig, die Photoorientierung unter Ausschluß von Oberflächengitter-Effekten zu analysieren. Aus diesem Grund wurden zunächst in DR1P bei RT Hologramme mit relativ geringen Bestrahlungsstärken von  $30 \text{ mW/cm}^2$  eingeschrieben, um zu gewährleisten, daß keine Oberflächengitter gebildet werden. Die Temperaturabhängigkeit der anschließenden Chromophor-Relaxation wurde dann in folgender Weise erfaßt:

Neben der höheren Chromophor-Beweglichkeit bei Temperaturerhöhung spielt bei den Azomaterialien auch die thermische cis-trans-Rückisomerisierung eine wichtige Rolle für den Gesamtrelaxationsprozeß. Wie die optischen Messungen bei RT zeigten (Kapitel 5.2), sollte diese Rückisomerisierung jedoch innerhalb der ersten Minuten nach Abschalten der Belichtung abgeschlossen sein. Zur Eliminierung dieses Beitrags wurde nach jeder Belichtung zunächst 60 min gewartet, bis die Effizienz auf etwa  $2/3$  ihres Maximalwertes abgesunken war. Schließlich wurde die Probe schnell auf eine Temperatur oberhalb RT erhitzt und nach Einstellung isothermer Bedingungen konnte der weitere Relaxationsverlauf erfaßt werden (Abbildung 7.9):

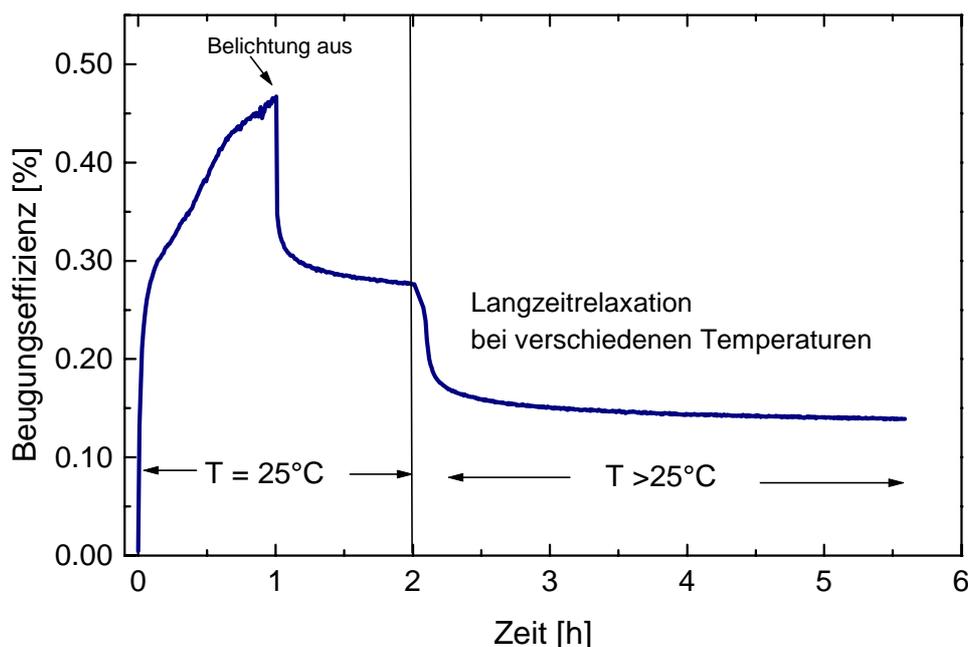


Abbildung 7.9: Aufbau und thermische Relaxation eines Brechungsindexgitters von DR1P

Die für verschiedene Temperaturen zwischen RT und  $T_g$  über einen Zeitbereich von  $2\frac{1}{2}$  h erhaltenen Relaxationskurven sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, lassen sich derartige Relaxationsprozesse durch Exponential- bzw. KWW-Terme anpassen. Für zuverlässige Absolutwerte von  $\tau$  ist es aber entscheidend, eine möglichst exakte Anpassung an die Meßwerte vorzunehmen. Aus diesem Grund wurden mehrere Testfunktionen gewählt und die Residuum-Plots der Anpassungen wurden miteinander verglichen. Abbildung 7.11 zeigt dies am Beispiel der Relaxationskurve für  $T = 58^\circ\text{C}$

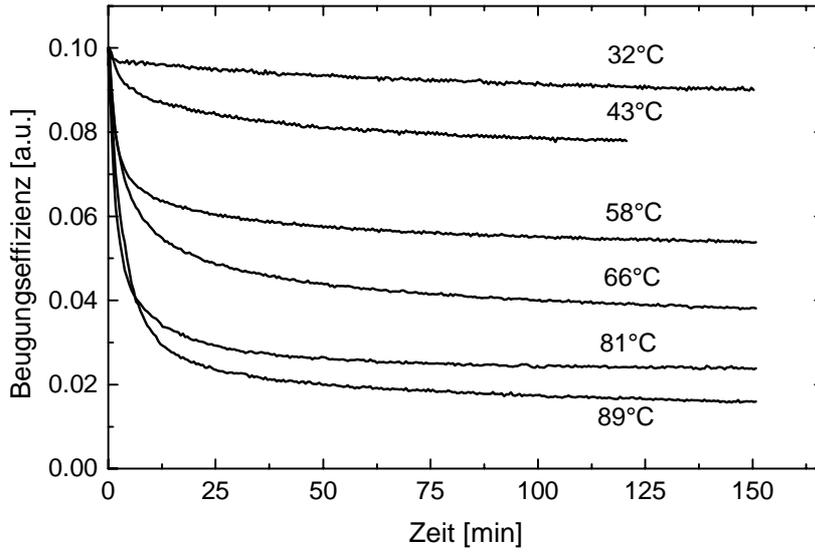
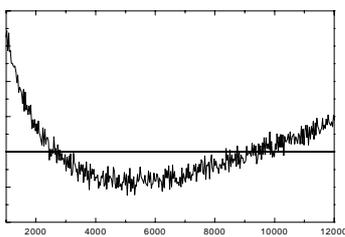
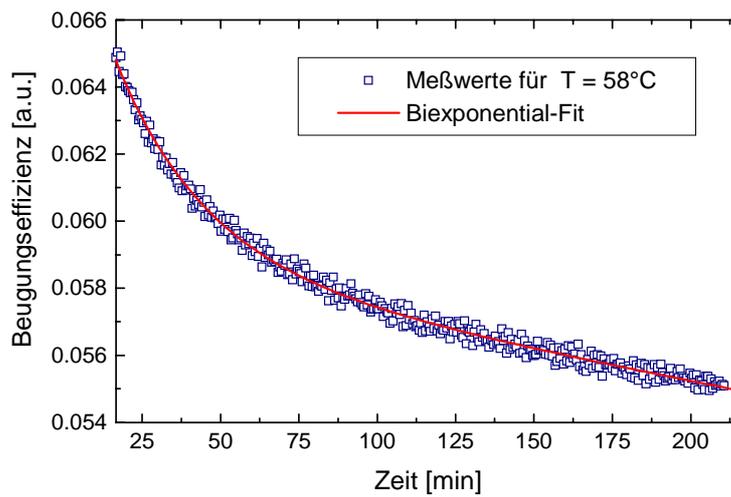
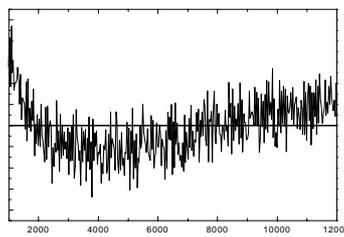


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit der Gitter-Relaxation im amorphen DRIP



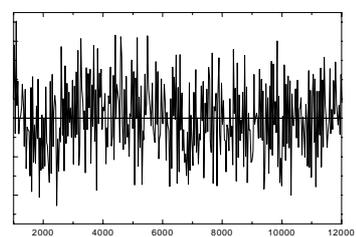
a) Monoexponentiell

$$f(t) = A \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}$$



b) KWW:

$$f(t) = A \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta}$$



c) Biexponentiell:

$$f(t) = A \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + B \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)}$$

Abbildung 7.11: Anpassung der thermischen Langzeitrelaxation von DRIP

Bei reinen Brechungsindex-Gittern ist die Brechungsindexänderung  $2n_1$  ein direktes Maß für die Chromophor-Ordnung. Für kleine Absolutwerte der Beugungseffizienz ist nach Gleichung

9.18 die Näherung  $\eta(t) \propto [n_1(t)]^2$  zulässig. Zur Beschreibung des Abklingverhaltens der Beugungseffizienz sind die Testfunktionen  $f(t)$  daher in folgende Gleichung einzusetzen:

$$\eta(\tau) = [f(t)]^2 + C \quad (7.2)$$

Der Fit-Parameter  $C$  repräsentiert dabei den Beitrag der inkohärenten Untergrundstreuung der Proben. Dieser Wert ist aus dem Experiment vor Einschreiben eines Gitters zugänglich und wird bei der Anpassung konstant gehalten.

Die Anpassung durch eine Biexponential-Funktion liefert die besten Ergebnisse (Abbildung 7.11). Zwar läßt sich durch Einführung zusätzlicher Exponentialterme das Residuum noch geringfügig verbessern, jedoch verliert die Funktion durch die Zunahme an variierbaren Fit-Parametern dabei an Aussagekraft.

Die aus der Anpassung erhaltenen Abklingzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  unterscheiden sich um etwa zwei Größenordnungen (Tabelle 7.3):

T [°C]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [h]
31	47 ± 14	139 ± 31
43	25 ± 3	92 ± 12
58	24 ± 1	72 ± 5
66	22.5 ± 1	28 ± 1
81	17.5 ± 1	28 ± 2
89	17 ± 1	11 ± 0.3

Tabelle 7.3: Relaxationszeiten aus der Biexponential-Anpassung der thermischen Gitterrelaxation

Aus der großen Diskrepanz zwischen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  wird verständlich, daß eine Anpassung über eine Relaxationszeitverteilungsfunktion wenig sinnvoll ist. Der Gesamtrelaxation scheinen nach Abschluß der thermischen Isomerisierung demzufolge mindestens zwei Prozesse zu Grunde zu liegen, die sich auf unterschiedlichen Zeitskalen abspielen: ein relativ schneller Prozeß, der im Bereich von Minuten verläuft und ein langsamer Beitrag, der sich im Bereich mehrerer Tage bewegt. Beide Prozesse sind thermisch aktiviert, zeigen also in einer Arrheniusauftragung einen linearen Verlauf, wobei für den „schnellen“ Prozeß eine Aktivierungsenergie von  $E_{a1} = 14$  kJ/mol und für den langsamen Prozeß ein Wert von  $E_{a2} = 37$  kJ/mol gefunden wird.

Bei der Diskussion dieser Relaxationsprozesse ist zu berücksichtigen, daß die relaxierenden Molekülgruppen infolge der vorausgegangenen Isomerisierungszyklen stets einer veränderten Umgebungsstruktur ausgesetzt sind. Die photochemische Isomerisierung erfordert zusätzliches freies Volumen und der Isomerisierungsprozeß kann einen Plasticizer-Effekt auf die Matrix ausüben [72]. Das untersuchte Polymer DR1P wurde ursprünglich als elektrooptisch aktives Polymer für den Einsatz im Bereich der nichtlinearen Optik (NLO) entwickelt

[25]. Die stark polaren Azo-Gruppen eignen sich für eine Ausrichtung der Chromophore durch elektrische Felder (Polungstechniken) [73]. Diesbezügliche Arbeiten haben eine hohe Langzeitstabilität der durch Polung orientierten Proben nachgewiesen. [74]. Dabei ist zu beachten, daß die Orientierung durch pyroelektrische Polung keinen Isomerisierungsprozeß erfordert. Ein Vergleich der Chromophor-Relaxation im Polungsexperiment mit den im optischen Experiment beobachteten Relaxationen sollte daher Aufschluß geben über den Einfluß der genannten Isomerisierungseffekte auf die thermische Chromophor-Reorientierung. In einer gemeinsamen Arbeit mit Gerhard-Mulhaupt et al. [75] wurde dieser Frage nachgegangen.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxation im optischen Gitterexperiment wurde mit derjenigen der pyroelektrischen Polung und mit der dielektrischen  $\alpha$ -Relaxation des Materials verglichen:

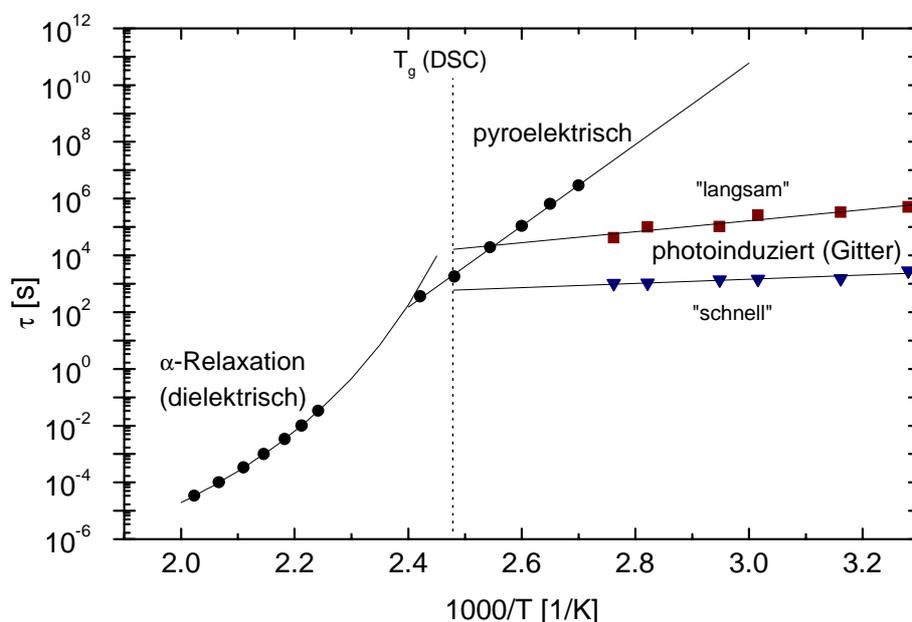


Abbildung 7.12: Dielektrische, pyroelektrische und Gitterrelaxationen in der Arrhenius-Auftragung

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, koppeln Gitterrelaxation und Polungsrelaxation in etwa an die  $\alpha$ -Relaxation des Verglasungsprozesses an. Mit abnehmender Temperatur relaxiert die pyroelektrisch induzierte Chromophor-Ordnung jedoch wesentlich langsamer zurück, als die optisch induzierte (Abbildung 7.12). Vereinfacht kann man sagen, daß die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung zusätzliches freies Volumen im Glaszustand schafft, welches nach der thermischen Rückisomerisierung der cis-Moleküle nur sehr langsam reduziert wird [73,76,77]. Da in dem untersuchten amorphen Polymer kooperative Chromophor-Wechselwirkungen offensichtlich keinen nennenswerten Einfluß ausüben, führen konformative Relaxationen des Polymer-Backbone und der Seitengruppen allmählich wieder zu einer isotropen Verteilung der Chromophor-Orientierung. Die Chromophor-Relaxation kann somit gewissermaßen als eine Fortsetzung der  $\alpha$ -Relaxation im Glaszustand aufgefaßt werden, die hier allerdings thermisch aktiviert verläuft [38], da sich das freie Volumen dabei nur wenig mit der Temperatur ändert.

## 7.2.2 Temperaturabhängige Relaxation der Chromophor-Ordnung

Das Relaxationsverhalten der LC-Materialien im optischen Experiment unterscheidet sich deutlich von dem des amorphen DR1P:

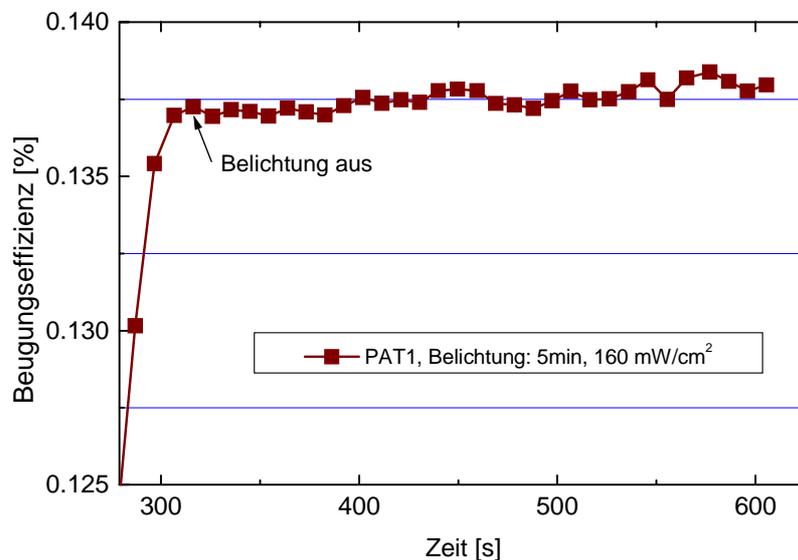


Abbildung 7.13: „Negative“ Relaxation von PAT1 bei Raumtemperatur

Statt des zu erwartenden Abklingverhaltens wächst die Beugungseffizienz nach Ende der Belichtung weiterhin an, ein Verhalten, das sowohl für die PAT- als auch für die TAM-Materialien beobachtet wird. Deutlich wird der kooperative Einfluß der Mesophase, wenn man dieses „negative“ Relaxationsverhalten [2,58] bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleicht, wie am Beispiel des smektischen TAM1 im Doppelbrechungsexperiment verdeutlicht werden soll:

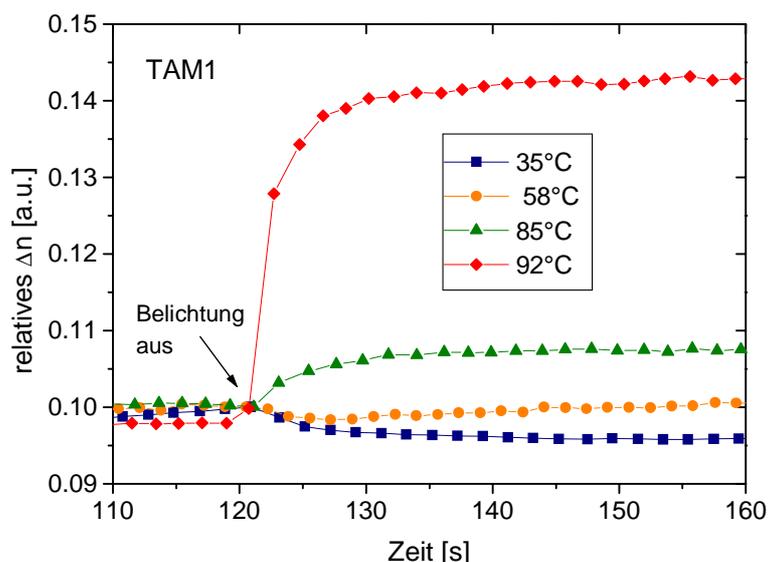


Abbildung 7.14: Temperaturabhängige Änderung der photoinduzierten Doppelbrechung von TAM1 nach Abschalten der Belichtung

Offensichtlich führt sowohl die Ausbildung der smektischen Phase als auch der nematisch-kolumnaren Phase zu einer Stabilisierung und Verstärkung der photoinduzierten Chromophor-Orientierung. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Messungen an nematischen Azo-Polymeren und werden dort auf kollektive Orientierungsprozesse der Comesogene aufgrund des nematischen Potentials zurückgeführt [58]. Anders als bei den teilkristallinen bzw. amorphen Systemen sollte eine thermische Behandlung der Proben demnach zu einer Erhöhung des photoinduzierten Orientierungsgrades führen. Ein solcher thermischer Gain-Effekt wird tatsächlich auch für beide LC-Systeme beobachtet. Da sich die Charakteristik des Effektes für die smektischen und nematisch-kolumnaren Materialien in einigen Punkten deutlich unterscheidet, sollen zunächst beide Systeme getrennt diskutiert werden:

### 7.3 Der thermische Gain-Effekt in den LC-Materialien

Die flüssigkristallinen Modellsysteme unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Thermodynamik von den bisher behandelten amorphen und teilkristallinen Systemen: Zwar lassen sie sich aus Lösung amorph präparieren, jedoch weisen sie oberhalb  $T_g$  einen thermodynamisch stabilen flüssigkristallinen Ordnungszustand auf. Die flüssigkristalline Selbstorganisation führt dabei zu einer geordneten Struktur ohne den Einfluß äußerer gerichteter Kräfte geschieht dies allerdings nur auf mikroskopischer Ebene: Es bilden sich Polydomänen ohne makroskopische Vorzugsorientierung der Mesogene. Die flüssigkristalline Strukturbildung resultiert daher nicht in einem Dichroismus, wohl aber in einer Texturbildung, die zu einer detektierbaren Doppelbrechung führt.

Die entscheidende Frage im Hinblick auf die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist in diesem Zusammenhang, ob die photoinduzierte Vorzugsorientierung der Chromophore Einfluß nehmen kann auf die Domänenbildung der Mesogene. Bisherige Arbeiten zu diesem Thema beschränken sich auf die Untersuchung nematischer und smektischer Seitengruppencopolymere. Diese Arbeiten zeigen, daß die photoinduzierten Strukturveränderungen in der flüssigkristallinen Matrix offensichtlich beim Erwärmen oberhalb  $T_g$  nicht gelöscht werden, sondern im Gegenteil eine Kontrastverstärkung optisch eingeschriebener Information beobachtet wird (thermischer Gain-Effekt, [14]) und es zu einer deutlichen Zunahme des optischen Dichroismus kommt [15]. Gemeinsam ist diesen Systemen ferner, daß die photoadressierbare Azo-Seitengruppe nicht mit der kalamitischen Mesogen-Gruppe identisch ist. In diesen Copolymeren ist jedoch eine kooperative Mitorientierung der photochemisch inaktiven Mesogen-Gruppe durch die photoorientierte Azo-Gruppe nachgewiesen worden [8,9,78]:

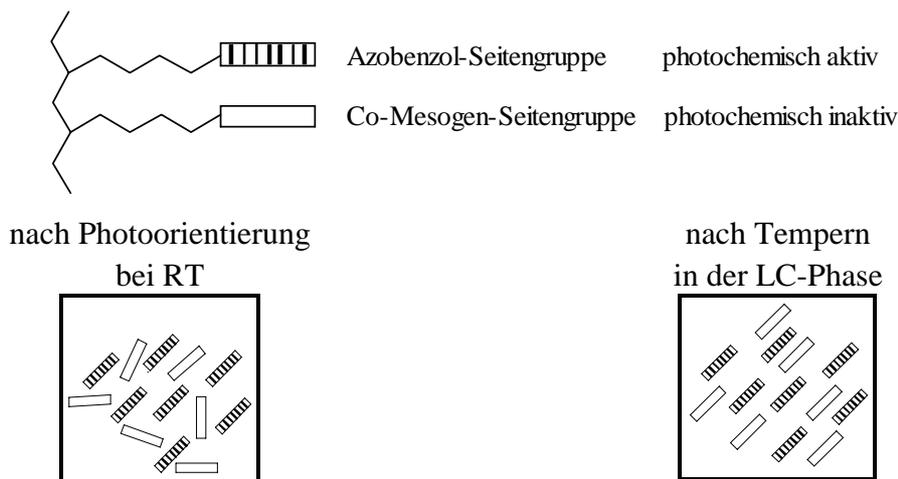


Abbildung 7.15: Prinzip des kooperativen Effektes bei der photoinduzierten Umorientierung in Seitengruppen-Copolymeren

Dieser kooperative Umorientierungsprozeß wird in den zitierten Arbeiten als Ursache für die hohe thermische Stabilität der Photoorientierung und als Motor für die Verstärkung der Photoorientierung in der LC-Phase der Copolymere gesehen [79]. Jedoch ist bisher wenig bekannt über den genauen Mechanismus des Verstärkungseffektes. Auch sind bisher nur wenige LC-Materialien untersucht worden, bei denen die photoadressierbare Einheit mit der mesogenen Gruppe identisch ist, noch solche Systeme, und - soweit bekannt - noch gar keine, bei denen die Mesogen-Komponente eine völlig andere Molekülgeometrie besitzt als die photoadressierbare Gruppe.

Gerade an diese Punkte knüpft die vorliegende Arbeit an, da mit den Trisazomelaminen LC-Materialien zur Verfügung stehen, bei denen die photochrome Azo-Gruppe gleichzeitig als Mesogen-Einheit fungiert, während mit den Pentain-Azo-TNF-Trimeren eine Klasse von kolumnaren Flüssigkristallen realisiert wurde, bei denen die photoadressierbare Einheit (kalamitisch) und die Mesogen-Gruppe (diskotisch) unterschiedliche Formanisotropie aufweisen und damit auch zu verschiedenen Strukturbildungsprinzipien neigen.

### 7.3.1 Gain-Effekt in smektischer LC-Umgebung (TAM-Systeme)

Abbildung 7.16 zeigt die temperaturabhängige Änderung der Beugungseffizienz eines bei RT eingeschriebenen Gitters für TAM2:

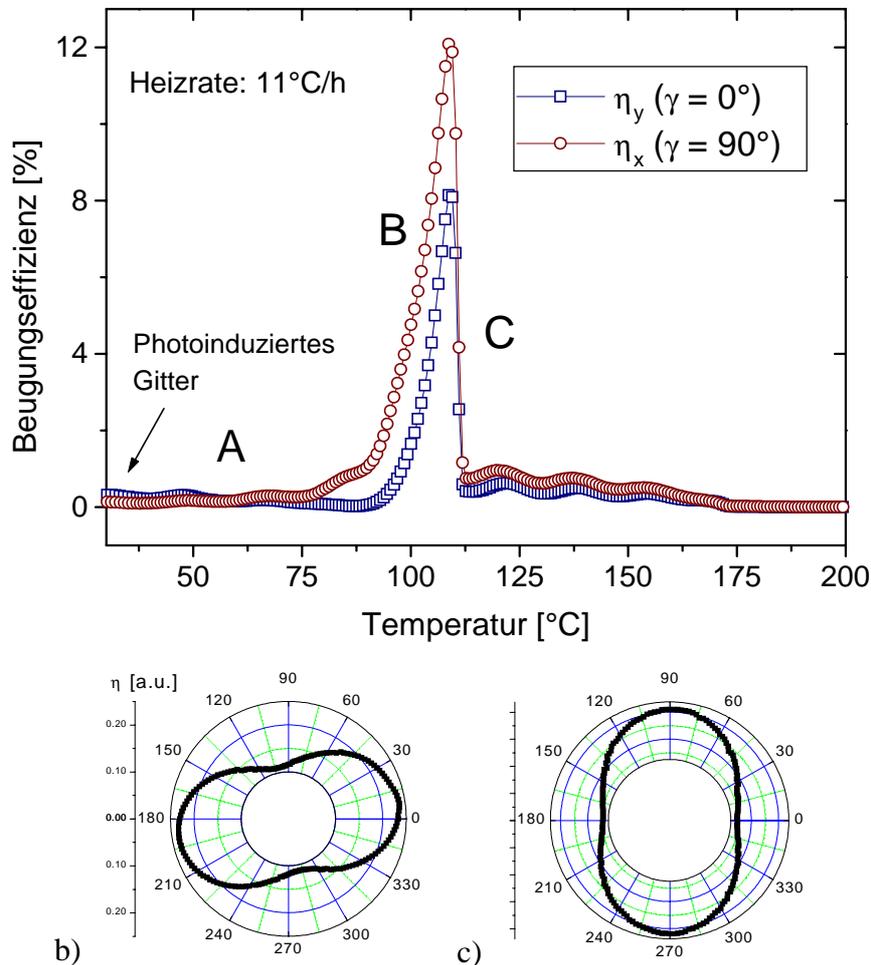


Abbildung 7.16: a) Thermische Entwicklung eines Gitters in TAM2 (Heizrate = 11°C/h, b): Anisotropiecharakteristik nach Belichtung, c) Anisotropie nach thermischer Entwicklung

Man beobachtet mit zunehmender Temperatur eine signifikante Kontrastverstärkung des holographischen Gitters, wobei sich der Verstärkungseffekt durch die folgenden Punkte charakterisieren lässt:

- A) Drehung der Anisotropieachse um nahezu  $90^\circ$  schon deutlich vor dem Effizienzzuwachs
- B) Erhöhung der Effizienz um mehr als eine Größenordnung
- C) Steiler Abfall von  $\eta$  auf das ursprüngliche Niveau noch innerhalb der Mesophase bei  $109^\circ\text{C}$  und schließlich allmähliches thermisches Löschen des Restgitters oberhalb  $110^\circ\text{C}$

### 7.3.1.1 Charakterisierung des Gain-Prozesses im holographischen Gitterexperiment

Um den mikroskopischen Ursprung dieses Prozesses aufdecken zu können, sollen die genannten Punkte im folgenden durch weiterführende experimentelle Befunde charakterisiert und beurteilt werden:

#### A) Drehung der optischen Anisotropie-Achse

Im nachfolgend beschriebenen Experiment wurde die Beugungseffizienz eines bei RT eingeschriebenen Gitters in Abhängigkeit vom Winkel der Lesestrahlpolarisation ( $\gamma$ ) für verschiedene Temperaturen aufgezeichnet. Dazu wurde die Temperatur schrittweise um einige Kelvin erhöht und bis zur Einstellung isothermer Bedingungen gewartet. Die Abbildung zeigt qualitativ die Drehung der optischen Achse anhand von 4 ausgewählten Polardiagrammen:

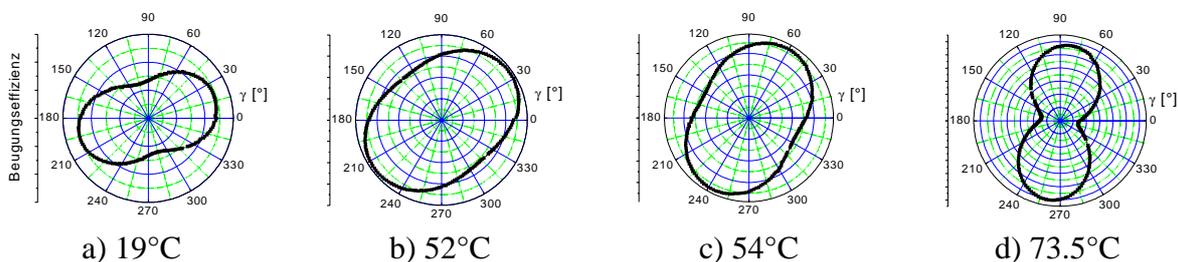


Abbildung 7.17: Temperaturabhängige Drehung der Anisotropieachse eines Gitters in TAM2

Durch Anpassung der Gleichung 6.1 an die Meßdaten erhält man genaue Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des Shift-Winkels  $\gamma_0$  und des Anisotropieverhältnisses  $q_{\text{aniso}}$ :

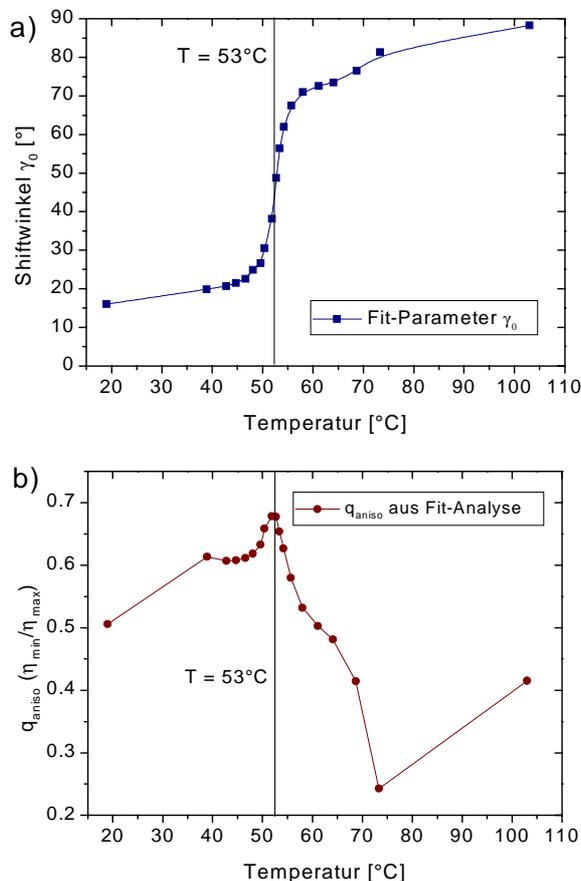


Abbildung 7.18: Temperaturabhängigkeit von a)  $\gamma_0$  und b) vom Anisotropieverhältnis  $q_{\text{aniso}}$

Wie aus den Abbildungen 7.18a und b zu erkennen ist, liefert die Analyse eine charakteristische Übergangstemperatur für die Änderungen der optischen Gitteranisotropie: Die Drehung der Anisotropieachse erfolgt nicht linear mit zunehmender Temperatur, sondern vollzieht sich fast sprunghaft bei 53°C. Genau an dieser Stelle ändert auch das Anisotropieverhältnis seine Temperaturabhängigkeit: Die zunächst beobachtete Abnahme der Gitter-Anisotropie mit zunehmender Temperatur kann auf thermische Relaxationsprozesse zurückgeführt werden. Bei rein amorphen Materialien sollte sich dieser Trend fortsetzen, bis eine isotrope Verteilung der Chromophore erreicht ist ( $q_{\text{aniso}} = 1$ ). Einhergehend mit der Drehung der optischen Achse erfährt das Gitter in der TAM2-Probe jedoch oberhalb 53°C eine deutliche Verstärkung der Anisotropie. Erst im Bereich des Gain-Maximums wird ein erneutes Abklingen der Gitteranisotropie gefunden.

Eine Oberflächenprofilanalyse der belichteten Filmoberfläche vor (RT) und unmittelbar nach der thermisch induzierten Anisotropieachsen-Drehung (62°C) zeigte, daß der Prozeß nicht mit nennenswerten Veränderungen der Oberflächenstruktur verbunden ist. Es liegt daher die Vermutung nahe, die Ursache der Anisotropieachsen-Drehung in einem molekularen Reorientierungsprozeß der Chromophore zu suchen. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der dielektrischen Messungen gestützt (Kapitel 3.5), die gezeigt haben, daß der bei Frequenzen um 1 MHz noch bis etwa 50°C detektierbare Relaxationsprozeß 2 offenbar empfindlich vom flüssigkristallinen Potential abhängt und auf Relaxationsbewegungen der mesogenen Azo-Chromophore zurückzuführen ist.

Die Schwierigkeit dieser Interpretation besteht jedoch darin, daß die Temperatureinwirkung ungerichtet verläuft und daher selbst keine Vorzugsorientierung erzwingen kann. Nur wenn das System gleichzeitig eine gerichtete Kraft erfährt, ist eine kollektive Ausrichtung der Mesogene in eine Vorzugsorientierung denkbar. Dafür gibt es im betrachteten System grundsätzlich zwei Alternativen:

- Die anisotropen Mesogenwechselwirkungen der bereits optisch vororientierten Moleküle zwingen benachbarte Mesogene in eine gemeinsame Vorzugsorientierung.
- Wechselwirkungen der Mesogene mit dem Substrat oder der freien Filmoberfläche führen zu einer Orientierungsänderung entlang der Schichtnormalen (Z-Richtung).

Eine Erhöhung der Anisotropie kann im holographischen Gitter jedoch nur beobachtet werden, wenn der Reorientierungsvorgang in den belichteten und unbelichteten Bereichen jeweils unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Theoretisch ergeben sich für eine Reorientierung in X-, Y- oder Z-Richtung eine Vielzahl von Möglichkeiten, die zu einer Drehung der Gitter-Anisotropie führen. Einige dieser Varianten sind dabei mit einer Umkehr des Vorzeichens von  $\Delta n$  verbunden. Daher soll geprüft werden, ob der beobachtete Prozeß mit einer Änderung des Vorzeichens der photoinduzierten Doppelbrechung verbunden ist:

Nach dem Formalismus der Photoselektion ist die optisch induzierte Doppelbrechung definitionsgemäß negativ (siehe Kapitel 9.2.2). Die Brechungsindexänderungen im Gitterexperiment können allerdings nicht vorzeichenssensitiv erfaßt werden.

Eine Aussage über das Vorzeichen von  $\Delta n$  liefert jedoch das Doppelbrechungsexperiment unter Verwendung einer  $\lambda/4$ -Platte und der Auslenkung des Analysators um den Winkel  $\alpha$  aus

der gekreuzten Stellung (siehe Kapitel 9.2.2). Abbildung 7.19a zeigt, daß die photoinduzierte Doppelbrechung in dieser Meßanordnung im negativen Bereich skaliert.

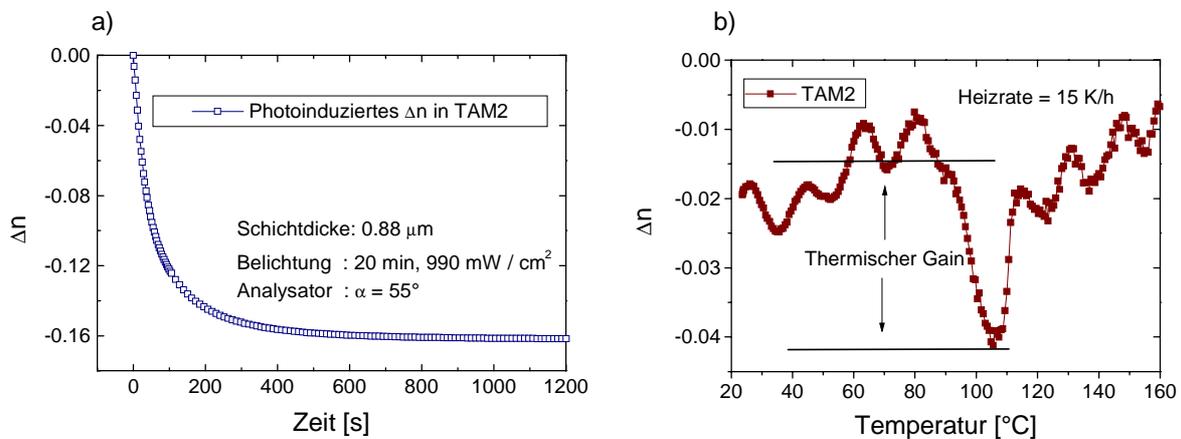


Abbildung 7.19: Vorzeichensensitive Messung der photoinduzierten Doppelbrechung in TAM2 a) Verlauf von  $\Delta n$  im Belichtungsexperiment b) Temperaturabhängigkeit von  $\Delta n$  einer nicht bis in die optische Sättigung belichteten Probe

Die thermische Entwicklung einer photoinduzierten Orientierung in TAM2 führt allerdings nicht zu einem Vorzeichenwechsel von  $\Delta n$  (Abbildung b). Damit scheidet beispielsweise eine Reorientierung der Chromophore innerhalb der belichteten Bereiche aus der XZ- in die YZ-Ebene aus.

Anhand der relativen Änderung der Orientierungsfaktoren  $K_{ay}$  und  $K_{ax}$  kann man sich ein qualitatives Bild davon verschaffen, wie sich für einen gedachten Reorientierungsprozeß die Beugungseffizienzen  $\eta_y$  und  $\eta_x$  ändern sollten. Dies ist in Abbildung 7.19b für den Photoorientierungsprozeß (a) und für zwei Beispiele (b+c) einer nachfolgenden thermisch induzierten Chromophor-Reorientierung illustriert. Für die resultierenden Beugungseffizienzen sind dabei die Differenzen in den Orientierungsfaktoren  $\Delta K$  für belichtete und unbelichtete Bereiche des Gitters maßgeblich. Die Orientierungsfaktoren  $K_{ax}$ ,  $K_{ay}$  und  $K_{az}$  wurden in diesem Schema durch die entsprechenden Achsenbezeichnungen X, Y und Z abgekürzt:

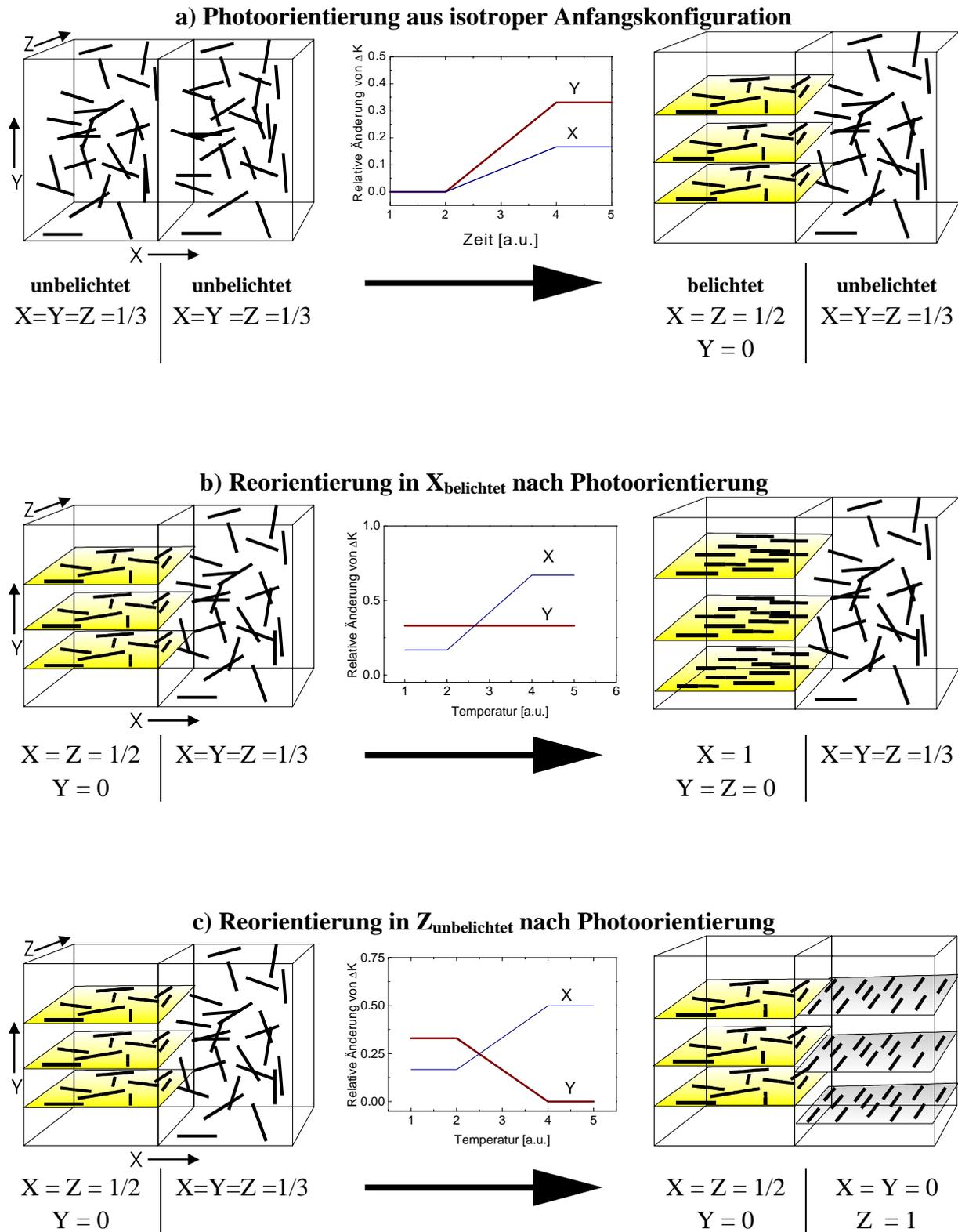


Abbildung 7.20: Chromophor-Orientierung und daraus resultierend Änderungen der Orientierungsfaktoren für drei unterschiedliche Beispielsituationen

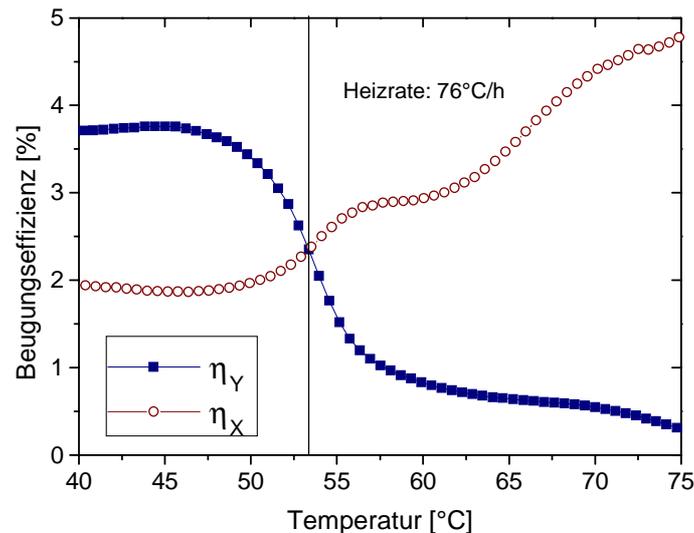


Abbildung 7.21: Messung der Beugungseffizienz unterhalb 80°C während der thermischen Entwicklung eines photoinduzierten Gitters

Ein Vergleich mit dem tatsächlichen Verlauf von  $\eta_y$  und  $\eta_x$  während der thermischen Behandlung (Abbildung 7.21) zeigt, daß nur Abbildung 7.20c qualitativ gut mit den Meßergebnissen übereinstimmt: Die Reorientierung der Chromophore in den unbelichteten Gitterbereichen parallel zu Z führt zu einer Drehung der Anisotropieachse um 90° bei gleichzeitiger Erhöhung der Gitteranisotropie, ohne daß sich dabei aber das Vorzeichen von  $\Delta n$  ändert.

Wenn ein solcher thermisch induzierter Reorientierungsprozeß auf Wechselwirkungen der kalmitischen Mesogene mit der Substratoberfläche zurückzuführen ist, dann sollte der Prozeß auch in einer unbelichteten Probe des Trisazomelamins nachweisbar sein. Weder UV/Vis-Untersuchungen noch Konoskopiemessungen einer mit 33°C/h auf 65°C aufgeheizten Probe von TAM2 lieferten jedoch Hinweise auf eine derartige Reorientierung in Z-Richtung. Es wird durch geeignete ortsauflösende Meßmethoden, die bisher nicht zur Verfügung standen, noch zu überprüfen sein, ob in der besonderen Geometrie des Gittermusters nicht doch innerhalb der unbelichteten Bereiche eine Chromophor-Reorientierung entlang der Z-Richtung stattfinden kann: Der zusätzliche Bedarf an freiem Volumen infolge der photochemischen Prozesse in den angrenzenden belichteten Bereichen könnte zu einem Druckgradienten führen, was bereits als Mechanismus für die Bildung von Oberflächengittern diskutiert wird [72]. Aus den Druckgradienten, die entlang des Gittervektors (X) laufen, resultiert damit eine gerichtete Kraft auf die unbelichteten Gitterstreifen, so daß die dort befindlichen Chromophore in eine neue Lage gezwungen werden könnten.

## B) Verstärkungsfaktor und Heizratenabhängigkeit

Nach [58] kann das Ausmaß der Verstärkung durch den Gain-Koeffizienten  $g$  beschrieben werden.  $g$  ist dabei das Verhältnis zwischen der Beugungseffizienz am Gain-Maximum und der Endeffizienz nach Abschalten der Belichtung:

$$g = \frac{\eta_{therm}}{\eta_{write}} \quad (7.3)$$

Wird ein Gitter von TAM2 thermisch entwickelt, welches zuvor nicht bis zur optischen Sättigung belichtet wurde, so können bei langsamen Heizraten Gainkoeffizienten bis  $g = 100$  beobachtet werden und es werden bei Filmdicken um  $1 \mu\text{m}$  Beugungseffizienzen von bis zu 30% beobachtet, was schon im Grenzbereich der theoretisch in dünnen Gittern erreichbaren Effizienz liegt [4158]. Da die Verstärkung holographischer Gitter in den TAM-Systemen jedoch mit einer deutlichen Änderung der Anisotropie-Charakteristik verbunden ist, sollte der Gain-Koeffizient zweckmäßiger auf die aus  $\eta_{par}$  und  $\eta_{snk}$  resultierenden Absolutwerte von  $\Delta n$  bezogen werden. Es wird daher definiert:

$$g_{\Delta n} = \frac{\Delta n_{max}}{\Delta n_{wrt}}, \text{ mit } \Delta n = 2n_{l,y} + 2n_{l,x} \quad (7.4)$$

Bei dieser Definition ist zu berücksichtigen, daß der aus der Beugungseffizienz des Gitters nach Gl. 9.19 berechnete  $\Delta n$ -Wert nur dann die Größe der tatsächlich induzierten Doppelbrechung richtig wiedergibt, wenn ein reines Phasengitter vorliegt. Wie später gezeigt wird, entstehen jedoch infolge der thermischen Behandlung ausgeprägte Oberflächengitter, die einen erheblichen Beitrag zur gemessenen Beugungseffizienz leisten. Damit wird das reine Phasengitter durch ein Amplitudengitter (Absorptionsmodulation) überlagert [81], so daß die Berechnung von  $\Delta n$  aus der resultierenden Gesamtbeugungseffizienz zu hohe Werte liefert. Andererseits kann aber auch die Ausbildung der Oberflächenmodulation auf die Orientierung der Chromophore rückwirken und damit einen zusätzlichen Beitrag zur tatsächlichen Doppelbrechung leisten. Eine Separation der Beiträge von Phasen- und Amplitudengitter wird in [81] beschrieben, ist jedoch aus den hier zur Verfügung stehenden Meßdaten nicht ohne weiteres möglich. Dennoch wird die Berechnung von  $\Delta n$  nach Gl. 9.19 im folgenden auch auf die thermisch verstärkten Gitter angewandt, um einen unmittelbaren Vergleich des photoinduzierten mit dem thermisch verstärkten Gitter zu ermöglichen.

In [58] wurde eine deutliche Abhängigkeit des Gain-Koeffizienten von der Höhe der Einschreibenergie beschrieben. Hierbei werden nach Überwindung eines Schwellenwertes die höchsten Verstärkungsfaktoren erreicht, wenn das System noch möglichst weit entfernt von der optischen Sättigung ist und damit niedrige photoinduzierte  $\Delta n$ -Werte aufweist. Dieser Befund soll im folgenden für die smektischen Trisazomelamine überprüft werden:

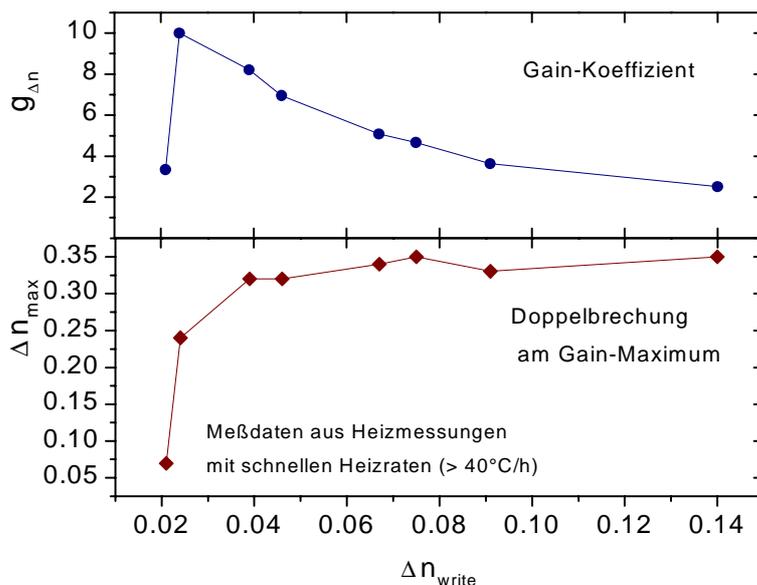


Abbildung 7.22: Abhängigkeit des Gain-Koeffizienten und der maximal erreichbaren Doppelbrechung von der photoinduzierten Doppelbrechung

Wie Abbildung 7.22 bestätigt, ist die beschriebene Abhängigkeit von der photoinduzierten Doppelbrechung nicht auf nematische Azo-Copolymere mit nicht photochromer Co-Mesogen-Einheit beschränkt, sondern wird auch bei LC-Materialien beobachtet, deren photoadressierbare Einheit gleichzeitig als mesogene Gruppe fungiert. Es ist verständlich, daß ein gewisser Mindestbeitrag an photoorientierten Molekülen vorhanden sein muß, um die Ausbildung des Gain-Prozesses zu ermöglichen, da andernfalls im Zuge des Aufheizprozesses die thermische Relaxation die schwache Ordnung der Mesogene zerstören würde, bevor der eigentliche Gain-Effekt einsetzen kann. Dieser Schwellenwert liegt für die Trisazomelamine bei  $\Delta n_{\text{write}} \approx 0.02$ , was einer Bestrahlung von etwa  $2 \text{ J/cm}^2$  entspricht. Ist diese Schwelle erst einmal überschritten, führt eine geringfügige weitere Erhöhung von  $\Delta n_{\text{write}}$  schon sehr bald zu den im Gain-Prozeß maximal erreichbaren  $\Delta n$ -Werten (Abbildung 7.22 unten), woraus die Maximalverstärkung von  $g_{\Delta n} \approx 10$  bei relativ kleinen Doppelbrechungsänderungen um 0.025 resultiert.

Wie bereits erwähnt, zeigt der Gain-Prozeß neben seiner Abhängigkeit von  $\Delta n_{\text{write}}$  auch eine deutliche Heizratenabhängigkeit im Bereich von 2 - 100 K/h.

Bei den langsamen Heizraten werden Gain-Koeffizienten von bis zu 10 beobachtet, während  $g_{\Delta n}$  für schnellere Heizraten deutlich abnimmt. Da sich die Messungen insgesamt jedoch auf vergleichsweise langsame Heizraten beschränken ( $< 2 \text{ K/min}$ ), zeigt dies, daß es sich beim thermischen Gain-Effekt um einen relativ langsamen Prozeß handelt, der nur durch lange Temperzeiten (im Stundenbereich) zu seiner vollen Ausprägung gelangt.

Letzendlich lassen schnellere Heizraten dem System nicht genügend Zeit, die maximal möglichen Doppelbrechungen hervorzurufen (siehe Abbildung 7.23).

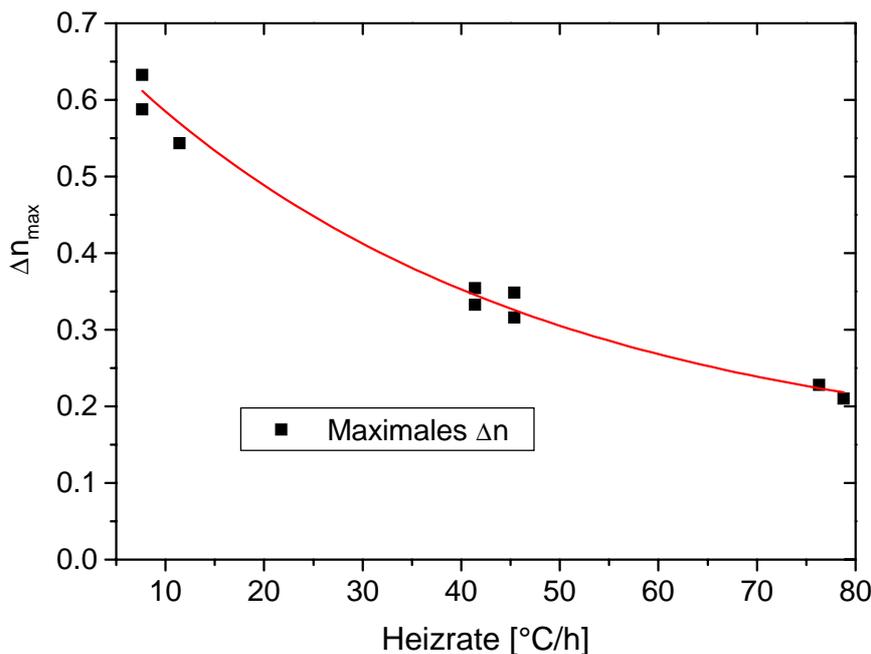


Abbildung 7.23: Heizratenabhängigkeit der Doppelbrechung am Gain-Maximum

Bei langsamen Heizraten können Doppelbrechungen von  $\Delta n > 0.5$  beobachtet werden. Diese Werte liegen aber deutlich oberhalb der Werte, die für photoorientierte Azo-Systeme bisher bekannt sind ( $\Delta n \approx 0.3$  [14,41]). Tatsächlich weisen selbst makroskopisch gut geordnete Monodomänen kalamitischer Azo-Chromophore in der Regel nur Doppelbrechungen von 0.2 bis 0.3 auf [82]. Es ist also davon auszugehen, daß die Erhöhung der Beugungseffizienz durch thermische Entwicklung und damit auch das Anwachsen von  $\Delta n$  nicht ausschließlich auf Reorientierungsprozesse zurückzuführen ist. Vielmehr wird ein wesentlicher Beitrag auch aus der Änderung der bereits in Kapitel 6 beschriebenen Oberflächenmodulationen und damit aus einem zusätzlichen Beitrag an Formdoppelbrechung resultieren, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

Wie bereits erwähnt zeigt auch die Temperaturlage des Gain-Maximums eine deutliche Heizratenabhängigkeit, wobei sich das Gain-Maximum mit zunehmender Heizrate zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dieser Trend erklärt sich daraus, daß dem Gain-Prozeß bei schnelleren Heizraten nicht genügend Zeit zur Verfügung steht, sich voll auszubilden: Noch bevor das theoretisch mögliche Gain-Maximum erreicht ist, muß sich das System schon auf eine höhere Temperatur einstellen. Eventuell ist der langsame Prozeß bei dieser höheren Temperatur noch nicht genügend stabilisiert, so daß ein frühzeitiges Zusammenbrechen des Signals beobachtet wird.

### C) Zusammenbruch des Gain-Signals

Läßt man dem System genügend Zeit zur thermischen Entwicklung (langsame Heizraten), so findet man einen relativ plötzlichen Abbruch des Gain-Signals bei 110°C. Dieser plötzliche Einbruch kann nicht in der Temperaturabhängigkeit des Saupe-Ordnungsparameters begründet sein, da dieser in der LC-Phase die folgende Temperaturabhängigkeit aufweisen sollte [82]:

$$S = \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)^b \quad (7.5)$$

Da man sich bei 110°C um mehr als 100°C unterhalb des Phasenübergangs in die isotrope Schmelze befindet, sollte der Ordnungsparameter hier nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen.

Wie Abbildung 7.24 verdeutlicht, korrespondiert der Gain-Zusammenbruch mit der Ausbildung der flüssigkristallinen Textur (LC-Doppelbrechung). Offensichtlich wird der Gain-Prozeß durch die Ausbildung der flüssigkristallinen Polydomänen empfindlich gestört. Dies gilt auch für TAM1, bei dem jedoch der Übergang um ca. 10°C zu tieferen Temperaturen verschoben ist, was in Zusammenhang mit dem ebenfalls um 10°C tiefer liegenden Phasenübergang von der SmX- in die SmA-Phase zusammenhängen könnte.

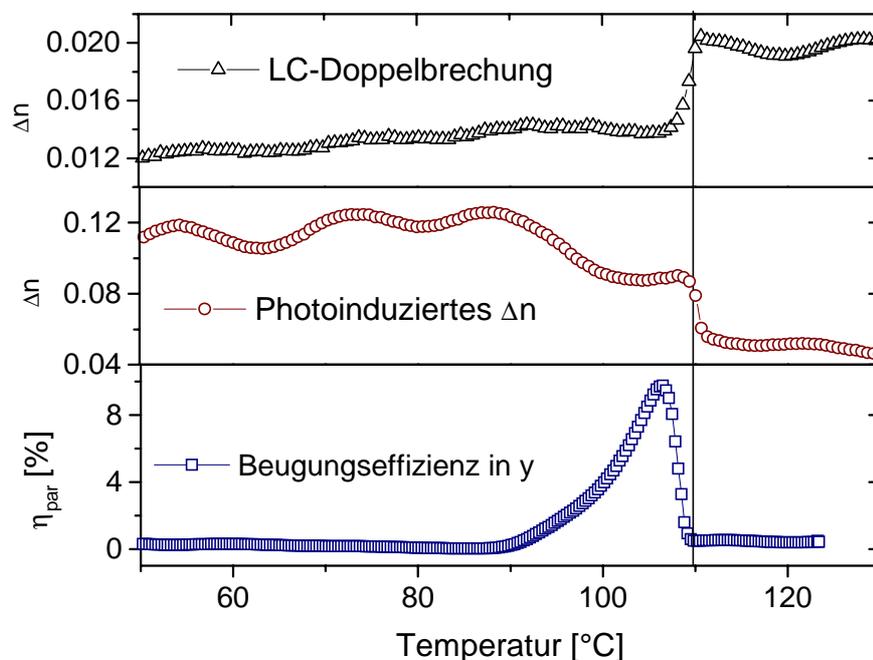


Abbildung 7.24: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Beugungseffizienz, photoinduzierter Doppelbrechung und LC-Doppelbrechung bei TAM2

Oberhalb von 110°C wird das Gitter nicht völlig gelöscht, sondern weist nahezu die ursprüngliche (photoinduzierte) Effizienz auf, jetzt allerdings mit um 90° gedrehter Anisotropieachse. Da sich die Anisotropiecharakteristik beim Gain-Einbruch nicht mehr ändert, ist ein erneuter makroskopisch gerichteter Reorientierungsprozeß als Ursache für den Rückgang der Effizienz an dieser Stelle unwahrscheinlich. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die bereits in Kapitel 7.3 diskutierte Bildung von Oberflächengittern den Gain-Prozeß wesentlich beeinflusst und der plötzliche Zusammenbruch des Gain-Signals auf signifikante Änderungen der Oberflächenstruktur infolge der thermischen Entwicklung zurückzuführen ist.

### 7.3.1.2 Gain-Effekt und Oberflächengitter

Die mit s-polarisierten Schreibstrahlen induzierbaren Oberflächengitter in TAM sind oftmals nur schwach ausgeprägt und scheinen auch empfindlich von der Oberflächenrauigkeit des Films abhängig zu sein: Bei stärkeren Oberflächenunebenheiten ist keine nennenswerte SRG-Bildung detektierbar, wobei die erhöhte Filmrauigkeit ohnehin schon das Auffinden einer regelmäßigen Oberflächenmodulation schwacher Ausprägung erschwert. Diese wenig ausgeprägten Oberflächengitter sollten lediglich einen geringen Beitrag zur gemessenen Beugungseffizienz leisten. Abbildung 7.25a zeigt das Profil eines solchen schwachen Oberflächengitters. Es wurde durch eine 5-minütige Bestrahlung mit  $630 \text{ mW/cm}^2$  erzeugt und weist eine Beugungseffizienz von 1.1 % auf:

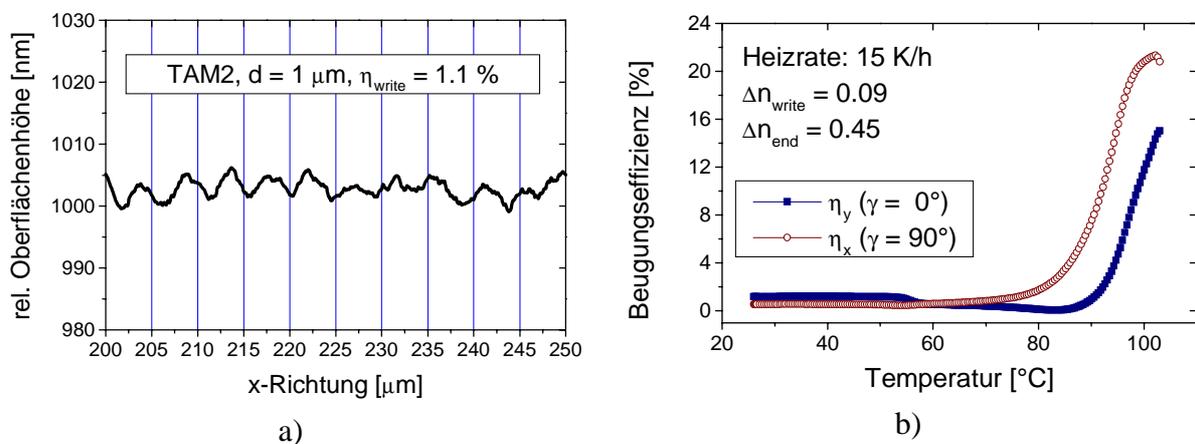


Abbildung 7.25: a) Schwaches Oberflächengitter in einem  $1 \mu\text{m}$  dicken Film von TAM2, b) Thermische Entwicklung des Gitters bis ins Gain-Maximum

Wird das eingeschriebene Gitter dann thermisch bis in den maximalen Effizienz-Bereich des Gain-Prozesses entwickelt und die Probe dann auf einem gekühlten Metallblock abgeschreckt, lässt sich der Zustand des Gitters weitestgehend bei RT einfrieren. Abbildung 7.26 zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberflächentopographie im belichteten Bereich der Probe:

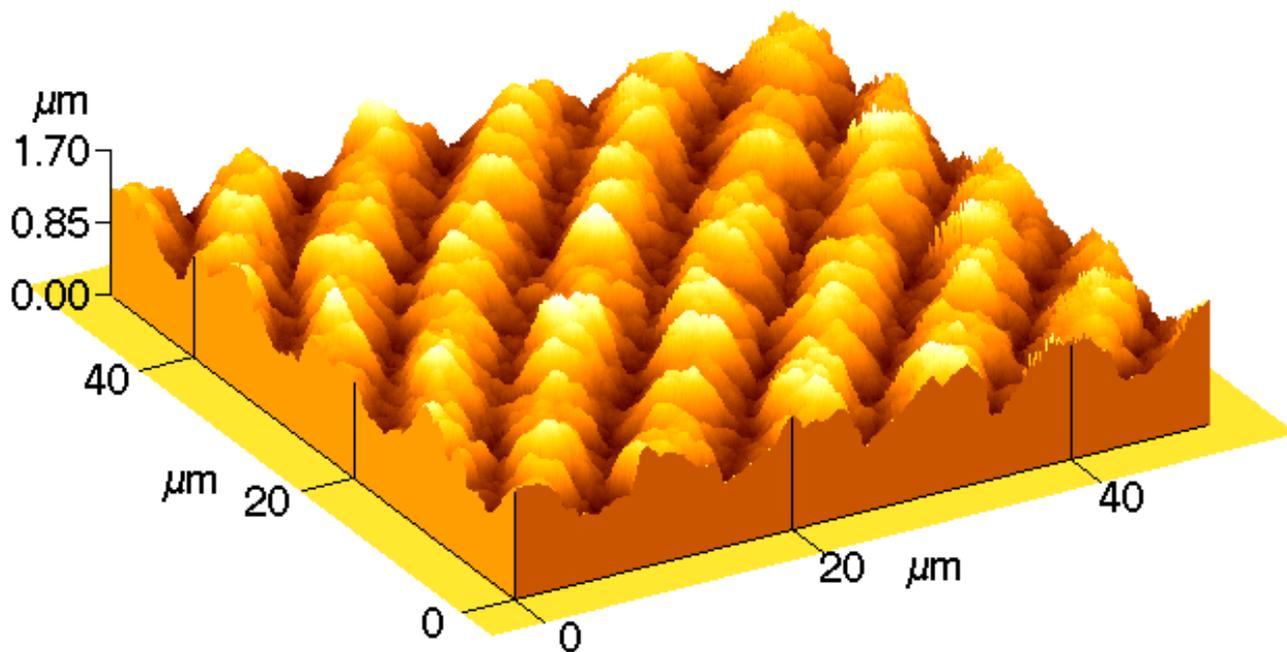


Abbildung 7.26 : AFM-Aufnahme des Oberflächengitters von TAM2 nach thermischer Behandlung

Wie deutlich zu erkennen ist, wird nach der thermischen Behandlung ein relativ stark ausgeprägtes Oberflächengitter gefunden mit einer mittleren Profiltiefe von ca. 400 nm (gegenüber rund 5 nm des ursprünglich optisch induzierten SRG).

Selbst beim Einschreiben mit relativ geringen Laserintensitäten und anschließender thermischer Behandlung mit schnelleren Heizraten kann eine ausgeprägte Oberflächengitter-Struktur entwickelt werden, wie das folgende Beispiel belegt, bei dem ein Film von TAM2 mit  $110 \text{ mW/cm}^2$  belichtet und anschließend mit einer Heizrate von 41 K/h entwickelt wurde:

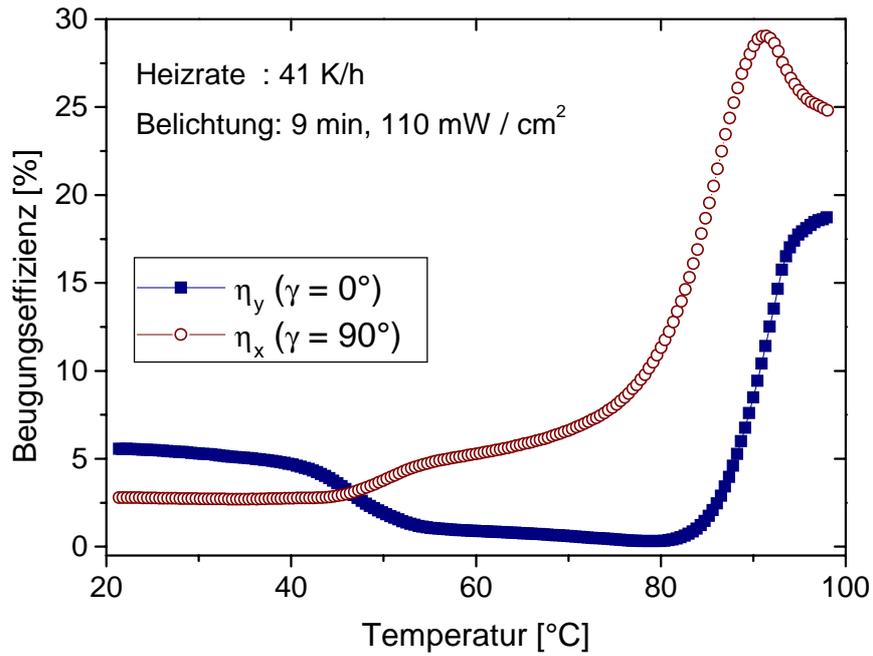


Abbildung 7.27:a) Thermische Entwicklung eines mit 110 mW/cm<sup>2</sup> belichteten Gitters unter Verwendung einer schnelleren Heizrate

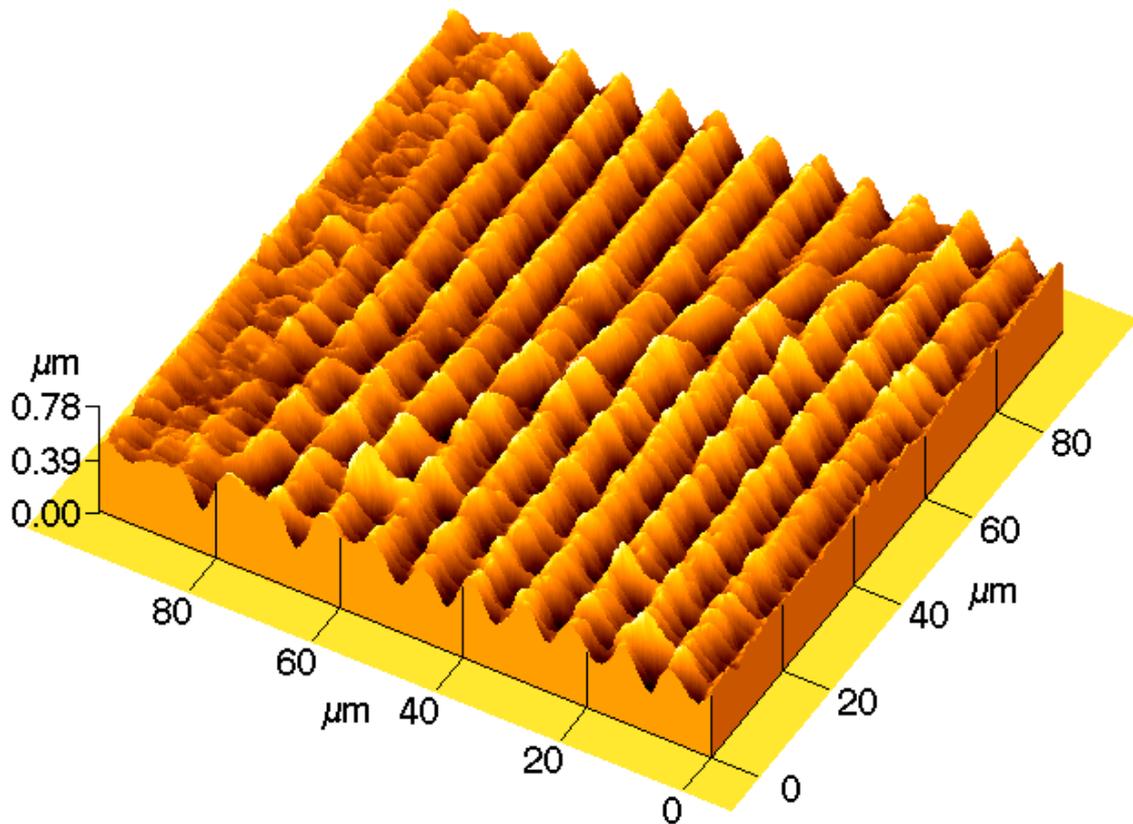


Abbildung 7.27: b) Oberflächentopographie des in TAM2 thermisch entwickelten Gitters

Die Beispiele belegen, daß der bisher beschriebene und vor allem vor dem Hintergrund der Chromophor-Orientierung diskutierte Gain-Effekt entscheidend durch die starke Ausprägung von Oberflächenmodulationen infolge der thermischen Entwicklung beeinflußt wird. Dieser zusätzliche Beitrag einer Oberflächenstrukturänderung während der thermischen Entwicklung ist in bisherigen Arbeiten zum thermischen Gain-Effekt nicht berücksichtigt worden. Stattdessen wurde der thermisch induzierte Effizienz-Anstieg allein auf Basis des Photoorientierungsmodells diskutiert und interpretiert [14,15,58].

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 7.26 bzw. 7.27b fällt auf, daß die Oberfläche entlang der Gitterstreifen eine sehr starke Rauigkeit aufweist. Tatsächlich tritt diese unstrukturierte Oberflächentopographie zum Randbereich der belichteten Fläche immer deutlicher hervor. Außerhalb der belichteten Zone findet man unregelmäßige Profilhöhenschwankungen von bis zu mehreren hundert nm, wie Abbildung 7.28 zeigt:

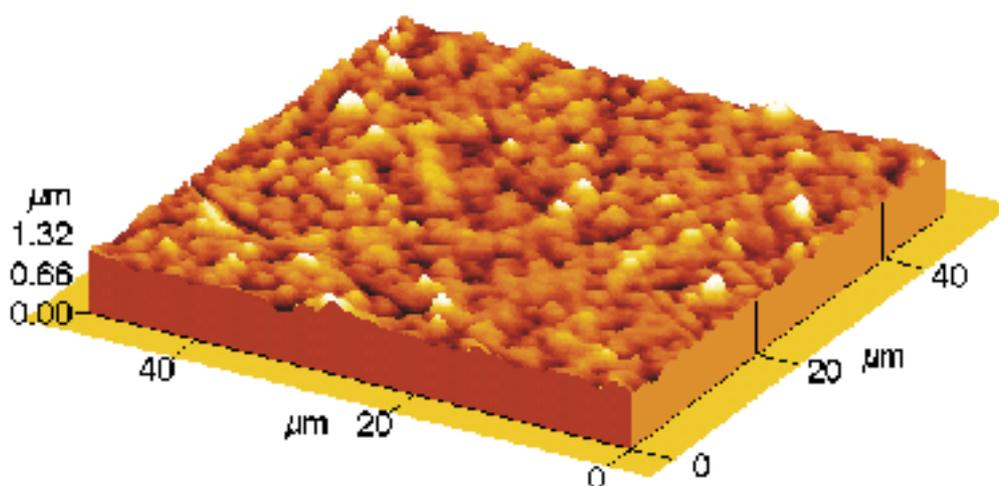


Abbildung 7.28: AFM-Aufnahme eines unbelichteten Bereiches einer Film-Probe von TAM2, nach thermischer Behandlung

Innerhalb der Belichtungszone ist die Oberflächenbeschaffenheit entlang des Gittervektors von der periodischen Gittermodulation dominiert. Offensichtlich hat die SRG-Bildung einen nivellierenden Einfluß auf die thermisch induzierte unstrukturierte Oberflächenveränderung. Allerdings erfährt das sinusförmige Profil des optisch induzierten Oberflächengitters neben der Amplitudenerhöhung eine deutliche Veränderung, wie aus Abbildung 7.29 ersichtlich ist. Zwar bleibt die periodische Struktur mit  $\Lambda \approx 5 \mu\text{m}$  auch nach dem Tempern erhalten, jedoch geht der sinusförmige Charakter der Modulation verloren: Die Talbereiche laufen deutlich spitzer zu als die Profilberge.

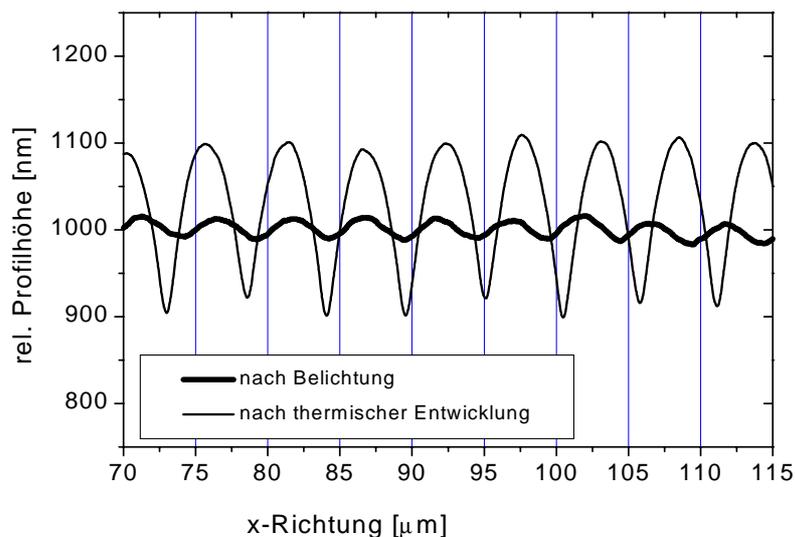


Abbildung 7.29: Profil-Charakteristik eines Oberflächengitters in TAM2 vor und nach thermischer Entwicklung

Diese Profiländerung und die starke Zunahme der Oberflächenrauigkeit durch das Tempern deuten darauf hin, daß sich während der thermischen Behandlung aufgrund der Ausbildung der LC-Phase Domänen bilden, die zu den beschriebenen Modifikationen führen. Vermutlich wird der Einfluß der Domänenbildung oberhalb  $109^{\circ}\text{C}$  so stark, daß die periodische Oberflächenmodulation im Gitterbereich nicht mehr aufrecht erhalten werden kann und das Oberflächengitter schließlich durch die unstrukturierte Oberflächenveränderung gelöscht wird. Allerdings kann abschließend nicht geklärt werden, ob diese Domänenbildung schon beim Aufheizen der Probe einsetzt oder erst durch den Abkühlvorgang induziert wird, da die zur Verfügung stehenden apparativen Möglichkeiten keine in-situ-Messung der thermisch induzierten Oberflächenmodifikation mittels AFM oder Dektak-Profilanalyse zuließen.

Die Vermutung, daß die Gitterstruktur durch eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit von flüssigkristallinen Proben gestört wird, findet eine Bestätigung in einer von Ramanujam et al. veröffentlichten Arbeit [83]. Ferner zeigten kürzlich Pedersen et al. [20], daß die Bildung von Oberflächengittern in flüssigkristalliner Matrix durch anisotrope Wechselwirkungen der flüssigkristallinen Mesogene erklärt werden kann (siehe auch Kapitel 9.4.4). Auf Basis der Maier-Saupe-Theorie entwarfen sie ein Mean-Field-Modell für den photoinduzierten Migrationsprozeß aufgrund der attraktiven Mesogen-Wechselwirkungen in calamitischen Flüssigkristallen. Zwar beschränkt sich diese Arbeit auf photoinduzierte SRG-Bildung, berücksichtigt also nicht den zusätzlichen Einfluß einer Temperaturvariation. Allerdings liefert sie zumindest qualitativ eine Bestätigung dafür, daß die in der vorliegenden Arbeit nach bisherigem Kenntnisstand erstmals beobachtete Verstärkung optisch induzierter Oberflächengitter durch thermisches Entwickeln im wesentlichen in den flüssigkristallinen Wechselwirkungen der Mesogene begründet ist.

### 7.3.1.3 Molekulares Modell des Gain-Prozesses in den smektischen Modellsystemen

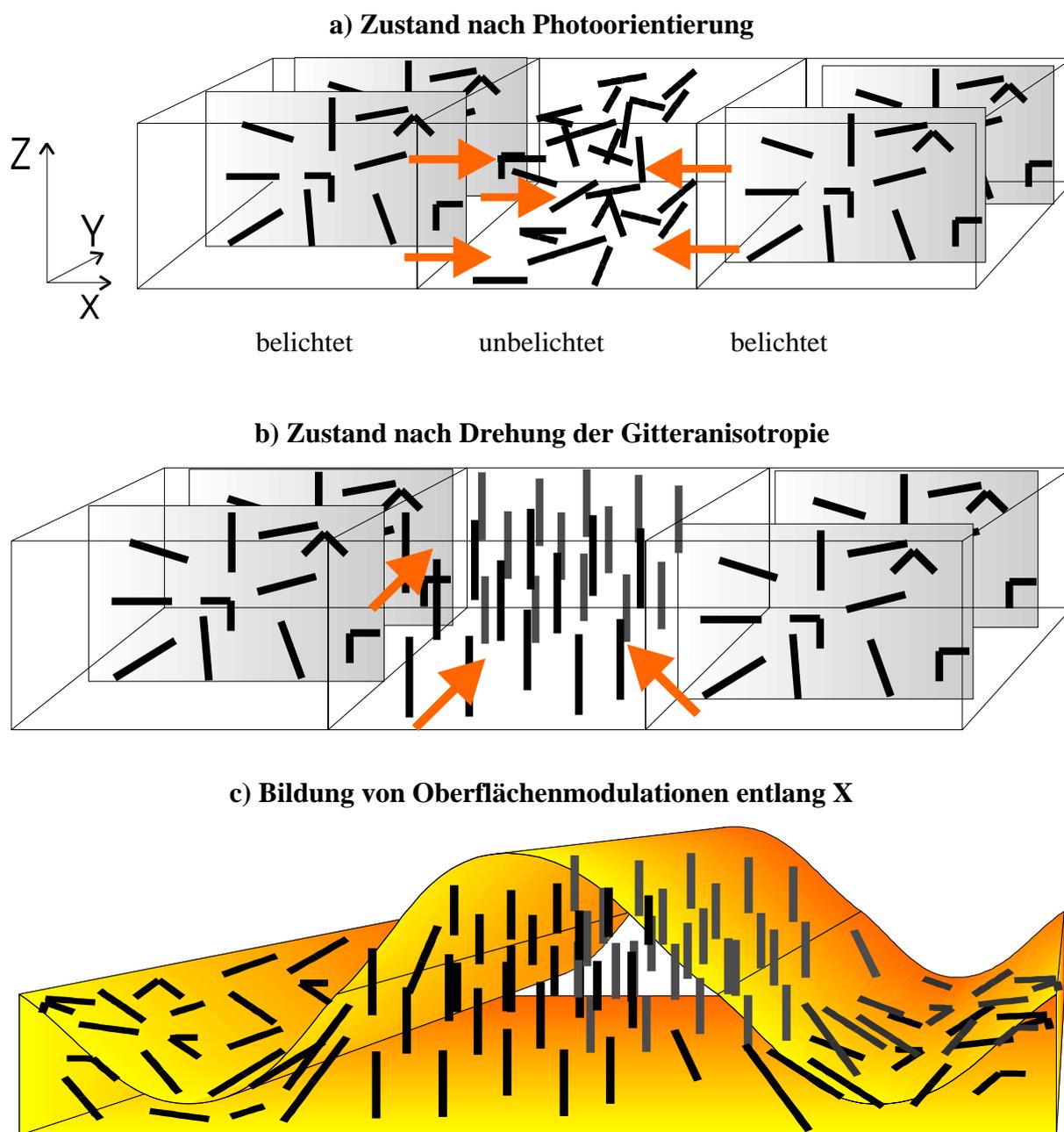
Abschließend sollen an dieser Stelle kurz die einzelnen Schritte zusammengefaßt werden, die dem thermischen Gain-Effekt in den smektischen Trisazomelaminen zugrunde liegen. Ausgangspunkt ist dabei ein bei Raumtemperatur in den amorph präparierten Film eingeschriebenes Gitter: Die Chromophore liegen nach vollständiger Photoorientierung innerhalb der XZ-Ebene der belichteten Bereiche (Abbildung 7.30a). Durch den zusätzlichen Bedarf an freiem Volumen während der Photoisomerisierung können sich in der Probe Druckgradienten entlang X aufbauen [72]. Aufgrund der nur langsam ablaufenden thermischen Rückisomerisierung befindet sich auch nach dem Ende der Belichtung noch ein nennenswerter Anteil der Moleküle im cis-Zustand, so daß vorerst das innere Druckgefälle aufrecht erhalten bleibt.

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Flexibilität der Mesogene innerhalb der Filmmatrix zu. Die von den belichteten Bereichen ausgehenden Druckgradienten könnten nun zu einer homöotropen Orientierung der Chromophore (parallel zu Z) innerhalb der unbelichteten Bereiche führen (Abbildung 7.30b). Eventuell spielt bei diesem Prozeß auch ein thermisch induzierter Aufbruch von im Bulk vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Melamin-Molekülen eine wichtige Rolle (siehe hierzu auch Kapitel 4.2).

Durch eine Orientierung entlang Z liegen die Chromophore in einer für den Migrationsprozeß günstigen side-by-side-Lage (siehe Kapitel 9.4.4, [20]): In dieser Orientierung können die attraktiven flüssigkristallinen Potentialkräfte entlang des Gittervektors wirken und damit den Massetransport in diese Richtung begünstigen. Es resultiert schließlich ein Zuwachs an Masse in den unbelichteten Bereichen des Gitters und gleichzeitig eine Verringerung in den belichteten Streifen (Abbildung 7.30c).

Nach diesem Modell resultiert also die thermisch induzierte Bildung bzw. Verstärkung von Oberflächengittern in den smektischen TAM-Systemen letztendlich aus den attraktiven Potentialwechselwirkungen der Mesophase. Die Vorzugsrichtung dieser Wechselwirkungen entlang X wird dabei durch den zusätzlichen Bedarf an freiem Volumen infolge der Photoisomerisierung vorgegeben. Ein nennenswerter Migrationsprozeß scheint aber im Glaszustand zunächst noch kinetisch gehemmt zu sein und kommt erst bei Temperaturerhöhung zum Tragen.

Erst oberhalb von 110°C kommt es schließlich zum Zusammenbruch der periodischen Gitterstruktur. Die Reorganisation der LC-Phase führt zu starken unregelmäßigen Oberflächenmodulationen, die das Oberflächengitter verzerren und letztendlich die regelmäßige Struktur zerstören.



*Abbildung 7.30: Modellvorstellung für den Mechanismus der Oberflächengitterbildung in TAM nach Belichtung mit Y-polarisierten Schreibstrahlen*

Für eine Überprüfung dieses Modellvorschlags sind insbesondere orts aufgelöste Meßverfahren notwendig, die spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen im Ortsraum des Gitters ermöglichen und somit direkte Aussagen über die Vorgänge in den belichteten und unbelichteten Gitterbereichen erlauben.

Für den vorgeschlagenen Mechanismus der SRG-Bildung spielen die intermolekularen Mesogenwechselwirkungen und damit insbesondere die Formanisotropie der Moleküle eine entscheidende Rolle. Der Übergang zu anderen Mesogenformen wie sie etwa in den kolumnaren PAT-Systemen realisiert sind, sollte auch zu einer deutlichen Veränderung in der Charakteristik des Gain-Prozesses führen. Dies soll im letzten Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden

### 7.3.2 Gain-Effekt in kolumnarer LC-Umgebung (PAT-Systeme)

Mit der Untersuchung der nematisch-kolumnaren PAT-Trimere in Hinblick auf die zuvor diskutierte thermische Verstärkung von Oberflächengittern sollen im wesentlichen zwei Fragen beantwortet werden:

- Ist die Ausbildung thermisch verstärkter Oberflächengitter an die Anwesenheit kalamitischer Mesogene gebunden?
- Lässt sich die Anisotropie-Charakteristik des Gain-Prozesses durch Variation der mesogenen Formanisotropie beeinflussen bzw. steuern?

Die Klärung dieser Fragen soll gleichzeitig zur Überprüfung des bisher aufgestellten Modells der SRG-Verstärkung dienen, denn wenn eine deutliche Änderung der flüssigkristallinen Struktur keine Auswirkungen auf die Charakteristik des Gain-Prozesses haben sollte, wird ein auf spezifischen, anisotropen Mesogen-Wechselwirkungen beruhendes Modell fragwürdig.

#### 7.3.2.1 Allgemeine Charakteristika des Gain-Prozesses bei den PAT-Systemen

Grundsätzlich lassen sich sowohl im H-substituierten PAT1 als auch im CH<sub>3</sub>-substituierten PAT2 optisch induzierte Gitter thermisch verstärken. In Abbildung 7.31 ist der temperaturabhängige Verlauf von  $\eta_y$  für beide Materialien über der reduzierten Temperatur ( $T/T_i$ ) bezüglich des  $N_{col} \rightarrow I$ -Phasenübergangs dargestellt:

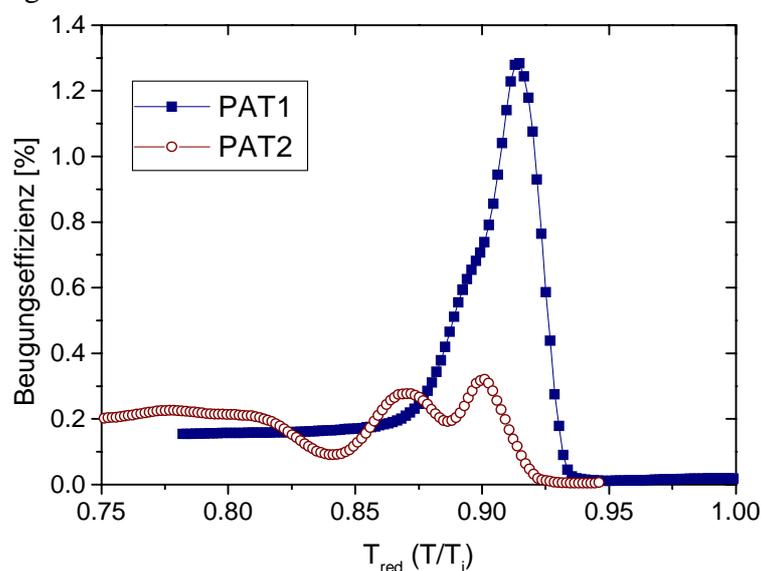


Abbildung 7.31: Vergleich des thermischen Gain-Effektes von PAT1 und PAT2

Da der Effekt in PAT2 jedoch eine relativ schwache Ausprägung zeigt und auch in seinem Verlauf nicht so gut reproduzierbar ist (vermutlich durch die nur mäßig guten Filmbildungseigenschaften), soll das Verhalten der PAT-Trimere im folgenden anhand von PAT1 dargestellt werden:

Auch für PAT1 zeigt der Gain-Effekt eine gewisse Heizratenabhängigkeit, die tendenziell mit dem der Trisazomelamine übereinstimmt:

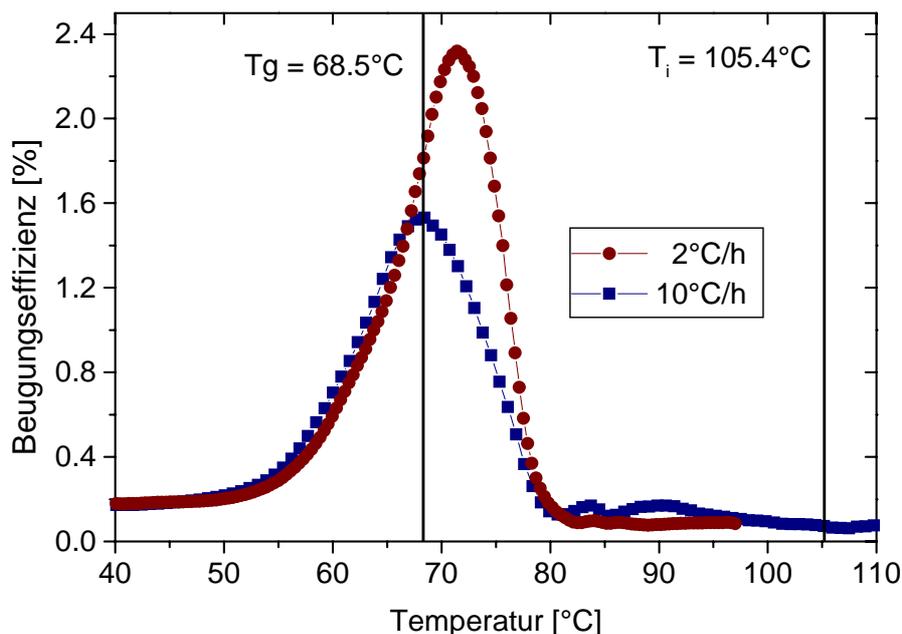


Abbildung 7.32 : Thermische Gitter-Verstärkung in PAT1 für zwei unterschiedliche Heizraten

Grundsätzlich nimmt also die Effizienz am Gain-Maximum auch mit zunehmender Heizrate ab und die Temperaturlage des Maximums verschiebt sich dabei geringfügig zu kleineren Temperaturen. Insgesamt ist der Verstärkungseffekt jedoch schwächer ausgeprägt als bei den TAM-Systemen. Auch bei langsamen Heizraten steigt die Effizienz auf maximal das zwanzigfache ihres ursprünglichen Wertes an und es werden maximale Doppelbrechungen von 0.12 erreicht, wobei die Gain-Koeffizienten in der Regel  $g_{\Delta n} < 4$  liegen.

Zu beachten ist ferner, daß auch bei den PAT-Trimeren das Löschen der Verstärkung nicht erst bei  $T_i$  erfolgt, sondern schon deutlich vor dem Phasenübergang (bei  $T_{\text{red}} = 0.92$ ).

### 7.3.2.2 Anisotropie-Charakteristik des Gain-Prozesses

Zur Beantwortung der anfangs gestellten Fragen ist eine Analyse der Anisotropiecharakteristik notwendig. Abbildung 7.33 zeigt die thermische Verstärkung eines photoinduzierten Gitters durch schnelles Aufheizen der Probe über  $T_g$  und isothermes Temporn bei  $81^\circ\text{C}$  unter Berücksichtigung des Auslese-Polarisationswinkels  $\gamma$ :

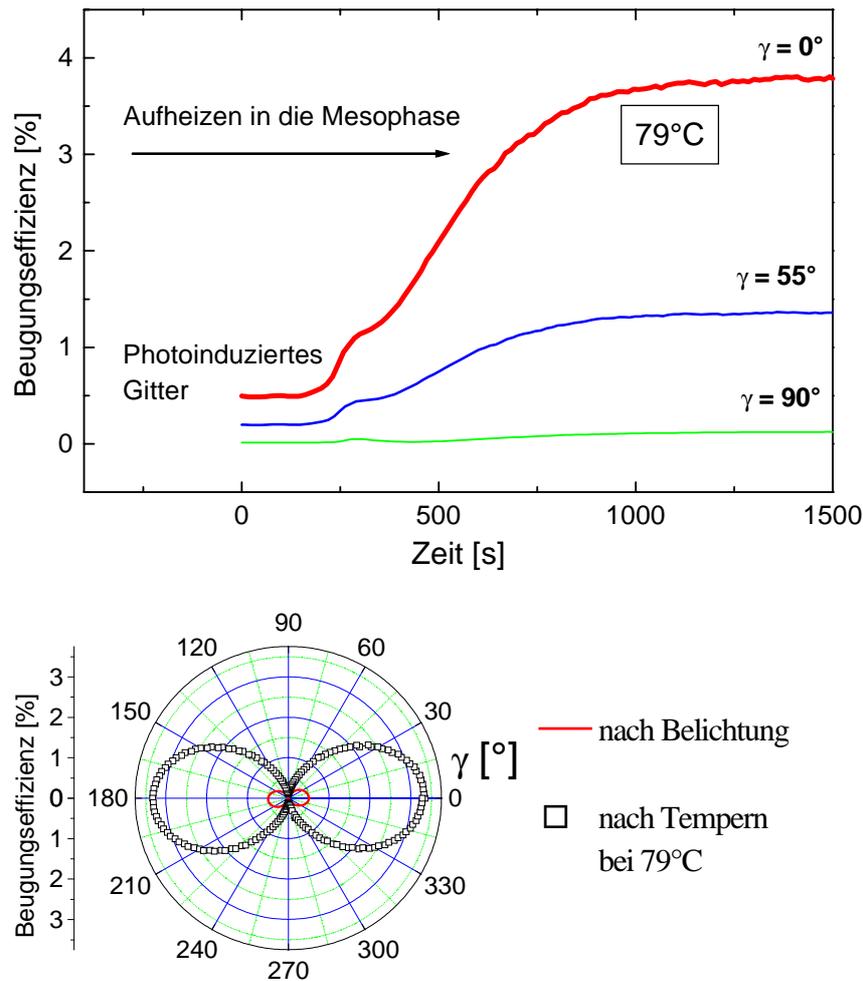


Abbildung 7.33: a) Zeitliche Änderung von  $\eta$  während des Aufheizens und isothermer Behandlung innerhalb der Mesophase von PAT1, b) Gitter-Anisotropie des photoinduzierten und thermisch verstärkten Gitters

Offensichtlich führt die Ausbildung der kolumnaren Phase nicht wie bei den smektischen Trisazomelaminen zu einer Drehung der Anisotropieachse, sondern lediglich zu einer signifikanten Gesamtverstärkung der Gittereffizienz in allen Winkelpositionen. Die starke Anisotropie des photoinduzierten Gitters mit  $q_{\text{aniso,wrt}} = 0.02$  ändert sich durch die thermische Behandlung nur wenig ( $q_{\text{aniso,therm}} = 0.04$ ) und bleibt damit weitestgehend unverändert.

Der Anstieg der Beugungseffizienz während der thermischen Behandlung geht mit einem Anstieg der Transmission in den belichteten Bereichen einher:

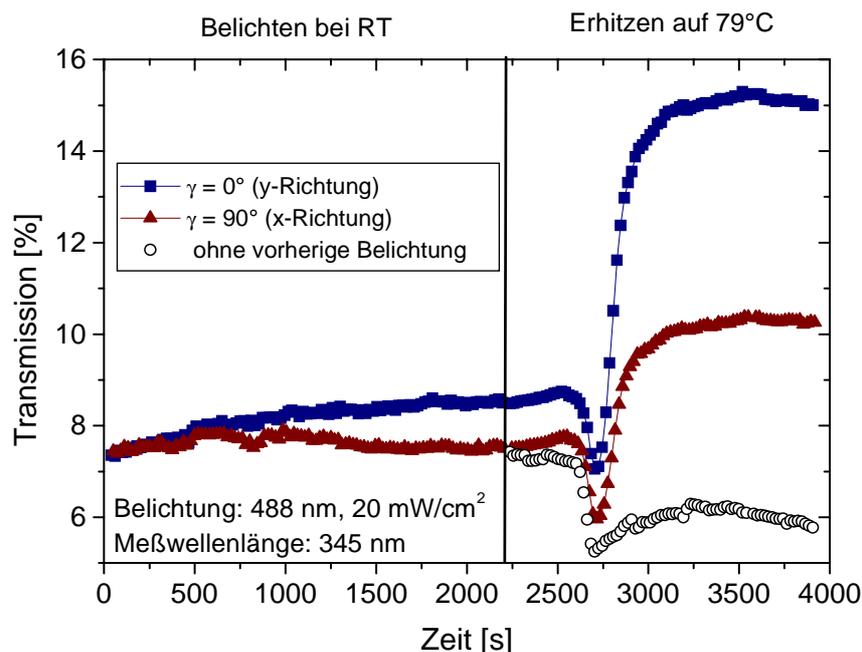


Abbildung 7.34: Transmissionänderung während der Belichtung und thermischen Entwicklung von PATI (zur Kontrolle zusammen mit der Transmissionsänderung ohne vorherige Belichtung)

Die Messung der optischen Transmission im Bereich der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande der Azo-Gruppe bestätigt, daß dem Prozeß kein Richtungswechsel der Chromophor- oder Mesogen-Vorzugsorientierung innerhalb der XY-Ebene (in-plane) zugrunde liegen kann. Die thermische Entwicklung führt lediglich zu einer Gesamterhöhung der Transmission. Das Kontrollexperiment ohne vorherige Belichtung zeigt, daß der Effekt nicht auf Streueffekte infolge einer Filmeintrübung zurückgeführt werden kann.

Stattdessen muß angenommen werden, daß beim Tempern eine Drehung von absorbierenden Molekülgruppen aus der XY-Ebene in die Ebene senkrecht zur Substratfläche stattfindet. Die bei flüssigkristallinen Triphenylenen beobachtbare Reorientierung der Kolumnen senkrecht zur Substratfläche infolge der thermischen Behandlung spingecoateter Filme [84] kann allerdings keine Erklärung für den beschriebenen Effekt liefern, da die Absorptionsänderungen hier in die entgegengesetzte Richtung laufen.

Wahrscheinlicher ist, daß die bereits in Kapitel 6.1.4 diskutierte enge Ankopplung der Azo-Gruppe an die TNF-Einheit bedingt, daß eine Orientierung der Azo-Chromophore nicht ohne eine Orientierungsänderung der TNF-Gruppen stattfinden kann. Dadurch könnte der Mesophasenausbildung eine Orientierungsrichtung vorgegeben werden, die zu einer teilweisen Drehung der Mesogene aus der XY-Ebene führt.

Der im Zusammenhang mit der Oberflächengitterbildung und seiner thermischen Verstärkung diskutierte Migrationsprozeß, der einen Massetransport aus den belichteten Bereichen heraus bewirken könnte, scheidet im vorliegenden Fall als Ursache aus, da die Belichtung der Probe hier großflächig erfolgte (ca. 1 cm<sup>2</sup> Bestrahlungsfläche). Darüber hinaus wird der bei den Trisazomelaminen beobachtete Effekt der thermischen SRG-Verstärkung unter den genannten Meßbedingungen bei den PAT-Materialien nicht gefunden, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Belichtet man PAT1 im Doppelbrechungsexperiment bis in die optische Sättigung, so wird bei anschließender thermischer Entwicklung in der Mesophase ein zusätzlicher Anstieg der Doppelbrechung gefunden:

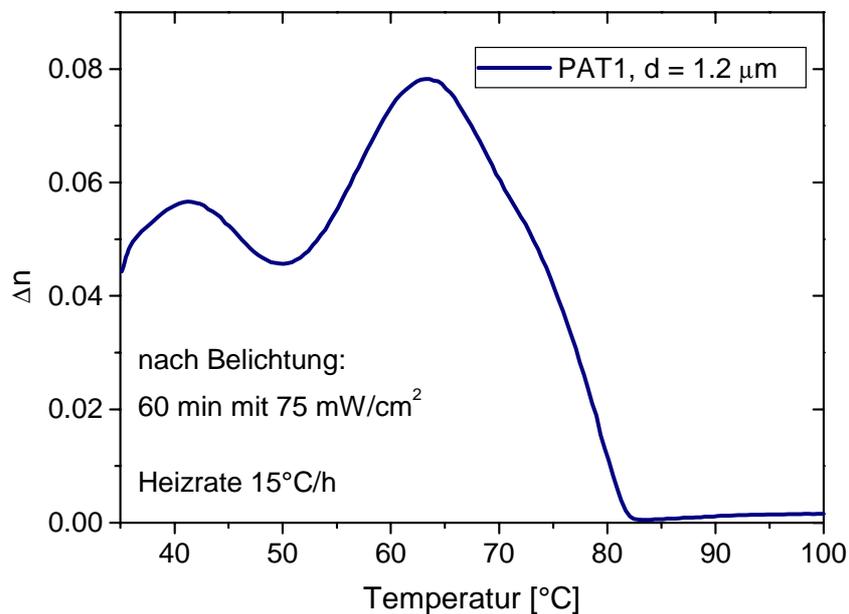


Abbildung 7.35: Thermische Entwicklung der photoinduzierten Doppelbrechung in PAT1

Die Verstärkung ist zwar mit  $g_{\Delta n} = 1.8$  nicht sehr hoch, jedoch zeigt sich hier ein deutlicher Unterschied zu den TAM-Systemen, bei denen im Falle optischer Sättigung keine  $\Delta n$ -Erhöhung durch thermisches Entwickeln mehr erreicht werden kann. Diese Ergebnisse zusammen mit den temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen zeigen, daß der Gain-Effekt bei den PAT-Trimeren wenigstens teilweise aus Orientierungsänderungen in den belichteten Bereichen des Gitters resultiert. Es bleibt demnach noch zu prüfen, inwieweit die thermisch induzierte Änderung von Oberflächenmodulationen einen weiteren Beitrag zum Gain-Prozeß der Trimere liefert.

### 7.3.2.3 Verstärkung von Oberflächengittern

Wie Abbildung 7.36c zu entnehmen ist, hat die thermische Entwicklung im vorliegenden Beispiel nicht zu einer Verstärkung der Oberflächenmodulation geführt, obwohl die Gittereffizienz infolge der Temperatureinwirkung auf das dreifache ihres ursprünglichen Wertes angestiegen ist.

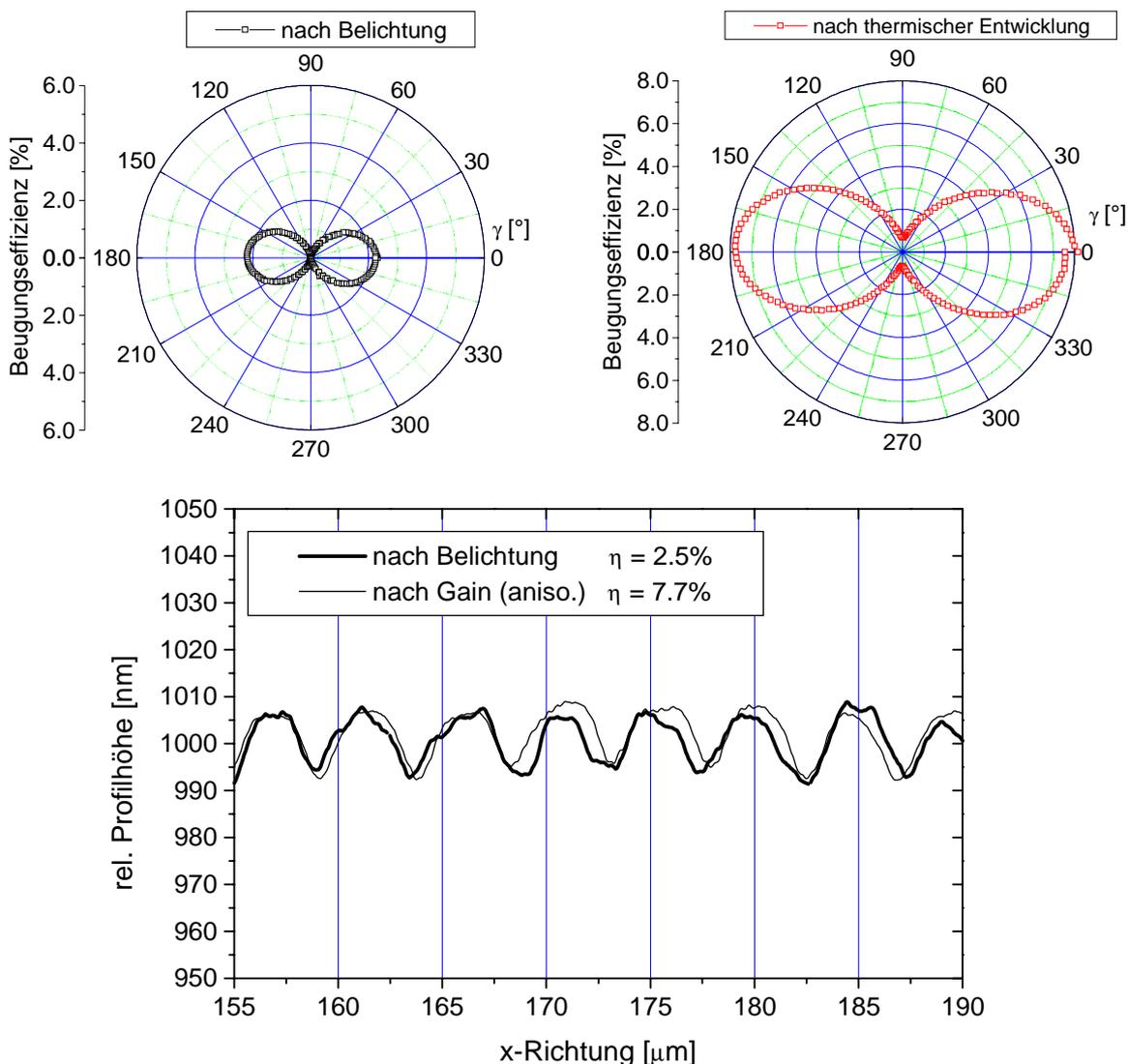


Abbildung 7.36 a) Gitteranisotropie nach Belichtung, b) nach thermischer Entwicklung, c) Vergleich der entsprechenden Oberflächenprofile

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die Charakteristik des Gain-Prozesses bei den PAT-Systemen wesentlich stärker von der thermischen Behandlung und von den Belichtungs-bedingungen abhängt, als dies für die TAM-Materialien beobachtet worden ist: So kann unter bestimmten experimentellen Bedingungen, die im folgenden noch näher zu definieren sind, sehr wohl eine thermische Verstärkung oder Induzierung von Oberflächengittern in PAT1 beobachtet werden:

Der Verlauf und die Charakteristik des Gain-Prozesses in PAT1 ist empfindlich davon abhängig, wie die experimentellen Parameter variiert werden, insbesondere sind hierbei zu nennen:

- Thermische Behandlung und Heizratenabhängigkeit
- Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit des bestrahlten Films
- Stärke des optisch induzierten Gitters (Höhe der photoinduzierten Doppelbrechung)

Die genannten Parameter wirken in komplexer Weise auf den thermischen Entwicklungsprozeß ein und erschweren damit eine gezielte Steuerung des Verstärkungsphänomens. Insbesondere scheinen Oberflächenrauigkeiten und Filmdefekte empfindlich die thermische Entwicklung der periodischen

Oberflächenmodulationen zu stören, so daß sich der Verlauf der Messungen nicht in allen Fällen gut reproduzieren ließ. Dennoch sollen im folgenden die wesentlichen experimentellen Bedingungen skizziert werden, unter denen die thermische Verstärkung oder Induzierung von Oberflächengittern beobachtet werden kann:

Eine Verstärkung von Oberflächengittern durch thermisches Entwickeln wird begünstigt, wenn die nachfolgend genannten Bedingungen erfüllt sind:

- Das photoinduzierte Gitter muß relativ schwach ausgeprägt sein (deutlich unter dem Bereich der optischen Sättigung)
- Die Probenoberfläche muß möglichst glatt sein (geringe Filmrauigkeit)
- Die Probe sollte zunächst schnell auf eine Temperatur in der Mesophase deutlich oberhalb  $T_g$  erhitzt werden, um den Film anschließend längere Zeit bei dieser Temperatur zu tempern

Einhergehend mit dem Auftreten von Oberflächenmodifikationen beobachtet man eine drastische Änderung der Gitteranisotropie: Zwar findet man einen deutlichen Effizienzanstieg während der thermischen Entwicklung, jedoch geht die Anisotropie des Gitters nahezu völlig verloren. Um dieses Phänomen besser einordnen zu können, sei zunächst noch einmal der Fall der Gitterverstärkung ohne Anisotropie-Verlust betrachtet:

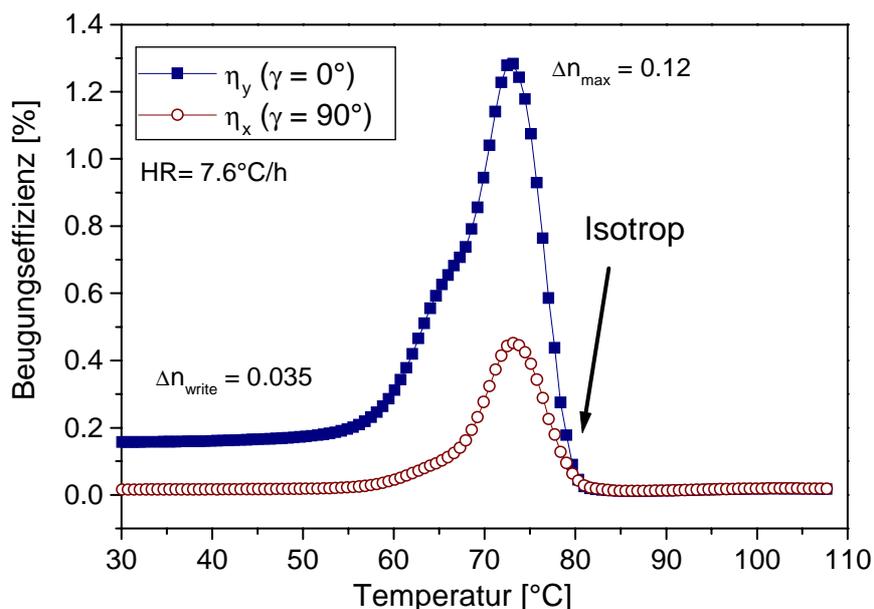


Abbildung 7.37: Thermische Gitterverstärkung ohne Anisotropie-Verlust

Wichtig ist hierbei der Abklingbereich der Gain-Kurve: Im rechten Ausläufer findet man einen Übergangsbereich, bei dem das Gitter noch nicht vollständig gelöscht ist ( $\eta \approx 0.1\%$ ), allerdings praktisch kein Unterschied mehr zwischen  $\eta_y$  und  $\eta_x$  besteht. Das verbleibende Restgitter besitzt demnach eine nahezu isotrope Charakteristik. Wird nun ein Gitter relativ schnell in diesen Temperaturbereich überführt und anschließend bei konstanter Temperatur gehalten, so kann man beobachten, daß die Anisotropie des Gitters zwar im Verlauf des Aufheizprozesses gelöscht wird, die Gittereffizienz jedoch dabei nicht auf Null absinkt und schließlich sogar eine deutliche Verstärkung erfährt, wie aus Abbildung 7.38a ersichtlich ist. Das verstärkte Gitter weist dann schließlich eine isotrope Charakteristik auf (Abbildung 7.38b).

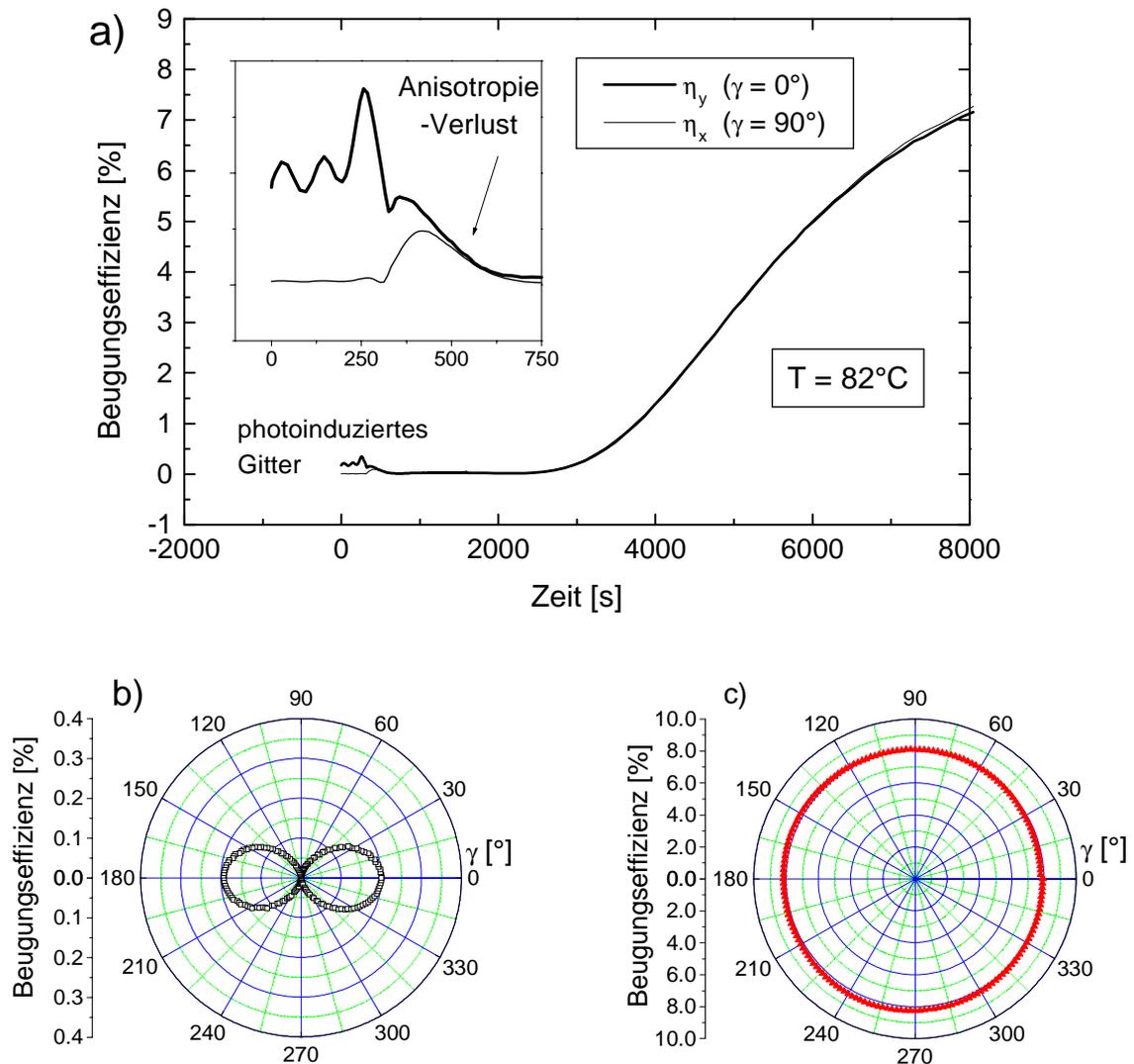


Abbildung 7.38: a) Schnelles Aufheizen auf  $82^\circ\text{C}$  und isothermes Entwickeln der Gitterverstärkung, b) Polardiagramm des photoinduzierten und c) des thermisch verstärkten Gitters

Andererseits findet man im Doppelbrechungsexperiment unter gleichen Temperaturbedingungen keinen Anstieg der Doppelbrechung, sondern beobachtet im Gegenteil das thermische Löschen der Photoorientierung (Abbildung 7.39).

Der Verstärkungseffekt kann unter diesen Meßbedingungen demnach nicht innerhalb eines Belichtungsspot beobachtet werden. Erst eine Kontraständerung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen innerhalb der Gitterstruktur führt zu einer Verstärkung des optischen Meßsignals. Die Ursache dieser Kontrastverstärkung liegt in einer Änderung der Oberflächenbeschaffenheit:

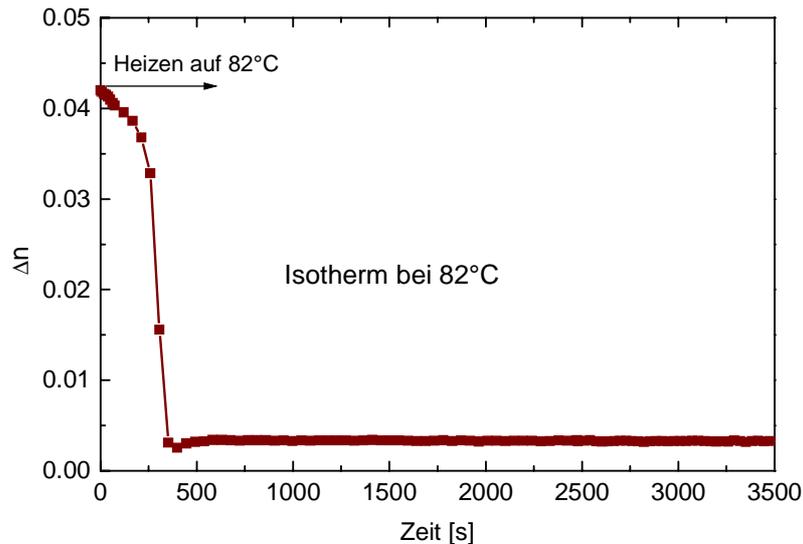


Abbildung 7.39: Schnelles Aufheizen und isothermes Entwickeln einer belichteten Probe von PAT1 bei 82°C im Doppelbrechungsexperiment

Während nach Einschreiben des Gitters in den 0.5  $\mu\text{m}$  dicken Film kein Oberflächengitter detektiert werden konnte, zeigte sich nach der thermischen Entwicklung eine deutlich ausgeprägte Oberflächenmodulation mit Profiltiefen um 0.2  $\mu\text{m}$ :

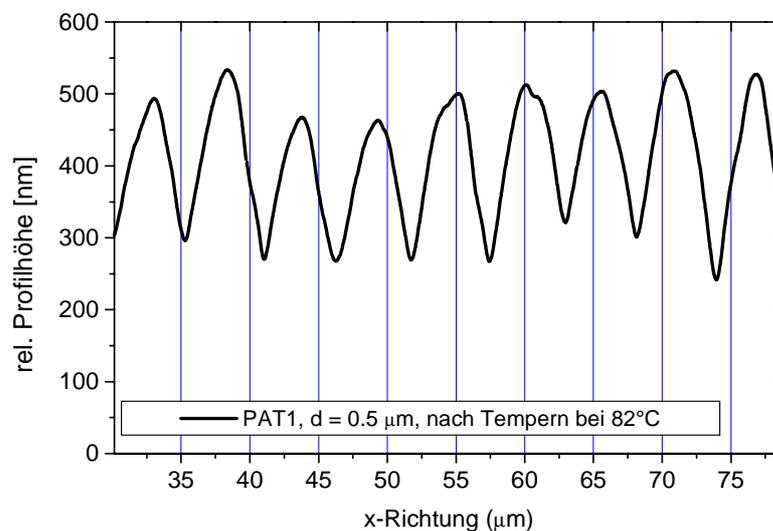


Abbildung 7.40: Periodische Oberflächenstruktur in PAT1 nach thermischer Verstärkung, die zum Anisotropieverlust des Gitters führte

Die thermische Entwicklung unter isothermen Bedingungen führt zu einer Effizienzsteigerung, die weit höhere Maximalwerte erreicht (bis 10% für Filmdicken  $< 1 \mu\text{m}$ ), als im Fall der Verstärkung ohne Oberflächenänderungen. Dies führt zu scheinbaren Doppelbrechungen von bis zu  $\Delta n = 0.4$ . Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß der wesentliche Beitrag der Gittereffizienz nun nicht mehr aus dem Brechungsindexgitter, sondern aus der Absorptionsmodulation infolge des periodischen Oberflächenprofils resultiert. (Abbildung 7.40):

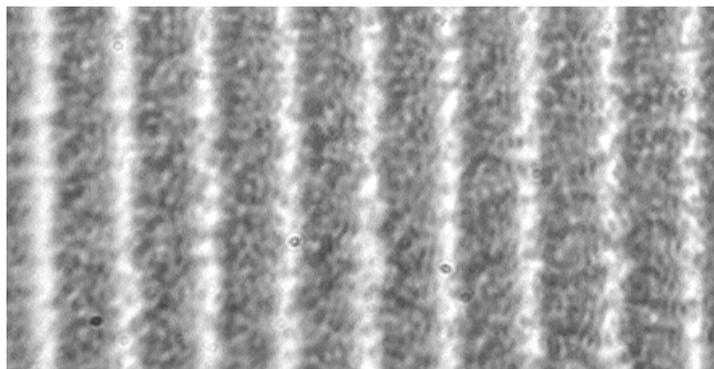


Abbildung 7.41: Durchlichtmikroskopische Aufnahme eines Oberflächengitters in PAT1

Wie aus der durchlichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 7.41 zu erkennen ist, findet man die erwartete Helligkeitsmodulation entlang des Gittervektors. Wie bereits bei den thermisch induzierten Oberflächenmodulationen der Trisazomelamine festgestellt, zeigt sich auch anhand dieser mikroskopischen Aufnahme, daß die hellen Gitterstreifen (Täler des Oberflächenprofils) schmaler verlaufen als die dunklen Bereiche. Offensichtlich führt die thermische Entwicklung und damit letztendlich die einsetzende Domänenbildung der Mesophase auch bei den kolumnaren PAT-Trimeren zu einer verzerrten Ausbildung der periodischen Oberflächenstruktur.

Es ist anzunehmen, daß die photoinduzierte Chromophor-Ordnung und damit die optische Anisotropie des Gitters infolge des Migrationsprozesses während der SRG-Bildung abgeschwächt wird [81]. Gleichzeitig steigt aber die Beugungseffizienz durch den Beitrag des Amplitudengitters unabhängig vom Auslesewinkel  $\gamma$  stark an. Dies liefert eine Erklärung für den Verlust der Gitteranisotropie während der thermischen Entwicklung.

Der genaue molekulare bzw. morphologische Mechanismus für den besonderen Verlauf des Verstärkungsprozesses der PAT-Systeme kann an dieser Stelle noch nicht abschließend geklärt werden. Insbesondere werden zur Aufklärung des Anisotropieverlustes und der anschließenden Verstärkung von Beugungseffizienz und Oberflächenmodulation weiterführende Meßtechniken nötig sein, die eine orts- und zeitaufgelöste Charakterisierung der Probenmorphologie und Molekülorientierung im  $\mu\text{m}$ -Bereich zulassen. Hier ist insbesondere die optische Nahfeldmikroskopie zu nennen [85], die in Kombination mit spektroskopischen Methoden wie Absorptions-, Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie eine detaillierte Analyse der chemischen und strukturellen Gegebenheiten im Sub-Mikrometerbereich ermöglicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ausprägung und Charakteristik des Gain-Effektes nicht nur von den thermischen Entwicklungsbedingungen, sondern auch maßgeblich von der Wahl der Mesogene und damit von den anisotropen molekularen Wechselwirkungen und der Morphologie der Mesophase abhängt. Es konnte gezeigt werden, daß eine thermische Verstärkung optisch induzierter holographischer Beugungsgitter nicht auf kalamitische Systeme beschränkt ist, sondern auch in den kolumnaren PAT-Trimeren stattfindet. Eine wichtige Konsequenz hieraus ist, daß trotz der unterschiedlichen molekularen Geometrien offensichtlich eine deutliche Kopplung zwischen den kalamitischen photoadressierbaren Gruppen und den diskotischen Mesogen-Einheiten bestehen muß. Andererseits hat die Variation der mesogenen Einheiten einen drastischen Effekt auf die Anisotropie-Charakteristik des Gain-Effektes. Somit sollte es möglich sein, durch eine geeignete Mesogen-Architektur gezielt die Anisotropie holographischer Beugungsgitter einzustellen.

## 8 Zusammenfassung

Die Entwicklung und Optimierung effizienter photoadressierbarer organischer Materialien für optische Speichersysteme stellt einen wichtigen Schwerpunkt der aktuellen Forschungstätigkeiten im Bereich der Informationstechnologien dar.

Die vorliegende Arbeit leistet hierzu einen Beitrag, indem sie Mechanismen zur Verstärkung bzw. Effizienzsteigerung optisch eingeschriebener Information in flüssigkristallinen Materialien aufzeigt und charakterisiert. Grundlage für den hier behandelten optischen Speicherprozeß ist eine photoinduzierte Änderung der Orientierung formanisotroper Chromophor-Gruppen, die makroskopisch mit einer Änderung der Doppelbrechung verbunden ist. Dieser Prozeß wird durch die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung der chromophoren Azobenzol-Derivate ausgelöst.

Zentrales Thema der Arbeit war die Frage, welchen Einfluß eine teilgeordnete Strukturbildung auf die photoinduzierte Chromophor-Ordnung ausüben kann. Zu diesem Zweck wurden vier organische Modellsysteme mit kovalent gebundenen Azo-Gruppen ausgewählt, die sich durch unterschiedliche Strukturbildungseigenschaften auszeichnen: Den Schwerpunkt bildeten dabei niedermolekulare flüssigkristalline Systeme, wobei zwei unterschiedliche molekulare Grundstrukturen zur Verfügung standen: Bei den Trisazo-melaminen (TAM) bilden die kalamitischen Azo-Chromophore smektische Schichtstrukturen aus. Mesogene Einheit und Chromophor sind hier also identisch. Bei den Pentain-Azo-TNF-Trimeren (PAT) unterscheiden sich Mesogen und Chromophor aufgrund unterschiedlicher Molekülgeometrien: Die Mesophase besteht aus Kolumnen, die aus den diskotischen Pentain-Einheiten zusammen mit den TNF-Gruppen gebildet und durch CT-Wechselwirkungen stabilisiert werden.

Durch den Vergleich mit zwei weiteren Systemen, einem amorphen Seitengruppenpolymer und einem teilkristallinen Melamin-Derivat, sollte der besondere Einfluß der flüssigkristallinen Umgebung auf die photoinduzierte Chromophor-Ordnung herausgearbeitet werden.

Die Kenntnis molekularer Relaxationen und ihrer Temperaturabhängigkeit ist wichtig für die Beurteilung der photoinduzierten Ordnung und ihrer thermischen Stabilität. Deshalb wurde neben der Charakterisierung der Strukturbildung und der optischen Eigenschaften der Modellsysteme in dieser Arbeit auch Gewicht auf die Charakterisierung des Relaxationsverhaltens der molekularen Struktureinheiten mittels dielektrischer Relaxationspektroskopie gelegt. Für die flüssigkristallinen Systeme konnte dabei ein wesentlicher Einfluß des flüssigkristallinen Potentials auf die Relaxationsprozesse der für die Photoorientierung relevanten Molekülgruppen nachgewiesen werden.

Die Photokinetik der Systeme wurde eingehend mit polarisationsabhängigen Absorptionmessungen, Experimenten zur photoinduzierten Doppelbrechung und polarisationssensitiven holographischen Gitterexperimenten charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß im holographischen Gitterexperiment auch durch Belichtung mit s-polarisierten Schreibstrahlen nennenswerte Oberflächengitter erzeugt werden können, die in einzelnen Fällen zu einer deutlichen Änderung der Anisotropieeigenschaften der optisch erzeugten Gitter führen.

In den temperaturabhängigen optischen Experimenten an belichteten Proben konnte schließlich demonstriert werden, daß eine Temperaturerhöhung bei den flüssigkristallinen Systemen nicht, wie im Fall der teilkristallinen und amorphen Materialien, zum thermischen Löschen der optisch eingeschriebenen Information führt, sondern daß die Mesophase einen stabilisierenden und sogar verstärkenden Einfluß auf die photoinduzierte Orientierung ausübt. Dieses als thermische Gain-Effekt bezeichnete Phänomen ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden und wurde dort auf kooperative Wechselwirkungen zwischen Mesogen- und Chromophor-Gruppen ähnlicher Molekülgeometrie zurückgeführt. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch darüber hinaus gezeigt werden, daß über eine enge chemische Ankopplung des kalamitischen Chromophors an die kolumnare Matrixstruktur eine starke wechselseitige Beeinflussung von photoinduzierter Chromophor-Orientierung und Mesophasenordnung realisiert werden kann, die ebenfalls zu einem thermisch induzierten Verstärkungseffekt führt. Wie ferner nachgewiesen werden konnte, ist der Effekt mit einer deutlichen Änderung der optischen Anisotropie verbunden. Diese thermisch induzierte Anisotropieänderung ist abhängig von der Struktur der flüssigkristallinen Phase und von den thermischen Bedingungen, die zur Ausbildung der Phase führen. Neben der thermischen Verstärkung durch die LC-Phase konnte umgekehrt aber auch für die PAT-Systeme demonstriert werden, daß die Photoisomerisierung der Azo-Gruppe eine Störung der kolumnaren Phase bewirken kann, was ebenfalls als Konsequenz aus der engen chemischen Ankopplung zwischen Azo-Chromophor und Mesogen-Gruppe gewertet werden muß.

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist aber in diesem Zusammenhang der Nachweis von thermisch induzierten Oberflächenmodifikationen, die einen wesentlichen Beitrag zur Verstärkung der Effizienz optisch eingeschriebener Gitter leisten. Es konnte in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen werden, daß der thermische Gain-Effekt nicht allein auf Reorientierungsprozesse infolge kooperativer Mesogen/Chromophor-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, sondern in wesentlichem Maße durch eine thermische Induzierung oder Verstärkung periodischer Oberflächenmodulationen im Gitterbereich hervorgerufen wird. Auf diese Weise konnten äußerst schwach ausgeprägte optisch induzierte Oberflächenmodulationen in Oberflächengitter mit Modulationstiefen von mehreren hundert nm überführt werden.

Die hier vorgestellten flüssigkristallinen Modellsysteme weisen ein hohes Anwendungspotential im Bereich der Optik auf. Es ist geplant, die Modellstrukturen in eine polymere Matrix zu integrieren. Wenn es gelingt, die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigten optischen und flüssigkristallinen Eigenschaften der Materialien in der polymeren Umgebung aufrecht zu erhalten, ist damit die Entwicklung leistungsfähiger photosensitiver Polymere für zahlreiche optische Anwendungen realisierbar.

## 9 Meßmethoden und theoretische Grundlagen

### 9.1 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

#### 9.1.1 Theoretische Grundlagen

Die dielektrische Spektroskopie ist die Fortsetzung der optischen Spektroskopie zu niedrigen Frequenzen hin (ca.  $10^{11}$  Hz bis ca.  $10^5$  Hz). In diesem Frequenzgebiet herrschen Relaxationsprozesse von beweglichen Ladungsträgern und molekularen Permanent-Dipolen vor. Gegenstand der dielektrischen Spektroskopie ist die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon^*(\omega)$  in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$ :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (9.1)$$

$\epsilon^*$  wird in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur gemessen und wird als Real- ( $\epsilon'$ ) und Imaginärteil ( $\epsilon''$ ) dargestellt. Da beide Teile gleichermaßen durch die Polarisations-Autokorrelationsfunktion bestimmt sind, ist ihr Informationsgehalt identisch und sie lassen sich durch die Kramers-Kronig-Relation ineinander umrechnen [86].

$\epsilon^*$  ist im linearen Antwortbereich proportional zur makroskopischen Polarisation und damit in folgender Weise von der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha_{el}$  und dem permanenten Dipolmoment  $\mu$  abhängig:

$$\vec{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0 \cdot \vec{E} = N \cdot \left( \alpha_{el} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \cdot \vec{E} \quad (9.2)$$

Der frequenzabhängige Relaxationsprozeß zeichnet sich nun dadurch aus, daß der molekulare Dipol bei niedrigen Frequenzen dem elektrischen Feld unmittelbar folgen kann. Bei höheren Frequenzen tritt eine Phasenverschiebung auf und bei weiterer Frequenzerhöhung kann der Dipol schließlich gar nicht mehr auf das Wechselfeld reagieren. Dies äußert sich in einer stufenförmigen Abnahme des Realteils  $\epsilon'$ . Der Imaginärteil  $\epsilon''$ , der ein Maß für die infolge des Relaxationsprozesses dissipierte Wärmeenergie ist, durchläuft an dieser Stelle ein Maximum.

Nur für ein ideales System wechselwirkungsfreier Dipole kann die Relaxationsfunktion über ein monoexponentielles Zerfallsgesetz beschrieben werden, welches durch eine einzige Relaxationszeit  $\tau$  charakterisiert ist:

$$\Phi(t) = e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (9.3)$$

Für die Darstellung von  $\epsilon^*$  ergibt sich hieraus die Debye-Funktion:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \quad (9.4)$$

$\epsilon_s$  und  $\epsilon_\infty$  sind hierin die Grenzwerte des Realteils von  $\epsilon^*$  für den statischen Fall ( $\epsilon_s$ , bei  $\nu = 0$  Hz) und für unendlich hohe Frequenzen ( $\epsilon_\infty$ ). Die Differenz  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  liefert Aussagen über die Stärke der relaxierenden Dipole und wird als Relaxationsstärke bezeichnet. Allerdings kann aus  $\Delta\epsilon$  in der Regel nicht direkt auf die Größe der molekularen Dipolmomente geschlossen werden, da über die Relaxationstärke lediglich ein resultierendes Gesamtdipolmoment aller relaxierenden Gruppen erfaßt wird. Es sind jedoch insbesondere in Festkörpern Korrelationen zwischen den Einzeldipolen zu berücksichtigen, die zu einer Erhöhung oder auch Herabsetzung des effektiven Dipolmomentes führen können. Vor allem wird aber die Dynamik der Relaxation selbst durch die molekularen Wechselwirkungen im Festkörper bestimmt sein. Inhomogenitäten der molekularen Umgebung bewirken dabei, daß sich der Relaxationsprozeß oftmals nicht mehr durch eine einzelne Relaxationszeit beschreiben läßt. Vielmehr muß eine Relaxationszeitverteilung zugrunde gelegt werden, die als eine Summe von Debye-Funktionen aufgefaßt werden kann. Betrachtet man den Prozeß in der Zeitdomäne, so kann die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion zur Beschreibung herangezogen werden [87]:

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{kww}}\right)^\beta} \quad (9.5)$$

Dabei ist  $\Phi$  die Korrelationsstärke und  $\beta$  beschreibt die Breite der Zeitverteilungsfunktion. Zur Beschreibung der Relaxationszeitverteilung für die Auftragung von  $\epsilon''$  in der Frequenzdomäne hat sich der Ansatz von Havriliak und Negami bewährt [88].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta} \quad (9.6)$$

In diesem Ansatz wird der vom Idealverhalten abweichende Kurvenverlauf über die empirischen Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  angepaßt, die dann ebenfalls Aussagen über die Breite und Asymmetrie der Relaxationszeitverteilung zulassen.

### Molekulare Bewegungsprozesse im dielektrischen Experiment:

Die Relaxationsprozesse dipolarer Molekül-Gruppen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, deren Charakteristik von der Natur des Bewegungsprozesses abhängig ist: Lokale Prozesse einzelner Molekülsegmente (Sekundärrelaxationen) zeigen in der Regel einen linearen Verlauf, wenn die logarithmierten Frequenzwerte gegen  $1/T$  aufgetragen werden und folgen somit dem Arrhenius-Gesetz.

$$\ln(\nu_{\max}) = \ln(\nu_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (9.7)$$

$\nu_{\max}$  ist dabei die Frequenz, bei der  $\epsilon''$  sein Maximum durchläuft. Aus der Verschiebung von  $\epsilon''_{\max}$  kann daher die Temperaturabhängigkeit des Prozesses charakterisiert werden.

Die mit dem Glasübergang verbundene  $\alpha$ -Relaxation zeigt in der Nähe der statischen Glastemperatur einen gekrümmten Kurvenverlauf in der Arrhenius-Auftragung. Die starke Temperaturabhängigkeit des freien Volumens oberhalb  $T_g$  führt dazu, daß sich auch die Aktivierungsenergie des Bewegungsprozesses temperaturabhängig ändert. Die Temperaturabhängigkeit kann in diesem Fall durch die Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung beschrieben werden [89]:

$$\log \frac{\nu_{\max}}{\nu_{T_g}} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}, \text{ mit } T_g < T < (T_g + 100 \text{ K}) \text{ und } \nu_{T_g} = 0.01 \text{ Hz} \quad (9.8)$$

### 9.1.2 Meßtechnik

Die in dieser Arbeit beschriebenen dielektrischen Messungen wurden mit einer Anlage der Firma Novocontrol in einem Temperaturbereich von  $-160^\circ\text{C}$  bis  $+200^\circ\text{C}$  und in einem Frequenzbereich von 60 Hz bis 1 MHz durchgeführt. Das Meßsystem besteht aus einer Impedanzbrücke (4284A, Hewlett Packard) und einer Temperaturreglungseinheit (QUATRO, Novocontrol).

Die Substanz befand sich dabei als Dielektrikum zwischen zwei Stahlplatten in Plattenkondensator-Geometrie (Durchmesser 10 mm, Schichtdicke 30 - 70  $\mu\text{m}$ ).

### 9.1.3 Entwicklung einer effizienten Software zur Auswertung dielektrischer Meßdaten

Da sich dielektrische Messungen sowohl über relativ große Temperatur- als auch Frequenzbereiche erstrecken, erhält man in der Regel umfangreiche Datenmengen, die sich nur noch unter großem Zeitaufwand manuell auswerten lassen. Bei der Analyse der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der beobachteten Relaxationsprozesse besteht der primäre Schritt in der Auswertung der Lage des Maximums von  $\epsilon''$  bzw.  $\tan\delta (= \epsilon''/\epsilon')$ . Erst wenn diese Temperatur/Frequenz-Daten aus einer genügend großen Anzahl an Meßkurven extrahiert wurden, kann die eigentliche Analyse der Temperaturabhängigkeit (z.B. nach Arrhenius, WLF usw.) vorgenommen werden.

Zur effizienten Auswertung der dielektrischen Meßdaten wurde daher eine Auswertungs-Software entwickelt, die folgenden Aspekten Rechnung tragen sollte:

- Bedienungsfreundliche Anwendung durch graphische Benutzeroberfläche
- Einlesen und graphische Darstellung (mit Zoom/Rescale-Funktionen) der experimentellen Daten in Frequenz- und Temperaturauftragung für  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  und  $\tan\delta$
- Bestimmung der Kurvenmaxima in dem vom Benutzer vorgegebenen Skalierungsbereich
- Graphische Auftragung der Maxima-Daten und Auswertung nach Arrhenius, WLF und Angell
- Optionen für das Speichern und Exportieren von Daten in andere Anwendungen

Die Anwendung wurde mit Hilfe der objektorientierten Entwicklungsumgebung Delphi 3.0 (Borland) für den Einsatz in 32-Bit-Betriebssystemen (Windows 95, Windows NT) erstellt. Das Programm arbeitet menügesteuert und verwendet das Konzept der Multi-Dokument-Schnittstelle (*multi document interface*, MDI-Anwendung). Abbildung 9.1 zeigt die graphische Benutzeroberfläche mit mehreren geöffneten Dokument-Fenstern für eine Beispielauswertung dielektrischer Meßdaten:

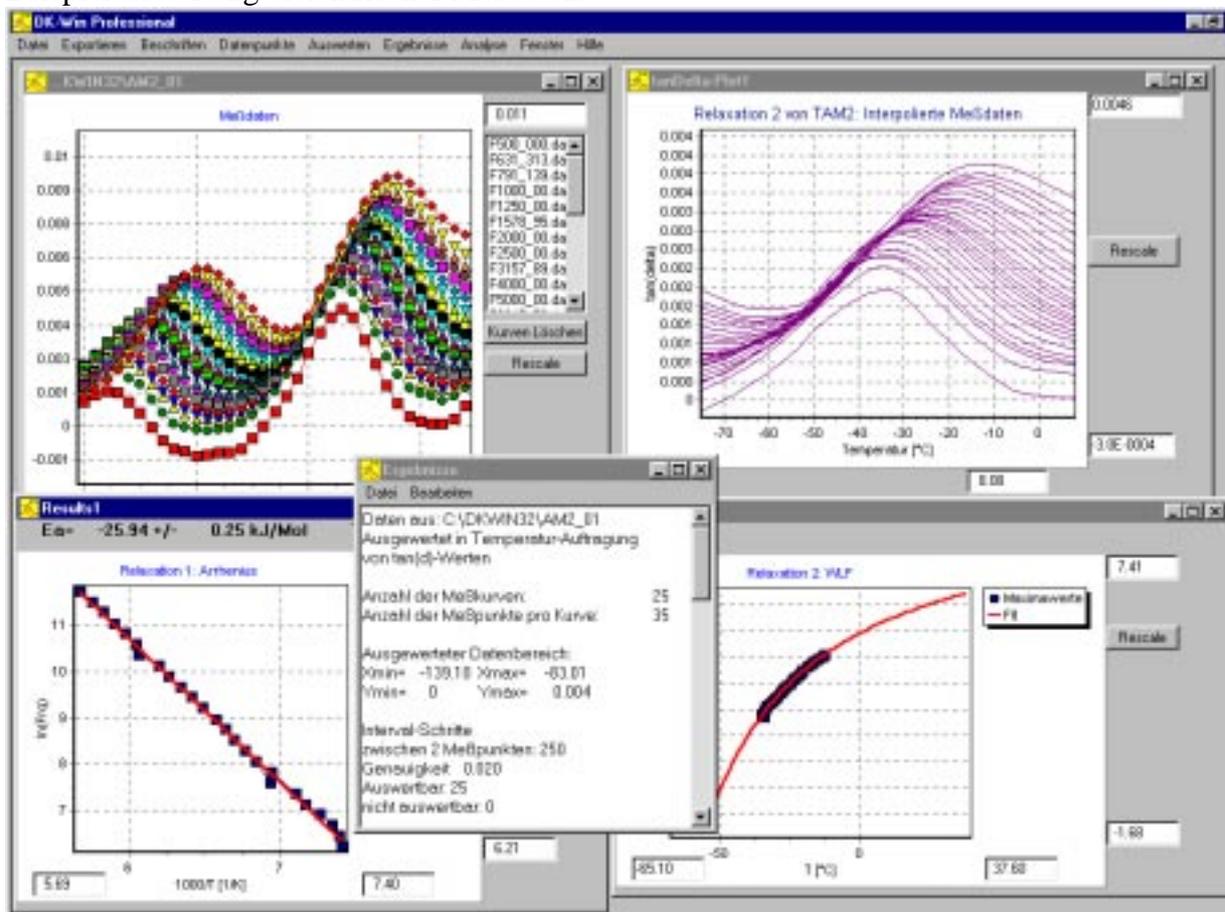


Abbildung 9.1: Auswertungs-Software für dielektrische Meßdaten („DKWin“)

Die programmgesteuerte Auswertung der Meßdaten wurde dabei folgendermaßen realisiert: Bis zu 99 Kurven können gleichzeitig graphisch aufgetragen und bearbeitet werden, wobei der Benutzer den Skalierungsbereich vorgibt, in dem die Auswertung vorgenommen werden soll. Für die Bestimmung der Kurven-Maxima wurde ein einfacher Algorithmus gewählt, der im vorgegebenen Bereich für jede Kurve den höchsten Ordinaten-Wert  $y_{max}$  sucht, mit der

zusätzlichen Bedingung, daß es sich bei  $y_{\max}$  um ein absolutes Maximum handeln muß. Da die Meßwerte in der Regel eine relativ große Schrittweite aufweisen, wurde ein Algorithmus zur Interpolation der Meßdaten nach der Akima-Methode [90] vorgeschaltet. Die Meßkurve, die üblicherweise aus 30 - 100 Datenpunkten besteht, wird nun mit 8000 Datenpunkten dargestellt. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Auflösung ist die Genauigkeit der Maxima-Bestimmung lediglich durch die Meßgenauigkeit der experimentellen Werte begrenzt.

Das Programm erstellt anschließend aus den ermittelten Maxima-Positionen eine Liste der korrespondierenden Temperatur/Frequenz-Werte. Diese Daten können in einer Arrhenius-, Angell- oder WLF-Auftragung graphisch dargestellt werden. Um die Daten nach Arrhenius auswerten zu können, wurde ein Algorithmus zur linearen Regression verwendet [91].

Um auch die nichtlinearen Kurvenverläufe der WLF- und Angell-Gleichung anpassen zu können, wurde der Fit-Algorithmus nach Levenberg und Marquardt [91] implementiert. Damit ermöglicht es das Programm, auf schnelle und einfache Weise dielektrische Relaxationsprozesse in Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit zu analysieren und die dazu relevanten Parameter wie Aktivierungsenergien, WLF-Parameter oder Fragilitätsindex zu bestimmen.

## 9.2 Optische Meßmethoden

Für die Belichtungsexperimente wurden drei optische Aufbauten verwendet, die nachfolgend beschrieben werden. Während für das holographische Gitterexperiment bereits ein vollständiger Aufbau zur Verfügung stand, wurde der Aufbau des Spektrometers und des Doppelbrechungsexperimentes im Rahmen der vorliegenden Arbeit geleistet.

Alle Apparaturen waren auf einem schwingungs isolierten Tisch mit verstellbaren optischen Komponenten auf gedämpften Stahlhalterungen (Firma Melles Griot) aufgebaut. Zur Belichtung der Proben wurde ein 5W-Argonionen-Laser der Firma Coherent verwendet. Als Meß- bzw. Auslesestrahl im Doppelbrechungsaufbau und im holographischen Gitterexperiment diente die 633nm-Linie eines 5mW-Helium-Neon-Lasers (Melles Griot). Zur motorgesteuerten Drehung optischer Komponenten (Polarisatoren,  $\lambda/2$ -Platten) wurde ein Schrittmotor der Firma Newport (Motion Master 2000) verwendet. Die Steuerung der Experimente und Meßwerterfassung erfolgte mit selbst entwickelten Programmen unter der Entwicklungsumgebung Lab View™. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde eine Heizzelle verwendet, deren Konstruktionsprinzip und Heizcharakteristik in Kapitel 9.2.4 beschrieben ist.

### 9.2.1 Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers

Mit dem Spektrometer-Aufbau sollten Absorptionsänderungen der Probe während der Belichtung zeit-, temperatur- und polarisationsabhängig verfolgt werden. Abbildung 9.2 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Das Licht einer 150 W-Xe-Bogenlampe (Oriel 6255) konnte über einen manuell einstellbaren Monochromator im Bereich 340 - 700 nm spektral zerlegt werden und wurde über ein motogesteuertes Polarisationsfilter linear polarisiert. Der Meßstrahl passierte die in der Heizzelle befindliche Probe und die Intensität des transmittierten Strahls wurde von einem Photomultiplier (Hamamatsu R212) mit Vorverstärker (Hamamatsu C1556) detektiert. Zur Unterdrückung von Störsignalen wurde der Meßstrahl über einen Chopper mit Frequenzen im Bereich von 50 bis 600 Hz moduliert und über einen Lock-In-Verstärker (HMS, Dynatrac 502) ausgewertet.

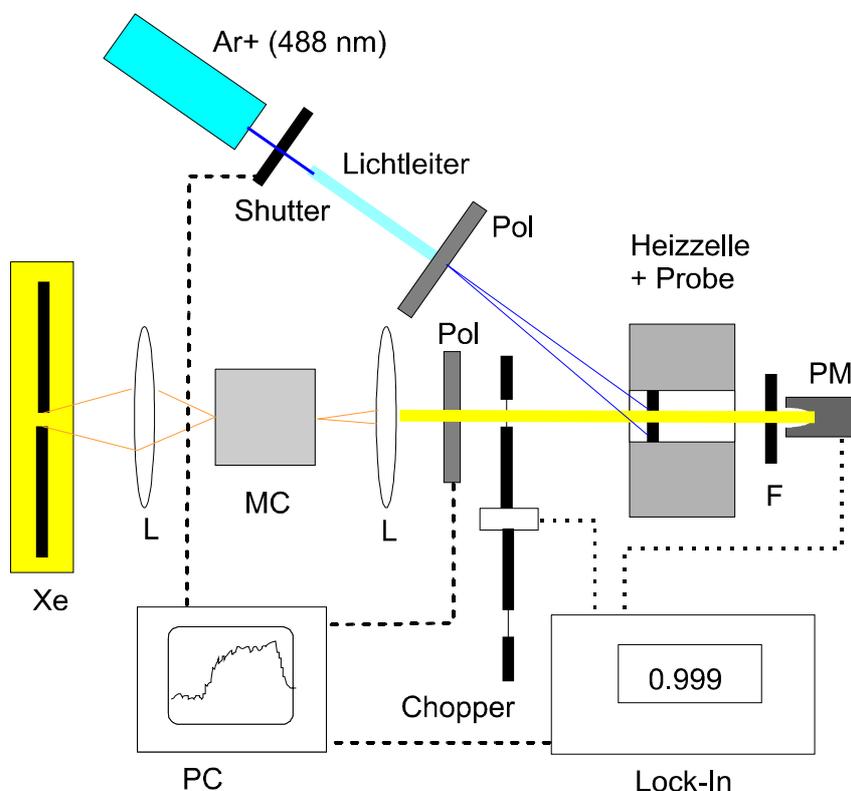


Abbildung 9.2: Aufbau des UV/Vis-Spektrometers (Xe: Xe-Bogenlampe, L: Linse, MC: Monochromator, Pol: Polarisator, F: OD-Filter, PM: Photomultiplier)

Als Referenzmessung diente die Intensität des transmittierten Strahls ohne Probe. Aus der zur Zeit t gemessenen Intensität I ergibt sich dann die Transmission T und Extinktion E:

$$T(t) = \frac{I(t)}{I_0} \text{ und } E = -\log(T) \tag{9.9}$$

Durch Drehung des Polarisators um den Winkel  $\gamma$  ließ sich die Absorption polarisationsabhängig messen. Bezüglich der Polarisationssebene des Belichtungsstrahls

konnte dabei aus den Messungen in paralleler Stellung ( $\gamma = 0^\circ$ ) und senkrechter Anordnung ( $\gamma = 90^\circ$ ) der photoinduzierte Dichroismus  $D$  bzw. der Ordnungsparameter  $S$  bestimmt werden:

$$S = \frac{D - 1}{D + 2} = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + 2E_{\perp}} \quad \text{mit } D = E_{\parallel} / E_{\perp} \quad (9.10)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Anwendung des nematischen Ordnungsparameters auf die photoinduzierte Ordnung zu einem negativen Wert für  $S$  führt, da im Falle der Photoselektion die Richtung der Belichtungsstrahlpolarisation anstelle des nematischen Direktors als ausgezeichnete Achse gewählt wird.

## 9.2.2 Aufbau einer Doppelbrechungsapparatur

Wird in einem Medium eine Vorzugsorientierung formanisotroper Moleküle innerhalb der XY-Ebene (parallel zur Filmoberfläche) induziert, so erfährt ein durch diese Probe propagierender linear polarisierter Strahl eine Phasenverschiebung  $\delta$ :

$$\delta = \frac{2\pi d \cdot \Delta n}{\lambda} \quad (9.11)$$

wobei  $d$  die Schichtdicke der Probe bezeichnet und  $\lambda$  für die Wellenlänge des Probenstrahls steht. Aufgrund der Vorzugsorientierung der Moleküle ist nun  $n_y \neq n_x$  und die Probe besitzt doppelbrechende Eigenschaften mit  $\Delta n = n_y - n_x$ . Befindet sich die Probe im Strahlengang eines linear polarisierten Laserstrahls zwischen 2 gekreuzten Polarisatoren, so läßt sich die Doppelbrechung über die Intensität des vom Analysator transmittierten Strahls messen: Die doppelbrechende Probe bewirkt aufgrund der Phasenverschiebung eine Polarisationsänderung des Probenstrahls von linear nach elliptisch polarisiert. Dadurch kann auch bei gekreuzter Polarisatoranordnung eine von Null verschiedene Intensität detektiert werden [92]. Für die Messung der photoinduzierten Doppelbrechung wurde als Bezugsachse die Polarisations-Richtung (Y) des Argonlaser-Belichtungsstrahls gewählt. Analysator und Polarisator sind dabei in  $+45^\circ$ - bzw.  $-45^\circ$ -Stellung angeordnet. Für die gekreuzte Polarisator-Anordnung kann die photoinduzierte Doppelbrechung dann berechnet werden nach:

$$\Delta n = \frac{\lambda_{\text{HeNe}}}{\pi \cdot d} \left( \arcsin \sqrt{\frac{I}{K_A I_0}} \right) \quad (9.12)$$

$K_A$  ist hierbei ein Korrekturfaktor für die Absorption des Meßstrahls durch die Probe.  $I_0$  bezeichnet die Intensität des transmittierten Strahls bei paralleler Anordnung von Polarisator und Analysator ohne Doppelbrechung der Probe. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 9.3 dargestellt:

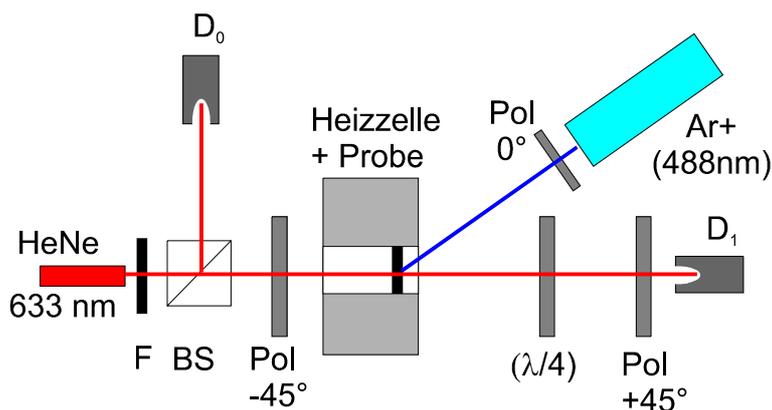


Abbildung 9.3: Aufbau der Doppelbrechungsapparatur (F: OD-Filter, BS, Strahlteiler, Pol: Polarisator, D0, D1: Detektoren,  $\lambda/4$ :  $\lambda/4$ -Platte (nur für vorzeichensensitive Messungen))

Die Apparatur wurde als Zweistrahlordnung aufgebaut: Über einen Strahlteilerwürfel konnte ein Referenzstrahl ausgekoppelt werden. Die Detektion des Referenz- und Probenstrahls erfolgte zeitaufgelöst über je einen Halbleiterdetektor (UDT S380, Meßkopf 221). Da aber Proben- und Referenzstrahl unterschiedliche optische Komponenten durchlaufen, mußte der Intensitätswert des Referenzstrahls jeweils auf die experimentellen Gegebenheiten korrigiert werden, wobei die Bedingung  $I_0 = I$  für parallele Analysator/Polarisator-Stellung zu erfüllen war. Für die Messung der Absolutwerte von  $\Delta n$  sollten folgende Punkte beachtet werden:

- **LC-Doppelbrechung**

Die durch eine flüssigkristalline Phase hervorgerufene Doppelbrechung besitzt für kalamitische Mesogene ein positives Vorzeichen und liegt in der Regel zwischen 0.1 und 0.3 [82]. Die in der Mesophase maximal erreichbare Doppelbrechung kann jedoch nur erfaßt werden, wenn in der Probe zuvor eine makroskopische Ausrichtung der Mesogene induziert wurde (Monodomänenbildung). Andernfalls kann lediglich die aus der jeweiligen Textur resultierende Doppelbrechung detektiert werden, die um etwa eine Größenordnung unter dem maximal erreichbaren Wert für unidirektionale Ausrichtung der Mesogene liegt. Da sich die vorliegende Arbeit für die Untersuchung der optisch induzierten Prozesse jedoch ausschließlich auf isotrope Ausgangskonfigurationen der Proben beschränkt, wurde auch für die flüssigkristallinen Systeme auf die Präparation makroskopisch ausgerichteter Filme verzichtet.

- **Photoinduzierte Doppelbrechung**

Definitionsgemäß ist die photoinduzierte Doppelbrechung bei Belichtung mit linear polarisiertem Licht für kalamitische Systeme negativ, da nach dem Photoselektionsmodell  $n_y < n_x$  gilt, wenn die Richtung der Belichtungspolarisation (Y) als ausgezeichnete Achse gewählt wird. Die Beobachtung einer Vorzeichenänderung von  $\Delta n$  kann dabei wichtige Hinweise auf die Richtung der molekularen Reorientierung geben.

Durch eine einfache Modifizierung der Meßanordnung ist es möglich,  $\Delta n$  vorzeichensensitiv zu erfassen:

Baut man zwischen Probe und Analysator eine  $\lambda/4$ -Platte ein, deren langsame Achse um  $135^\circ$  zur Polarisationssebene des Belichtungstrahls (Y-Richtung) gedreht ist und lenkt den

Analysator um einen zusätzlichen Winkel  $\alpha$  bezüglich der gekreuzten Anordnung aus, so kann  $\Delta n$  vorzeichensensitiv erfaßt werden nach der Gleichung:

$$\Delta n = \frac{\lambda_{\text{HeNe}}}{\pi \cdot d} \left( \arcsin \sqrt{\frac{\Delta I_{\delta}}{K_A \cdot I_0} + \sin^2 \alpha} - \alpha \right) \quad \text{mit} \quad \Delta I_{\delta} = I(t) - I(t=0) \quad (9.13)$$

Durch die Auslenkung des Analysators um  $\alpha$  ist die Intensität des detektierten Probenstrahls auch beim Durchlaufen des isotropen Mediums größer Null. Eine induzierte Doppelbrechung wird nun je nach ihrem Vorzeichen zu einer Erhöhung (positives  $\Delta n$ ) oder Verringerung (negatives  $\Delta n$ ) der Ausgangsintensität  $I(t=0)$  führen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß  $\alpha$  genügend weit ausgelenkt ist, damit Gleichung 9.13 auch bei den experimentell maximal erreichbaren Phasenverschiebungen noch ihre Gültigkeit behält. Für die in den Photoorientierungsexperimenten maximal erreichten Doppelbrechungen von  $|\Delta n| = 0.17$  war es notwendig, den Analysator um  $\alpha = 55^\circ$  relativ zur gekreuzten Stellung auszulenken.

### 9.2.3 Holographisches Gitterexperiment

Das holographische Gitterexperiment ermöglicht gleichzeitig das optische Einschreiben, Auslesen und durch geringfügige Modifikationen im Aufbau auch das optische Löschen von Information in der Filmprobe. Es eignet sich daher sehr gut zur Charakterisierung von Materialien hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit für optische Speichermedien. Desweiteren ermöglicht es in Ergänzung zum Doppelbrechungsexperiment die Charakterisierung der Photokinetik und kann darüber hinaus zur Erzeugung und Charakterisierung photoinduzierter Oberflächenänderungen (Oberflächengitter) eingesetzt werden.

Dem Gitterexperiment liegt ein holographisches Aufnahmeprinzip zugrunde:

Durch Überlagerung zweier Laserstrahlen (Schreibstrahlen A und B) wird ein Interferenzgitter erzeugt, das in dem zu untersuchenden Material durch photochemische und photo-physikalische Prozesse zu einer räumlichen Modulation der Absorption (Amplitudengitter) bzw. des Brechungsindex (Phasengitter) führt (Abbildung 9.4). Ein dritter, intensitätsschwacher Laserstrahl (Lesestrah C) wird an diesem Gitter gebeugt und die Intensität der ersten Beugungsordnung bestimmt.

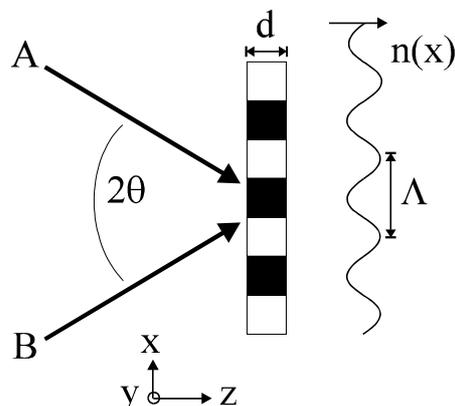


Abbildung 9.4: Einschreiben eines Interferenzgitters durch Überlagerung zweier Teilstrahlen A und B

Die Beugungseffizienz  $\eta$  ist definiert als der Bruchteil der Lesestrahlintensität, der in diese Ordnung gebeugt wird. Die Beugung resultiert aus der photoinduzierten Brechungsindexmodulation  $n_1$ , die in X- und Y-Richtung unterschiedlich ausgeprägt ist:

$$n_y(x) = n_{0,y} + n_{1,y} \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\Lambda}\right) \quad (9.14a)$$

$$n_x(x) = n_{0,x} + n_{1,x} \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot x}{\Lambda}\right) \quad (9.14b)$$

Hierbei ist  $\Lambda$  die Gitterkonstante des Interferenzgitters und wird durch die Geometrie der Meßanordnung bestimmt:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{A,B}}{2 \sin \theta_{A,B}} \quad (9.15)$$

wobei  $\lambda_{A,B}$  die Wellenlänge und  $\theta_{A,B}$  den Einfallswinkel der Schreibstrahlen bezeichnet.

Die theoretische Beschreibung holographischer Phasengitter basiert auf der Coupled-Wave-Theorie von Kogelnik [80]. Für die Beschreibung anisotroper Systeme muß diese Theorie jedoch erweitert werden. Eine zusammenfassende Darstellung der Beugungstheorie für anisotrope Gitter ist in [41] zu finden.

Will man aus den gemessenen Beugungseffizienzen auf die photoinduzierte Brechungsindexänderung  $2n_1$  schließen, so muß zur Berechnung zwischen dem Fall dünner und dicker Gitter unterschieden werden. Die Klassifizierung erfolgt hierbei anhand des Q-Parameters:

$$Q = \frac{2\pi \cdot \lambda_c \cdot d}{n_0 \cdot \Lambda^2} \quad (9.16)$$

Dabei gilt: Dünne Gitter:  $Q \leq 1$ , Dicke Gitter:  $Q \geq 10$ , Übergangsbereich:  $1 < Q < 10$ . Alle in der Arbeit untersuchten Filmproben (mit Ausnahme derjenigen von DR1P) wiesen Schichtdicken von weniger als  $2 \mu\text{m}$  auf. Mit einer Gitterkonstanten von  $5 \mu\text{m}$  erhält man damit Q-Parameter  $< 0.2$ . Selbst die deutlich dickeren Proben des Polymers DR1P ( $d = 5 - 7 \mu\text{m}$ ) liefern Q-Werte von lediglich  $0.5 - 0.7$ . Es wurde daher für alle Auswertungen die Beugungstheorie für dünne Gitter zugrunde gelegt.

Für die Phasenverschiebung im Beugungsbild dünner Gitter findet man:

$$\phi = \frac{2\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_c \cdot \cos \theta_c} \quad (9.17)$$

Das Beugungsbild dünner Gitter läßt sich als Summe von Besselfunktionen darstellen, so daß theoretisch beliebig hohe Beugungsordnungen auftreten können. Berücksichtigt man nur die

erste Beugungsordnung, so läßt sich die Beugungseffizienz in folgender Weise auf die Brechungsindexänderung  $n_1$  zurückführen:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \tag{9.18}$$

Für die Bestimmung der Doppelbrechung aus  $\eta$  wurde eine Beugungsformel verwendet, die sich aus einer Näherung der Besselfunktionen für dünne Gitter ergibt [41]:

$$2n_1 \approx \frac{\lambda_c}{\pi \cdot d} \cdot 1.171 \cdot \arcsin(1.7185\sqrt{\eta}) \tag{9.19a}$$

$$\Delta n = 2n_{1,x} + 2n_{1,y} \tag{9.19b}$$

Zur Durchführung der holographischen Experimente wurde der unaufgeweitete Strahl des Argonionen-Lasers in einem Mach-Zehnder-Interferometer in die zwei Teilstrahlen A und B geteilt und am Ort der Probe wieder zusammengebracht (Abbildung 9.5)

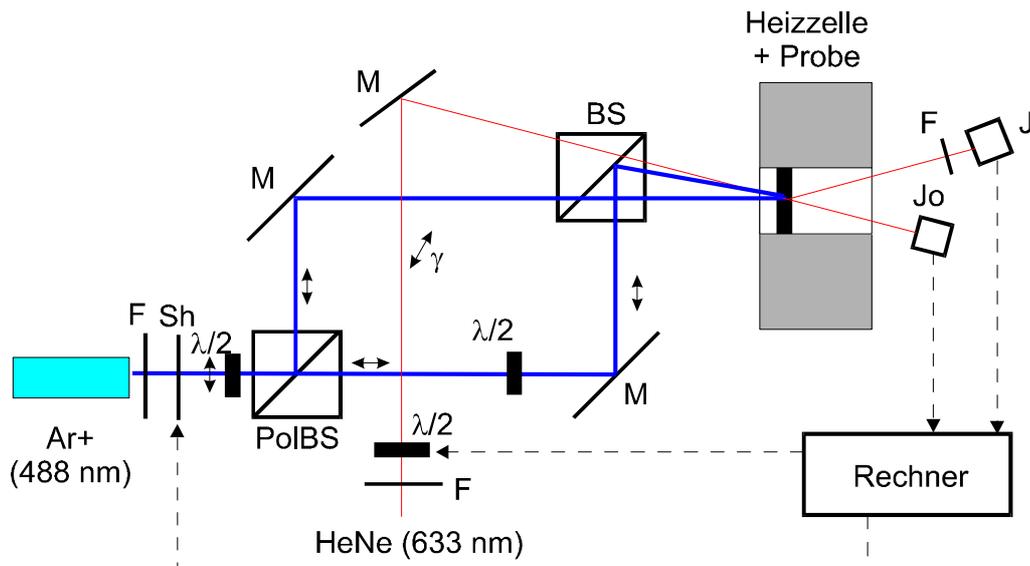


Abbildung 9.5: Aufbau des holographischen Gitterexperimentes (Sh: Shutter, BS: Strahlteiler, PolBS: Polarisationsstrahlteiler, M: Spiegel, F: OD-Filter, J, Jo: Detektoren; die Doppelpfeile geben die Polarisationsrichtungen innerhalb der Filmebene (XY) an)

Die Interferometer-Anordnung besteht aus 2 Strahlteilerwürfeln und 2 Spiegeln und wurde für die Dauer des Experimentes mit einem Kasten abgedeckt, um den Aufbau vor Luftschwankungen zu schützen.

Für die Belichtungsexperimente wurde eine Schreibwellenlänge von 488 nm gewählt. Die Gitterkonstante wurde im Bereich zwischen 5 und 8  $\mu\text{m}$  eingestellt. Der zur Verfügung stehende optische Aufbau war mit Polarisationsoptiken ausgerüstet, so daß sich hierüber sowohl die Intensitäten der beiden Teilstrahlen abgleichen ließen als auch die Polarisierungen der Schreibstrahlen individuell verändert werden konnten: Bei dem ersten Strahlteilerwürfel

handelte es sich um einen Polarisationsstrahlteiler (PolBS). Vor diesem befand sich eine  $\lambda/2$ -Platte, die ein Drehen der Polarisations Ebene und damit ein Regulieren des Intensitätsverhältnisses der beiden Teilstrahlen ermöglichte. Der polarisierende Strahlteiler teilt den auftreffenden Strahl in einen Teilstrahl mit s-Polarisation und einen mit p-Polarisation auf. Über eine zweite  $\lambda/2$ -Platte wird der p-polarisierte Teilstrahl wieder in die s-Polarisation überführt. Durch diese Meßanordnung konnten die beiden Teilstrahlen genau auf gleiche Polarisation und Intensität eingestellt werden.

Zum Auslesen wurde der linear polarisierte Strahl eines HeNe-Lasers verwendet. Durch eine  $\lambda/2$ -Platte im Strahlengang des Lesestrahls konnte die Polarisations Ebene relativ zur Polarisationsrichtung der Schreibstrahlen um den Winkel  $\gamma$  (Auslesepolarisationswinkel) gedreht werden. Dadurch war es möglich die Beugungseffizienz winkelabhängig zu messen und somit die optische Anisotropie des eingeschriebenen Gitters zu erfassen. Um Einflüsse des Lesestrahls auf den Schreibprozeß zu vermeiden, wurde die Intensität des Strahls durch einen Filter der optischen Dichte 2 abgeschwächt. Die Detektion der nullten und ersten Beugungsordnung erfolgte zeitaufgelöst über je einen Halbleiterdetektor (UDT S380, Meßkopf 221).

## 9.2.4 Temperaturabhängige Messungen

Die für die temperaturabhängigen Messungen verwendete Heizzelle ist schematisch in Abbildung 9.6 dargestellt:

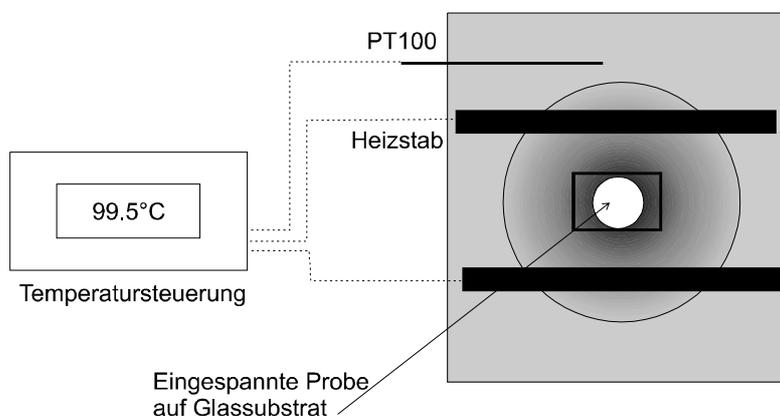


Abbildung 9.6: Heizzelle für temperaturabhängige optische Messungen

Die Heizzelle besteht aus einem zweiteiligen Aluminiumblock, in dessen Zentrum sich die auf einem Glassubstrat aufgetragene Probe befindet. Der Aluminiumblock ist mit einer kreisrunden Öffnung für den optischen Strahlengang versehen. Mit Hilfe der Temperatursteuerungseinheit (CN76000, Omega) kann der Aluminiumblock über zwei eingelassene Heizstäbe temperiert werden. Die Kontrolle der aktuellen Ist-Temperatur erfolgt dabei über einen PT100-Meßfühler.

Um die Heizzelle flexibel in unterschiedlichen Meßgeometrien einsetzen zu können, war es notwendig, dem Strahlengang eine relativ große Öffnung von 10 mm Durchmesser zur Verfügung zu stellen. Da das Glassubstrat in diesem Bereich keinen unmittelbaren Kontakt

zur beheizten Metallfläche besitzt, stellen sich Temperaturgradienten ein. Aus diesem Grund wurden Kalibriermessungen für die bei den optischen Experimenten relevanten Heizbedingungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein NiCr-Ni-Kontaktmeßfühler im Probenzentrum angebracht. Die am Ort der Probe erfaßte Temperatur wurde im Temperaturbereich zwischen RT und 200°C bei verschiedenen Heizraten mit dem vom PT100-Element registrierten Temperaturwert verglichen. Abbildung 9.7 zeigt die Kalibrierkurven für verschiedene Heizraten:

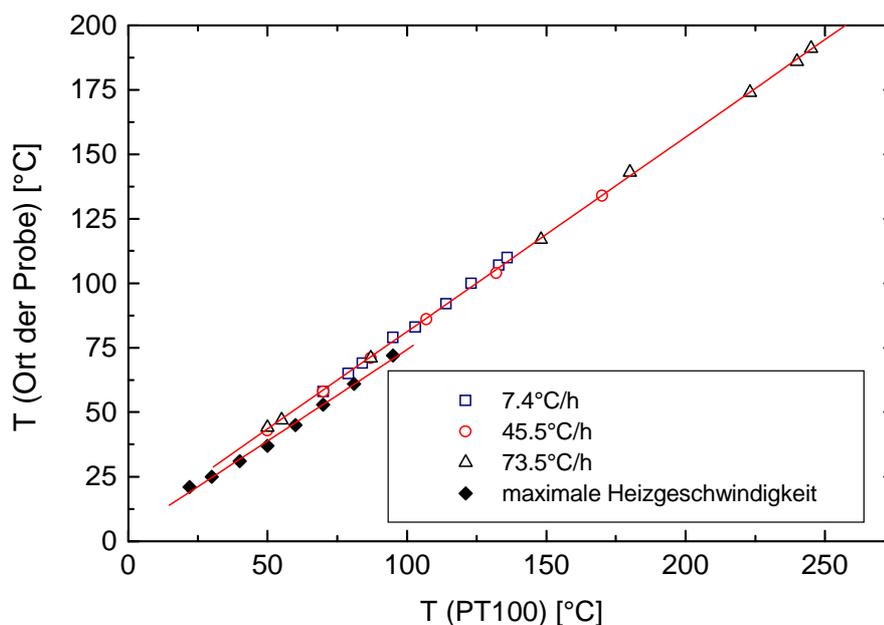


Abbildung 9.7: Kalibriermessungen für die Heizzelle

Wird die Heizzelle ohne definierte Heizrate auf eine bestimmte Temperatur oberhalb RT erhitzt, so verläuft die Heizcharakteristik bis in die Nähe der Soll-Temperatur weitestgehend linear mit der Zeit. Die sich hieraus ergebende mittlere Heizrate von 546°C/h (= 9.1 °C/min) stellt einen Grenzwert für die maximal einstellbare Heizrate des Heizsystems dar. Hierfür ergibt sich ein Heizgradient von  $T_{Probe} = 0.706 \cdot T_{PT100} + 3.7^\circ C$ . Die ansonsten in den Experimenten gewählten Heizraten liegen zwischen 2°C/h und 100°C/h. In diesem Bereich besteht im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit des Temperaturgradienten von der Heizrate. Daher kann für alle Heizraten innerhalb dieses Bereichs die gleiche Korrekturformel verwendet werden:

$$T_{Probe} = 0.763 \cdot T_{PT100} + 4.6^\circ C \tag{9.20}$$

Die Meßgenauigkeit für dieses Heizsystem beträgt dabei  $\pm 1$  K.

Es ist zu beachten, daß ein stärkerer Heizgradient innerhalb des Glassubstrates zu einer scheinbaren Erhöhung von  $\Delta n$  im Doppelbrechungsexperiment führen kann (Abbildung 9.8):

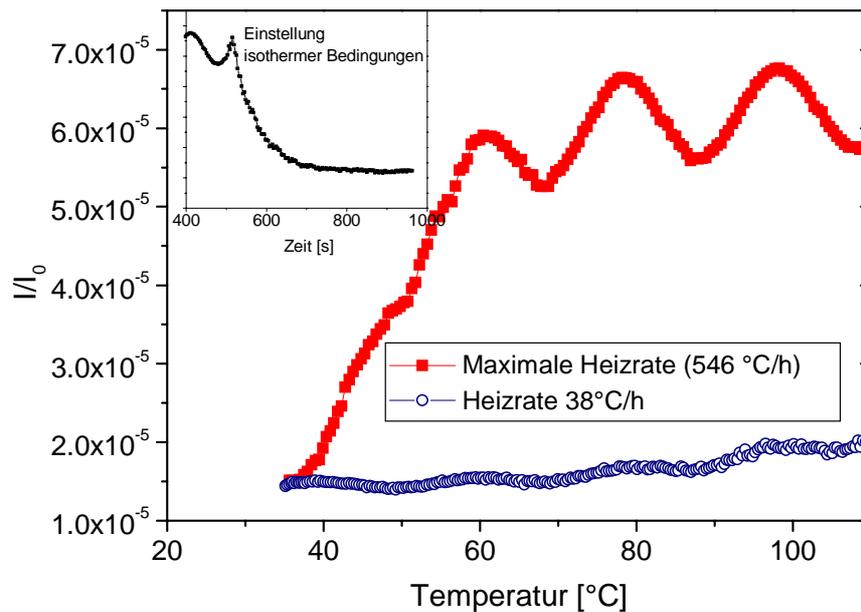


Abbildung 9.8: Scheinbare Doppelbrechung beim Aufheizen eines Glassubstrats

Dieses Phänomen ist aber nur bei schnellem Aufheizen beobachtbar, und das Signal klingt relativ schnell wieder auf den Wert der Untergrundstreuung ab, sobald sich isotherme Bedingungen eingestellt haben (nach ca. 8 min im oben gezeigten Beispiel, siehe inneres Diagramm in Abbildung 9.8). Es ist ferner zu beachten, daß der Absolutwert der hieraus resultierenden Intensität sehr gering ist und maximal einen zusätzlichen Beitrag von 5% zur gemessenen Doppelbrechung liefert. Unter isothermen Bedingungen und bei den üblicherweise verwendeten Heizraten von unter 100°C/h liefert der Effekt gar keinen nennenswerten Beitrag zur Gesamtdoppelbrechung.

## 9.3 Sonstige Meßmethoden

### Röntgenstrukturanalyse

Die Weitwinkelstreuendiagramme wurden an makroskopisch unorientierten Proben mit einem Goniometer (Siemens D 5000) mit schlitzförmigem Primärstrahl im  $\theta/2\theta$ -Modus aufgenommen. Die Streuintensitäten wurden mit einem Proportionalzähler mit Energiediskriminator registriert. Als Strahlung wurde Cu  $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) verwendet.

### UV/Vis-Spektroskopie

Für die Aufnahme von Absorptionsspektren, die nicht während eines Belichtungsprozesses oder unter Temperaturänderung beobachtet werden mußten, wurde ein Standard-Zweistrahlenspektrometer (Perkin Elmer, Lambda 9) verwendet. Durch zusätzlichen Einbau einer manuell regelbaren Polarisatoreinheit (Perkin Elmer) konnten die Spektren auch polarisationsabhängig aufgenommen werden.

### **Oberflächenprofilanalyse**

Die Aufnahme von Oberflächenprofilen erfolgte mit dem Oberflächenprofil-Meßsystem Dektak3ST (Veeco). Die topographischen Oberflächenaufnahmen wurden am Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik der Universität Potsdam mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, SA 1 / BD 2, Park-Scientific Instruments) durchgeführt.

## **9.4 Azofarbstoffe und die Bildung von Oberflächengittern**

Im folgenden soll nun zunächst ein Überblick über den bisherigen Kenntnisstand der SRG-Bildung gegeben werden:

Obwohl der genaue Mechanismus nach wie vor noch nicht im Detail verstanden ist und in der Literatur weiterhin kontrovers diskutiert wird, haben sich doch mittlerweile einige grundlegende allgemein gültige Aspekte der Bildung von Oberflächengittern herauskristallisiert:

Der für die Oberflächenmodifikationen verantwortliche Prozeß ist ein photoinduzierter Massetransport im Glaszustand (polymerer) organischer Materialien („viscoelastic flow“, [19]). Grundsätzlich zeichnet sich dieser Prozeß durch die folgenden Kriterien aus:

- Die SRG-Bildung findet im Glaszustand deutlich unterhalb von  $T_g$  statt und kann thermisch reversibel gelöscht werden.
- Der Prozeß erfolgt photoinduziert schon mit relativ niedrigen Bestrahlungsstärken, so daß photochemische Zersetzung und thermische Effekte durch den Laserstrahl auszuschließen sind.
- Die Bildung von Oberflächengittern durch Belichtung mit Strahlung niedriger Laser-Intensität wird nur bei Polymeren beobachtet, die aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichtes unterhalb der Entanglement-Grenze liegen, bzw. bei Polymeren, die aufgrund einer breiten Molekulargewichtsverteilung einen ausreichend großen Anteil an kurzen Ketten aufweisen.
- Die Ausbildung von Oberflächengittern erfordert die Anwesenheit photoisomerisierbarer Gruppen [93].
- In der Regel beobachtet man, daß die Profil-Minima des Oberflächenprofils mit den Maxima der Intensitätsverteilung des optischen Interferenzmusters zusammenfallen [94].
- Der Prozeß ist in starkem Maße abhängig vom Polarisationszustand der Schreibstrahlen: s-polarisiertes Licht bewirkt lediglich eine schwache Oberflächenmodulation, stärkere Effekte beobachtet man bei Bestrahlung mit zwei p-polarisierten Strahlen und die stärksten Oberflächenmodulationen erzielt man bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht.
- Weitere wesentliche Parameter, die den SRG-Bildungsprozeß beeinflussen sind: die Schichtdicke der Probe, die Gitterkonstante des Interferenzmusters, das Molekulargewicht und die molekularen Eigenschaften des Azo-Chromophors.

- Optisch induzierte Oberflächenmodulationen können nicht nur durch das Interferenzmuster zweier kohärenter Laserstrahlen gebildet werden (holographisches Schreiben), sondern lassen sich auch durch Verwendung von Bestrahlungsmasken mit Einzelstrahlen erzeugen [59, 95].

Mittlerweile hat es unterschiedliche Versuche gegeben, den Bildungsprozeß durch geeignete theoretische Modelle quantitativ zu beschreiben. Die wichtigsten Ansätze und ihre Konsequenzen für den Bildungsmechanismus sollen an dieser Stelle kurz skizziert werden:

#### 9.4.1 Anisotrope photoinduzierte Translationsdiffusion

Ausgangspunkt dieses Modells [18] ist die Beobachtung, daß die Amplitude der Oberflächengitter stark vom Polarisationszustand der Schreibstrahlen abhängig ist, wobei die Gitterbildung bei Verwendung zweier p-polarisierter Strahlen (E-Feld-Vektor parallel zum Gittervektor) deutlich stärker ausgeprägt ist als bei Verwendung von s-polarisierten Strahlen. Ferner wurde berücksichtigt, daß die Moleküle offensichtlich aus Bereichen hoher Laser-Intensität in Regionen geringer Laser-Intensität wandern.

Der grundlegende Ansatz ist daher, daß ein durch die Isomerisierungszyklen ausgelöster eindirektionaler Migrationsprozeß aus den belichteten in die unbelichteten Bereiche entlang des p-polarisierten E-Feld-Vektors angenommen wird. Der Migrationsprozeß wird durch eine Diffusionsgleichung beschrieben, die sowohl die räumliche Verteilung  $N(r,t)$  als auch die Orientierungsverteilung  $n(\Omega,t)$  der Chromophore berücksichtigt. Für die Gesamtverteilung erhält man:

$$N_t(\Omega,r,t) = N(r,t) \cdot n(\Omega,t) \quad (9.21)$$

Da im allgemeinen der photoinduzierte Orientierungsprozeß auf sehr viel kürzeren Zeitskalen abläuft als der Diffusionsprozeß, kann vereinfachend angenommen werden, daß die Orientierungsverteilung  $n$  für die Dauer des Diffusionsprozesses zeitlich unabhängig ist.

Der Diffusionsprozeß wird durch eine „wurmartige“ Bewegung der isomerisierenden Azo-Chromophore hervorgerufen, die sich infolge der trans-cis-trans-Isomerisierung in eine Position parallel zu ihrer ursprünglichen Lage, jedoch um eine bestimmte Wegstrecke hierzu verschoben, bringen. Man geht nun davon aus, daß nur diejenigen Moleküle, die pro Zeiteinheit in einem bestimmten Volumenelement  $dV$  angeregt werden, an der Diffusion teilnehmen und durch den Querschnitt  $dS$  wandern. Der photoinduzierte Fluß  $J_z^-$  bezüglich der p-Polarisationsrichtung läßt sich dann als gewöhnlicher Diffusionsprozeß beschreiben:

$$J_z^- dS = \int \int_{r \Omega} e^{-\frac{r}{L}} dN_s(r, \theta, \varphi) \quad (9.22)$$

Die Anzahl der Moleküle  $dN_s$ , die pro Zeiteinheit im Volumen  $dV$  angeregt und somit durch den Querschnitt  $dS$  diffundieren, ist gegeben durch:

$$dN_s = \frac{I \cdot \Phi}{\tau_c} \cos^2 \theta \cdot N_i(\Omega, r, t) d\Omega dV \quad (9.23)$$

Hierbei ist  $I\Phi/\tau_c \cdot \cos^2 \theta$  die Wahrscheinlichkeit pro Einheitszeit für die Anregung eines Moleküls durch die Laserintensität  $I$ . Entsprechende Ausdrücke lassen sich für den Fall s-polarisierter Bestrahlung formulieren, wobei hierbei lediglich die Änderung des Winkels  $\psi$  zwischen dem E-Vektor und der Hauptdiffusionsrichtung berücksichtigt werden muß.

Da die Lichtintensität  $I$  eine periodische Funktion in X-Richtung darstellt ( $I(x + \Lambda) = I(x)$ ), kann auch der photoinduzierte Fluß als periodische Funktion bezüglich  $X$  beschrieben werden. Dadurch läßt sich die räumliche Chromophorverteilung  $N$  durch eine Fourierreihe entwickeln. Man wendet die erhaltenen Ausdrücke auf die allgemeine Diffusionsgleichung an,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\text{div}J + D \cdot \Delta N, \text{ mit } D = \text{Diffusionskoeffizient} \quad (9.24)$$

und erhält schließlich eine Beziehung, die den zeitlichen Diffusionsverlauf während des Belichtungsprozesses beschreibt.

Nach diesem Modell ist also die Entstehung des Oberflächengitters eine direkte Konsequenz aus der Bildung von Konzentrationsgittern:

$$\frac{\delta h}{h} = F \frac{\delta N}{N} \quad (9.25)$$

wobei  $h$  die aktive Schichtdicke des Films bezeichnet,  $F$  steht für den Chromophorgehalt im Polymer und  $N$  ist die Anfangskonzentration an Molekülen in der Probe. Auf Grundlage dieses Modells kann die Abhängigkeit der Beugungseffizienz  $\eta$  von der Änderung der Profilhöhe des SRG  $\delta h$  näherungsweise durch eine quadratische Beziehung beschrieben werden:

$$\eta = \left( \pi(n-1) \frac{\delta h}{\lambda} \right)^2 \quad (9.26)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex der Probe ist. Darüber hinaus zeigt das Modell in Übereinstimmung mit Experimenten, daß die erreichbaren Beugungseffizienzen beim Einschreiben mit p-polarisierten Strahlen um etwa eine Größenordnung höher liegen, als bei Verwendung von s-polarisiertem Licht. Allerdings vermag das Modell nicht zu erklären, warum bei Verwendung von zirkular-polarisiertem Licht die weitaus stärksten Effekte beobachtet werden.

### 9.4.2 Viskoelastischer Fluß durch laserinduzierte Druckgradienten

Ausgangspunkt dieses Modells ist die Überlegung, daß die Isomerisierung der Azo-Chromophore zusätzliches freies Volumen erfordert, welches in der Matrix zunächst nicht zur Verfügung steht [19,96]. Dadurch entstehen Druckgradienten zwischen Bereichen hoher und niedriger Isomerisierungstendenzen (vorgegeben durch die Intensitätsverteilung und Polarisation der Belichtungsstrahlen).

Im Azobenzol-Molekül erhöht sich der Bedarf an zusätzlichem freiem Volumen  $\Delta V$ :

$$\Delta V = \left( \frac{FV_{cis} - FV_{trans}}{FV_{trans}} \right) [cis] \quad (9.27)$$

$$P = B \cdot \Delta V \quad (9.28)$$

wobei  $FV_{cis}$  und  $FV_{trans}$  den Bedarf an freiem Volumen für die jeweiligen Formen darstellen. Die Isomerisierung führt somit zu einer lokalen Druckerhöhung  $P$  innerhalb des Bulks und der aus dem Druckgradienten resultierende viskoelastische Fluß bewirkt den langreichweitigen Massetransport, der zur Entstehung der Oberflächengitter führt.

Für die Beschreibung des viskoelastischen Flusses wird das Modell der laminaren Strömung in viskosen Fluiden zugrunde gelegt. Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt dabei den Zusammenhang der Massebewegung und der sie verursachenden inneren Kräfte im viskoelastischen Zustand:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\text{grad } P + \mu \cdot \Delta \bar{v} \quad (9.29)$$

Während die inneren Kräfte durch den Druckgradienten  $\text{grad } P$  ausgedrückt werden, beinhaltet der Viskositätsterm  $\mu \Delta v$  die innere Reibung zwischen den laminaren Schichten. Das Polymer wird also hier als inkompressibles viskoses Fluid betrachtet, und sein Fließverhalten unter Spannung oder Druck wird durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben, wobei zur Lösung des Problems verschiedene Randbedingungen und Materialeigenschaften (wie z.B. Erhalt der Masse und Inkompressibilität) miteinbezogen werden.

Ferner soll die Abhängigkeit der Viskosität  $\eta_v$  vom Molekulargewicht  $MW$  des Polymers berücksichtigt werden. Da für das Modell nur Systeme betrachtet werden, deren Molekulargewicht so niedrig ist, daß sie unterhalb der Grenze für Entanglement zwischen benachbarten Ketten liegen, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\eta_v$  und  $MW$ :

$$\eta_v = C MW^a, \text{ mit } a=1 \text{ für kleines } MW \quad (9.30)$$

Zu beachten ist ferner, daß eine breite Molekulargewichtsverteilung zu einer Herabsetzung der Viskosität führen kann, da der Anteil an Ketten mit kleinem Molekulargewicht einen Plasticizer-Effekt bewirkt.

Um der Beobachtung Rechnung zu tragen, daß die Bildung der Oberflächengitter nicht nur von der Laserintensität  $I_0$ , sondern auch stark vom Polarisationszustand der Schreibstrahlen abhängt, wird ein Skalierungsfaktor  $A_x$  für die Polarisationsaktivität in X-Richtung eingeführt:

$$[\text{cis}]_x = I_x \cdot A_x \cdot [\text{cis}]_0 \quad (9.31)$$

Allerdings beschränkt sich das Modell auf den Fall zirkular- bzw. elliptisch polarisierten Lichtes. Danach ist die cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht entlang X vom Produkt aus der Laserintensität und Polarisationsaktivität entlang X ( $A_x$ ) abhängig.

Neben diesen grundsätzlichen Überlegungen werden noch eine Reihe weiterer Vereinfachungen vorgenommen. So werden beispielsweise der Einfluß äußerer Kräfte auf die Probe (wie z.B. Oberflächenspannungsänderungen infolge langer Bestrahlungszeiten, Gravitationskraft usw.) und Temperatureffekte infolge der Probenerwärmung durch die Laserstrahlung vernachlässigt.

Unter Berücksichtigung aller relevanten Materialeigenschaften und Belichtungsbedingungen kann die zeitliche Entwicklung der Oberflächenstrukturen schließlich durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{I_0}{3} \frac{h^3 B [\text{cis}]_0}{C \cdot MW} \left( \frac{FV_{\text{cis}} - FV_{\text{trans}}}{FV_{\text{trans}}} \right) \frac{\partial(I_x A_x)}{\partial x^2} \quad (9.32)$$

Im einzelnen ist die zeitliche Änderung der Profilhöhe damit abhängig von der Laserintensität  $I_0$  und ihrer Komponente bezüglich der X-Richtung  $I_x$  sowie von der Polarisationsaktivität  $A_x$ , ferner von der cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht  $[\text{cis}] = I_0 \cdot [\text{cis}]_0$  und vom zusätzlich benötigten freien Volumen (Klammerausdruck in Gl. 9.32), und schließlich vom Molekulargewicht MW bzw. der Viskosität  $C \cdot MW$ .

Nach diesem Modell spielt die cis-Konzentration im photostationären Gleichgewicht eine entscheidende Rolle für die SRG-Bildung, da der Druckgradient zum Aufbau der Oberflächenstrukturen aus dem zusätzlichen Bedarf an freiem Volumen bei der Bildung von cis-Isomeren resultiert. Zwar wurde für die Entwicklung des Modells ein Volumenprozeß angenommen, jedoch wird für die Bildungsgeschwindigkeit der Höhenmodulation  $\partial h / \partial t$  nach Gl. 9.32 eine Abhängigkeit von der 3. Potenz der Schichtdicke  $h$  gefunden. Damit deutet dieses Ergebnis auf die Dominanz eines Oberflächenprozesses hin.

Grenzen des Modells liegen zum einen in der Beschränkung auf relativ kleine Bestrahlungsstärken und kurze Einschreibzeiten, so daß der Einfluß von Oberflächenspannungseffekten unberücksichtigt bleibt. Zum anderen vermag das Modell nicht den Bildungsprozeß von Oberflächengittern unter dem Einfluß linear polarisierter Schreibstrahlen widerzugeben, da es sich auf die Verwendung elliptisch polarisierter Strahlen beschränkt.

### 9.4.3 Oberflächen-initiiertes Mechanismus für die SRG-Bildung

Das Konzept von Kumar et al. [72,97] stützt sich ebenfalls auf den zuvor beschriebenen Mechanismus der optisch induzierten Bildung von Druck- bzw. Kraftgradienten als Auslöser für den Migrationsprozeß. Allerdings wird hier ausgehend von einigen experimentellen Beobachtungen der Prozeß nicht als Bulk-Phänomen, sondern als Oberflächenprozeß betrachtet und ferner wird der Einfluß des Polarisationszustandes des Lichtes deutlicher herausgearbeitet. Der Ansatz stützt sich dabei im wesentlichen auf folgende experimentelle Befunde:

- Eine freie Polymeroberfläche ist Voraussetzung für die SRG-Bildung. Eine Beschichtung des photoadressierbaren Materials mit einer dünnen (< 100 nm) und transparenten Schicht eines Polymers mit niedrigem Tg verhindert die Bildung von Oberflächengittern [97].
- s-polarisierte Schreibstrahlen führen nicht zu nennenswerten Oberflächengittern, obwohl auch hierdurch eine Modulation der cis-Konzentration entlang X induziert wird und sich damit ein Druckgradient einstellen sollte.
- Oberflächengitter können nicht in Polymeren induziert werden, die statt der Azo-Gruppen Stilbene, Imine oder Biphenyl-Chromophore enthalten.

Kernpunkt des Ansatzes ist die Überlegung, daß die durch das E-Feld der Belichtungsstrahlen (E) induzierte Polarisation P in den oberflächennahen Schichten des Polymerfilms maßgeblich auf den Prozeß der Druckgradientenbildung einwirkt.

$$f = \operatorname{Re} \left( P_x \frac{\partial}{\partial x} + P_y \frac{\partial}{\partial y} + P_z \frac{\partial}{\partial z} \right) E(r) \quad (9.33)$$

Druckgradienten sollten sich demnach nur induzieren lassen, wenn die Kraftdichte  $f$  entlang des Gittervektors der Oberflächenmodulation ungleich Null ist. Dies gilt jedoch nur, wenn das optische Feld eine Komponente entlang des Intensitätsgradienten (X-Richtung) der Strahlung aufweist, also nicht für den Fall s-polarisierter Strahlen (keine Polarisationskomponente entlang X) und orthogonal polarisierter Strahlen (keine Intensitätsmodulation entlang X). Ferner besagt das Stokes'sche Gesetz, daß die Kraftdichte  $f$  proportional zur Geschwindigkeit  $v$  des Materialflusses ist:

$$v = K f \quad (9.34)$$

wobei die Proportionalitätskonstante K den Reziprokwert der effektiven Viskosität beinhaltet. Daher sollte bei konstanter Kraft die Migrationsbewegung mit abnehmender Viskosität erleichtert werden. Tatsächlich hat man experimentell gefunden, daß die photoinduzierten Isomerisierungszyklen der Azo-Chromophore innerhalb der Polymermatrix einen Weichmacher-Effekt („Plasticizer-Effekt“) bewirken. Die Viskosität wird also unter dem Einfluß des Lichtes herabgesetzt. Dieser Befund liefert auch eine weitere Erklärung für die Polarisationsabhängigkeit der Gittereffizienz: p-polarisierte und in noch stärkerem Maße zirkular polarisierte Schreibstrahlen rufen die effizientesten trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen hervor und sorgen damit für einen starken Plasticizer-Effekt.

#### 9.4.4 Mean-Field-Theorie photoinduzierter Oberflächengitter

Dieses Modell betont die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Chromophoren auf Basis der Mean-Field-Theorie als treibende Kraft für den Migrationsprozeß [20]. Ausgangspunkt ist die Annahme, daß ein Chromophor ein orientierendes Mean-Field-Potential erfährt und daher bestrebt ist sich entlang eines Direktors auszurichten. Für diese ordnende Kraft wird das Mean-Field-Potential aus der Maier-Saupe-Näherung [98] zugrunde gelegt:

$$W = \frac{AS}{R^6} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right) \quad (9.35)$$

wobei die Stärke des Potentials durch den Ordnungsparameter  $S$  vorgegeben wird. Dieser ergibt sich durch Mittelung über alle Chromophor-Orientierungen eines gegebenen Volumens:

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (9.36)$$

Dabei ist  $\beta$  der Winkel zwischen der Chromophor-Längsachse und dem Direktor. Der entscheidende Punkt ist hierbei, daß für eine Chromophororientierung parallel zum Direktor ( $\beta = 0$ ) ein attraktives Potential resultiert, während die Kraft bei senkrechter Ausrichtung abstoßend wirkt. Ferner wird davon ausgegangen, daß sich die anziehenden Kräfte zwischen den Chromophoren auf die Längsseiten beschränken („side-by-side orientation“) und end-to-end-Wechselwirkungen keine nennenswerte Rolle spielen. Darüber hinaus besagt das Mean-Field-Modell, daß ein Molekül, welches das Mean-Field-Potential erfährt, keine translatorische Bewegungsfreiheit besitzt, sofern es sich im Zentrum eines Volumens geordneter Moleküle befindet. Andererseits wird aber eine durch Photoorientierung induzierte Variation des Ordnungsparameters entlang  $X$  ein Potentialgefälle erzeugen, so daß die attraktiven Kräfte einen Massetransport von beweglichen Chromophoren in Bereiche höherer Ordnung begünstigen sollten. Der effektive Ordnungsparameter  $S_{\text{eff}}$  wird dabei abhängig sein von der  $X$ -Komponente des  $E$ -Feldes  $E_x$  und der Elliptizität  $\epsilon$  der Schreibstrahlen.

Bei dieser Betrachtungsweise ist zu beachten, wie die Chromophore bezüglich der Belichtungsgeometrie liegen: Ein Massetransport findet nur entlang des Gittervektors, also in  $X$ -Richtung, statt. Das anziehende Potential kann demnach den Massetransport nur dann fördern, wenn sein Kraftvektor entlang  $X$  wirkt, also für den Fall, daß die Moleküllängsachsen senkrecht zum Gittervektor liegen (siehe Abbildung 9.9):

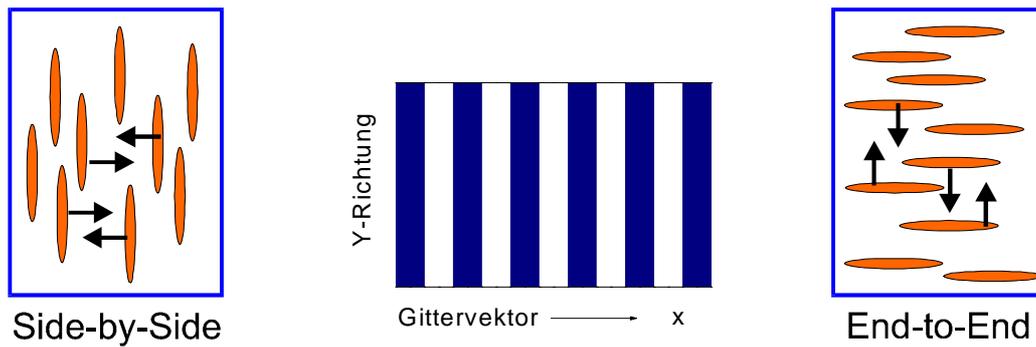


Abbildung 9.9: Richtung des anziehenden Potentials für side-by-side und end-to-end-Orientierung nach [20]

Eine end-to-end-Anordnung hingegen sollte den Massetransport in X-Richtung erschweren. Dieser Ansatz kann zumindest qualitativ erklären, warum die Belichtung mit s-polarisierten Strahlen zu keinen oder nur geringen Oberflächenmodulationen führt, während p- und zirkular polarisierte Strahlen starke Oberflächengitter hervorrufen: Im Falle s-polarisierter Bestrahlung sorgt die Photo Selektion dafür, daß sich die Chromophore mit ihren Längsachsen vorzugsweise parallel zu X (und Z) orientieren und damit zu einem großen Teil in die ungünstige End-to-End-Orientierung gezwungen werden. In den anderen beiden Fällen werden die Moleküle überwiegend in die für den Massetransport günstige side-by-side-Orientierung gebracht. Dabei resultiert aus der Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht ein größerer effektiver Ordnungsparameter (alle Moleküle werden in die Z-Richtung gedreht,  $S = 1$ ) als für p-polarisierte Strahlen ( $S = 1/2$ ).

## 10 Anhang

### 10.1 Literaturverzeichnis

- [1] „Speichern in 3D“, *Research* (Bayer-Forschungsmagazin) **10**, 36 (1998)
- [2] E. Abraham, C.T. Seaton, S.D. Smith, „Der optische Computer“, *Spektrum der Wissenschaft*, **4**, 46 (1983)
- [3] U. Wolf, „Photonische Kristalle durch Selbstorganisation“, *Spektrum der Wissenschaft* **5**, 26 (1999)
- [4] „Tomorrow's Vision“, *RIP Newsletter* **2**, 1 (1995)
- [5] P. Hamilton, „Kunstaugen“, *c't* **9**, 116 (1996)
- [6] J. Michl, E.W. Thulstrup, „*Spectroscopy with polarized light*“, VCH, New York (1986)
- [7] M. Eich, J.H. Wendorff, B. Beck, H. Ringsdorf, „Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals“, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 59 (1987)
- [8] K. Anderle, R. Birenheide, M.J.A. Werner, J.H. Wendorff, „Molecular Addressing? Studies on light-induced reorientation in liquid crystalline side chain polymers“, *Liquid Crystals* **9**, 691 (1991)
- [9] T. Fischer, L. Läsker, J. Stumpe, „Photoinduced optical anisotropy in films of photochromic liquid crystalline polymers“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **80**, 453 (1994)
- [10] A. Natansohn, P. Rochon, M. Pérolet, P. Audet, D. Brown, S. To, „Azo polymers for reversible optical storage: 4. Cooperative motion of rigid groups in semi-crystalline polymers“, *Macromolecules* **27**, 2580 (1994)
- [11] J. Stumpe, L. Läsker, T. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromine, R. Ruhmann, „Photo-orientation in amorphous and aligned films of photochromic liquid crystalline polymers“, *Thin solid films* **284-285**, 252 (1996)
- [12] A. Natansohn, P. Rochon, X. Meng, C. Barrett, T. Buffeteau, S. Bonenfant, M. Pérolet, „Molecular Addressing? Selective photoinduced cooperative motion of polar ester groups in copolymers containing azobenzene groups“, *Macromolecules* **31**, 1155 (1998)
- [13] T. Fuhrmann, M. Hosse, I. Lieker, J. Rübner, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Frustrated liquid crystalline side group polymers for optical storage“, *Liquid Crystals* **26**, 779 (1999)
- [14] S.J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R.S. Stein, J.W. van Egmond, S. Kostromine, „Holographic data storage in amorphous polymers“, *Adv. Mat.* **10**, 855 (1999)

- [15] T. Fischer, L. Läsker, S. Czapla, J. Rübner, J. Stumpe, „Interdependence of photoorientation and thermotropic self-organization in photochromic liquid crystal-line polymers“, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **298**, 213 (1997)
- [16] D.Y. Kim, Lian Li, X.L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films“, *Macromolecules* **28**, 8835 (1995)
- [17] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, „Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films“, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995)
- [18] P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi, „Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices“, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998)
- [19] C.J. Barrett, P. Rochon, A. Natansohn, „Model of laser driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers“, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998)
- [20] T.G. Pedersen, P.M. Johannsen, N.C. R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, „Mean-Field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers“, *Phys Rev. Lett.* **80**, 89 (1998)
- [21] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888)
- [22] C. Destradre, N.H. Tinh, G. Gasparoux, J. Malthete, A. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **71**, 111 (1981)
- [23] J.C. Dubois, *Annl. Phys.* **3**, 131 (1978)
- [24] D. Janietz, „Structure formation of functional sheet-shaped mesogens“, *J. Mat. Chem.* **8**, 265 (1998)
- [25] M. Ahlheim, F. Lehr, „Electrooptically active Polymers. Non-linear optically prepared from maleic anhydride copolymers by polymer analogous reactions“, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 361 (1994)
- [26] J. Mahler, „Melamin-Farbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen“, Dissertation, Berlin (1998)
- [27] D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J.H. Wendorff, „Liquid crystalline 1,3,5-triazines incorporating rod-like azobenzene sub-units“, *Liquid Crystals* **25**, 711 (1998)
- [28] L. Läsker, T. Fischer, J. Stumpe, S. Kostromine, S. Ivanov, V. Shibaev, R. Ruhmann, „Photoinduced optical anisotropy in thin films of amorphous photochromic side chain polymers“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246**, 347 (1994)
- [29] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, „*Handbook of liquid crystals*“ **Vol 2B**, Wiley-VCH, Weinheim (1998)

- [30] M. Möller, V. Tsukruk, J.H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, „Discotic charge transfer structure and mesophase behaviour of covalently linked triphenylenes and trinitrofluorenones“, *Liquid crystals* **12**, 17 (1992)
- [31] D. Goldmann, S. Mahlstedt, D. Janietz, P. Busch, C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Mesomorphic donor-acceptor twin molecules with covalently linked sheet-like pentaalkyne and nitrofluorenone sub-units“, *Liquid Crystals* **24**, 881 (1998)
- [32] D. Janietz, K. Praefcke, D. Singer, *Liq. Cryst.* **13**, 247 (1993)
- [33] J.P. Runt, J.J. Fitzgerald (Hrsg.) „*Dielectric spectroscopy of polymeric materials*“, ACS, Washington DC (1997)
- [34] B. Schartel, J.H. Wendorff, „Dielectric investigations on secondary relaxation of polyacrylates: comparison of low molecular models and polymeric compounds“, *Polymer* **36**, 899 (1995)
- [35] U.W. Gedde, F. Liu, A. Hult, F. Sahlén, R.H. Boyd, „Dielectric relaxation of liquid-crystalline side-chain poly(vinyl ether)s“, *Polymer* **35**, 2056 (1994)
- [36] W. Maier, A. Saupe, „Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen flüssigkristallinen Phase. Teil II“, *Z. Naturforsch.* **15A**, 287 (1960)
- [37] P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, U. Stalder, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, F. Lehr, „Relaxation processes in nonlinear optical polyimide side chain polymers“, *Macromolecules* **29**, 1666 (1996)
- [38] C. Baehr, „Relaxationsphänomene in Polymeren mit nichtlinear-optischen Eigenschaften“, Dissertation, Marburg (1995)
- [39] D. S. Kalika, D.Y. Yoon, „Dielectric relaxation studies of poly(4-hydroxybenzoic acid) and copolyesters based on 4-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphtholic acid“, *Macromolecules* **24**, 3404 (1991)
- [40] U. Pschorn, H.W. Spiess, B. Hisgen, H. Ringsdorf, „Deuteron NMR study of molecular order and motion of the mesogenic side groups in liquid-crystalline polymers“, *Makromol. Chem.* **187**, 2711 (1986)
- [41] T. Fuhrmann, „Azo- und stilbenhaltige Seitenkettenpolymere für optische Datenspeicher und Holographische Optische Elemente“, Dissertation, Marburg (1997)
- [42] H. Rau, „Photoisomerization of azobenzenes“, in: *Photochemistry and Photophysics*, J.F. Rabek (Hrsg.) II, Kap. 4, S.119ff, CRC Press, Boca Raton, FL (1988)
- [43] H. Rau, Y. Shen, „The environmentally controlled photoisomerization of probe molecules containing azobenzene moieties in solid poly(methylmethacrylate)“, *Makromol. Chem.* **192**, 945 (1991)
- [44] C.S. Paik, H. Morawetz, *Macromolecules* **5**, 171 (1972)

- [45] C. Baret, A. Natansohn, P. Rochon, „Cis-trans thermal isomerization rates of bound and doped azobenzenes in a series of polymers“, *Chem. Mater.* **7**, 889 (1995)
- [46] S. Morino, S. Machida, T. Yamashita, K. Horie, „Photoinduced refractive index change and birefringence in Poly(methyl methacrylate) containing p-(dimethylamino)-azobenzene“, *J. Phys. Chem.* **99**, 10280 (1995)
- [47] P.D. Wildes, J.G. Pacifici, G. Irick, D.G. Whitten, „Solvent and substituent effects on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. A Flash spectroscopy study“, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2004 (1971)
- [48] C. Ecoffet, D. Markovitsi, P. Millié, J.P. Lemaistre, „Electronic excitations in organized molecular systems. A model for columnar aggregates of ionic compounds“, *Chemical Physics* **177**, 629 (1993)
- [49] D. Goldmann, R. Dietel, D. Janietz, C. Schmidt, J.H. Wendorff, „Sheet shaped meso-genes based on 1,3,5-triazines: variation of columnar mesophase through inter-molecular hydrogen bonding“, *Liquid Crystals* **24**, 407 (1998)
- [50] J.M. Pearson, S.R. Turner, A. Ledwith, „The nature and applications of charge-transfer phenomena in polymers and related systems“, in R. Foster (Hrsg.): *Molecular Association, including molecular complexes* **2**, Acad. Press inc. LTD, London (1979)
- [51] D. Markovitsi, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 1275 (1992)
- [52] W. Fimmen, „Diskotische Charge-Transfer-Komplexe: Struktur und optische Eigenschaften“, Diplomarbeit, Marburg (1996)
- [53] A. Tamulis, E. Stumberys, V. Tamulis, J. Tamulene, „Quantum mechanical investigations of photoactive molecules, supermolecules, supramolecules and design of basic elements of molecular computers“, *Photoactive organic materials*, 53-56 (1996)
- [54] T. Fuhrmann, M. Kunze, J.H. Wendorff, „‘Monte Carlo kinetics’ for the simulation of photoreactions in polymers“, *Macromol. Theory Simul.* **7**, 421 (1998)
- [55] U. Wiesner, M. Antonietti, C. Boeffel, H.W. Spiess, „Dynamics of photoinduced isomerization of azobenzene moieties in liquid crystalline polymers“, *Makromol. Chem.* **191**, 2133 (1990)
- [56] E. Dubini-Paglia, P.L. Beltrame, B. Marcandalli, P. Carniti, „Thermal cis-trans-isomerization and photofading of some azo dyes in poly(ethylene terephthalat) matrices: A kinetic study“, *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 1251 (1986)
- [57] X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, „Azo polymers for reversible optical storage: 12. Poly{1-acryloyl-4-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]piperazine}“, *Supermol. Science* **3**, 207 (1996)
- [58] T. Bieringer, „Optische Untersuchungen zur kollektiven Photoorientierung in flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren“, Dissertation, Bayreuth (1996)

- [59] T.G. Pedersen, P.M. Johannsen, „Mean-Field Theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers“, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997)
- [60] Houben-Weyl, „*Methoden der organischen Chemie*“ **Band 10/4**, 7 (1968)
- [61] N.C.R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P.H. Rasmussen, R.H. Berg, P.S. Ramanujam, „Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers“, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 519 (1999)
- [62] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, V. Shivshankar, S.K. Tripathy, „Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films“, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2618 (1996)
- [63] C.J. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, „Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films“, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
- [64] D. Hore, A. Natansohn, P. Rochon, „Irradiance and temperature dependence of photoinduced orientation in two azobenzene-based polymers“, *Can. J. Chem.* **76**, 1648 (1998)
- [65] I. Mita, K. Horie, K. Hirao, „Photochemistry in polymer solids: 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film“, *Macromolecules* **22**, 558 (1989)
- [66] T. Naito, K. Horie, I. Mita, „The effect of polymer rigidity on photoisomerization of 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene“, *Polymer Journal* **23**, 809 (1991)
- [67] T. Naito, K. Horie, I. Mita, „Photochemistry in polymer solids: 12. Effects of main-chain structures and formation of hydrogen bonds on photoisomerization of azobenzene in various polymer films“, *Polymer* **34**, 4140 (1993)
- [68] S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, „Amplified image recording in triggered crystal media by means of photochemically triggered phase transition“, *Chemistry Letters*, 911 (1987)
- [69] A. Kanazawa, S. Hirano, A. Shishido, M. Hasegawa, O. Tsutsumi, T. Shono, T. Ikeda, Y. Nagase, E. Akyama, Y. Takamura, „Photochemical phase transition behaviour of polymer azobenzene liquid crystals with flexible siloxane units as a side-chain spacer“, *Liquid Crystals* **23**, 293 (1997)
- [70] T. Ikeda, O. Tsutsumi, „Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films“, *Science* **268**, 1873 (1995)
- [71] E. Dubini-Paglia, P.L. Beltrame, B. Marcandalli, A. Seves, L. Vicini, „Behaviour of azo dyes dispersed in fluid polymeric matrices with different rheological properties: A kinetic study of the cis-trans isomerization of 3'-nitro-4-diethylamino-azobenzene in polyethylenoxides“, *Journal of Applied Polymer Science* **36**, 635 (1988)
- [72] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.S. Lee, S. Tripathy, „Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers“, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998)

- [73] S. Yilmaz, S. Bauer, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, „Photothermal poling of nonlinear optical polymer films“, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2770 (1994)
- [74] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, S. Yilmaz, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, „Pyroelectrical investigations of nonlinear optical polymers with uniform or patterned dipole orientation“, *ACS Sympos.*, **601**, 304 (1995)
- [75] A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J.H. Wendorff, W. Wirges, S. Bauer Gogonea, S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt, „Relaxation behavior of electrically induced polar orientation and of optically induced non-polar orientation in an azo-chromophore side group polymer“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999 in Druck
- [76] Z-Y Cheng, S. Yilmaz, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea and S. Bauer, *Appl. Phys.* **83**, 7799 (1998)
- [77] J.G. Victor, J.M. Torkelson, „On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques“, *Macromolecules* **20**, 2241 (1987)
- [78] A. Stracke, „Korrelierte Umorientierungsprozesse in amorphen Seitenketten-polymeren“, Diplomarbeit, Marburg (1996)
- [79] T. Bieringer, R. Wutke, D. Haarer, „Relaxation of holographic gratings in liquid crystalline side chain polymers with azo chromophores“, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1375 (1995)
- [80] H. Kogelnik, „Coupled wave theory for thick hologram gratings“, *Bell System Techn. J.* **48**, 2909 (1969)
- [81] F. L. Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, „Analyses of the Diffraction Efficiencies, Birefringence, and Surface Relief Gratings on Azobenzene-containing Polymer Films“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2654 (1998)
- [82] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, „*Handbook of liquid crystals*“ **Vol I**, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [83] P.S. Ramanujam, N.C. Holme, S. Hvilsted, „Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester“, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1329 (1996)
- [84] A. Kettner, „Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer neuer diskotischer Triphenylen-derivate“, Dissertation, Marburg (1998)
- [85] C.S. Fokas, „Optische Nahfeldmikroskopie (SNOM)“, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47**, 648 (1999)
- [86] D. Haarer, H.W. Spiess (Hrsg.), „*Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*“, Steinkopff, Darmstadt (1995)
- [87] G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970)

- [88] S. Havriliak, S. Negami, „A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers“, *Polymer* **8**, 161 (1967)
- [89] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids" *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955)
- [90] D. Hilberg, „Akima-Interpolation“, *c't*, **6**, 206 (1989)
- [91] W.H. Press, B.P. Flannery, „*Numerical Recipes in Pascal: The art of scientific computing*“, Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- [92] E. Fredericq, C. Houssier, „*Electric dichroism and electric birefringence*“, Clarendon Press, Oxford (1973)
- [93] D.Y. Kim, L. Li, X.L. Jiang, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Photofabrication of surface relief gratings“, *ACS*, 251-259 (1997)
- [94] N.C.R. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, „Analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polymer“, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1518 (1997)
- [95] S. Brian, L. Li, J. Kumer, D.Y. Kim, J. Williams, K. Tripathy, „Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films“, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1817 (1998)
- [96] C.J. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, „Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films“, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
- [97] N.K. Visvanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, „Surface-initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6064 (1998)
- [98] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14**, 882 (1959)

## 10.2 Eigene Publikationen und Tagungsbeiträge

### 10.2.1 Veröffentlichungen

D. Goldmann, S. Mahlstedt, D. Janietz, P. Busch, C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Mesomorphic Donor-Acceptor Twin Molecules with Covalently Linked Sheet-Like Pentaalkyne and Nitrofluorenone Sub-Units“, *Liquid Crystals* **24**, 881-890 (1998)

A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, „Functionalized Donor-Acceptor Triple Compounds containing azobenzene for optical storage“, *Advanced Materials* **11**, 667 - 670 (1999)

S. Mahlstedt, D. Janietz, C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Novel Donor-Acceptor Triple Mesogens incorporating Disc-like and Rod-like Molecular Sub-units“, *Liquid Crystals* **26**, 1359-1369 (1999)

D. Janietz, S. Mahlstedt, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Triphenylene and pentayne based disc-rod triple mesogenes with intramolecular acceptor functions“, *Polymer Preprints* **40**, 532-533 (1999)

T. Fuhrmann, M. Hosse, I. Lieker, J. Rübner, A. Stracke, J.H. Wendorff, „Frustrated liquid crystalline side group polymers for optical storage“, *Liquid Crystals* **26**, 779-786 (1999)

A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J.H. Wendorff, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt, „Relaxation behavior of electrically induced polar orientation and of optically induced non-polar orientation in an azo-chromophore side group polymer“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, in Druck

A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Goldmann, D. Janietz, B. Stiller „Gain Effects in optical storage: Thermal induction of a surface relief grating in a smectic liquid crystal“, *Advanced Materials*, 1999, in Druck

A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Goldmann, D. Janietz, B. Stiller „Optical storage in a smectic mesophase: Thermal amplification of light induced chromophore orientations and surface relief gratings“, eingereicht für *Liquid Crystals*

A. Stracke, J.H. Wendorff, J. Mahler, G. Rafler, „Dielectric and photo orientation studies in semicrystalline melamine monomers and amorphous melamine networks containing azobenzene chromophores“, eingereicht für *Macromolecules*

### 10.2.2 Tagungsbeiträge

P. Busch, C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt; „Synthesis, Supramolecular Structure and Unlike Dynamic Behaviour of Novel Donor-Acceptor Twin-Molecules“, 26. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **April 1997**, (Poster)

C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, „Novel Functionalized Donor-Acceptor Twin-Molecules for Optical Storage Applications“, 27. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, **März 1998** (Vortrag)

C. Schmidt, A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, „Amplification of Photoinduced Optical Gratings in a Nematic-Columnar Mesophase“, 17<sup>th</sup> *International Liquid Crystal Conference*, Strasbourg/Frankreich, **Juli 1998** (Poster)

A. Stracke, I. Lieker, J.H. Wendorff, „Flüssigkristalline Selbstorganisation contra Photoorientierung: Störung oder Verstärkung?“, *Seminar des Marburger Graduiertenkollegs 'Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter'*, Riezlern/Österreich, **September 1998** (Vortrag)

A. Stracke, I. Lieker, J. H. Wendorff, „Photoresponsive polymers for optical storage“ *COST-Action-P2-Meeting:: 'Application of non-linear optical phenomena' (Projektvorbesprechung zum 5. EU-Rahmenprogramm)*, Berlin, **Februar 1999** (Vortrag)

A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Goldmann, D. Janietz, „Thermal Amplification of Light Induced Gratings in a Trisazomelamine-Derivative“, 28. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*“, Freiburg, **März 1999** (Poster)

A. Stracke, C. Schmidt, J.H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, „Verstärkung Photoinduzierter Optischer Gitter durch Flüssigkristalline Kolumnare Mesophasen“, *DPG-Frühjahrstagung*, Leipzig, **März 1999** (Poster)

### 10.3 Bezeichnung der chemischen Verbindungen

<b>AMH1</b>	2,4-Bis(butoxymethylamino)-6-[4-(4'-nitrophenylazo)phenylamino]-1,3,5-triazin
<b>AMH2</b>	2,4-Bis(butoxymethylamino)-6-[4-(4'-nitrophenylazo)phenyl-(N-piperazino)]-1,3,5-triazin
<b>C16Azo</b>	4-(4'-Hexadecyloxyphenylazo)benzoesäure
<b>DR1P</b>	Poly{styrol-co-N-[4-(4'-nitrophenylazo) 3-methylphenyl-N-ethylamino-ethyl]-maleinsäureimid}
<b>P2</b>	11-[Pentakis(4-methylphenylethynyl)phenoxy]undecyl-1-ol
<b>PAT1</b>	11-[Pentakis(phenylethynyl)phenoxy]undecyl-4-{4'-[3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)propanoyloxy]phenylazo}benzoat
<b>PAT2</b>	11-[Pentakis(methylphenylethynyl)phenoxy]undecyl-4-{4'-[3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)propanoyloxy]phenylazo}benzoat
<b>PAT3</b>	11-[Pentakis(pentylphenylethynyl)phenoxy]undecyl-4-{4'-[3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)propanoyloxy]phenylazo}benzoat
<b>PT1</b>	11-[Pentakis(phenylethynyl)phenoxy]undecyl 3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)-propionat
<b>PT2</b>	11-[Pentakis(4-methylphenylethynyl)phenoxy]undecyl 3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)-propionat
<b>PT3</b>	11-[Pentakis(4-pentylphenylethynyl)phenoxy]undecyl-3-(2,4,7-trinitro-9-fluorenylidenamino-oxy)-propionat
<b>TAM1</b>	2,4,6-Tris[4-decyloxy-4'-aminoazobenzol]-1,3,5-triazin
<b>TAM2</b>	2,4,6-Tris[4-dodecyloxy-4'-aminoazobenzol]-1,3,5-triazin
<b>TNF</b>	2,4,7-Trinitrofluoren-9-on

## 10.4 Danksagungen

Herrn Prof. J.H. Wendorff danke ich für die interessante Themenstellung, den großen Freiraum, den er mir bei der Umsetzung des Themas gewährt hat und nicht zuletzt für die Möglichkeit, meinen wissenschaftlichen Horizont durch die Teilnahme an zahlreichen Tagungen und Seminaren zu erweitern.

Herrn Prof. F. Hensel danke ich für die spontane Bereitschaft, das Korreferat meiner Arbeit zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Projektpartnern, die mich nicht nur mit Probenmaterial versorgt haben:

- Herrn Priv.-Doz. Dr. Dietmar Janietz danke ich nicht nur für die Entwicklung der kunstvollen und dabei doch so hochfunktionalisierten Molekülarchitekturen, sondern auch für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen. Seinen Mitarbeitern Sven Mahlstedt und Daniela Goldmann danke ich für ihre produktive Synthesearbeit.
- Den Herren Prof. R. Gerhard-Mulhaupt und Prof. S. Bauer möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Polymerproben danken.
- Schließlich gilt mein Dank Dr. Joachim Mahler für seine interessanten Azo-Materialien und für seine Geduld beim Warten auf die Meßergebnisse.

Ferner danke ich meinen Kollegen in der AG Wendorff, in der ich mich stets sehr wohl gefühlt habe: Ilka für die gute optische Zusammenarbeit und für manch kulinarische Genüsse, Jörg für die stete Hilfsbereitschaft am und im PC, Winnie für seine Verdienste um die Röntgenstrahlung, Thomas für die freudige Bereitschaft, meine Nachfolge anzutreten und für die Entdeckung von rund 500 Tipfelhern, Mark für viele fachkundige Ratschläge, Matthias für Take5 und vieles mehr, Armin, daß er trotz der Vertiefung in die AG gekommen ist, Florian, der es mir sonst nie verzeihen würde, wenn ich ihn unerwähnt ließe, Tom, der mir stets ein „optisches Vorbild“ gewesen ist, Ralf für DSC-Messungen in letzter Minute, Gaby für zuverlässige Bestellungen, Claudia für die gute Vor- und Zusammenarbeit im Projekt, Alexander für diverse Software-Tips, Elif für eine seltsame, aber köstliche Süßspeise, Fenna für die Schokocrossies und Arndt, weil er neue Maßstäbe auf der Kettnerskala gesetzt hat.

Besonders möchte ich all denen danken, die mich aufmunternd und ermutigend durch die schweren Wochen begleitet haben, als meine Sehkraft nachließ, und ein Ende noch nicht abzusehen war.

Herrn Dr. Nöll danke ich für seine Einblicke in meine Augen und Herrn Dr. Schmidt dafür, daß er mir die Augen geöffnet und mit ruhiger Hand auch wieder verschlossen hat.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir so viele Freiheiten gelassen haben und doch immer für mich da waren.

Mein besonderer Dank gilt aber schließlich Nina, die mir in den letzten anderthalb Jahren treu zur Seite stand und mich durch so manche Höhen und Tiefen hindurch immer wieder ermutigt und motiviert hat - ein herzliches Dankeschön!

## 10.5 Lebenslauf

Name: Andreas Stracke  
Geburtsdatum: 09.11.1968  
Geburtsort: Korbach  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

August 1975 - Juli 1979 Grundschule Goddelsheim  
August 1979 - Juni 1988 Gymnasium, Alte Landesschule Korbach  
Juni 1988 Abitur

September 1988 - April 1990 Zivildienst

Juni 1990 - September 1990 Beschäftigung bei der Deutschen Bundespost

### Universitätsausbildung:

Oktober 1990 - Januar 1996 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg  
Oktober 1992 Vordiplom  
Oktober 1992 - Februar 1995 Hauptstudium

April 1995 - Januar 1996 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. J.H. Wendorff über „*Korrelierte Umorientierungsprozesse in amorphen Seitenkettenpolymeren*“

18.01.1996 Diplom in Chemie

seit 01.03.1996 Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. J.H. Wendorff

seit 15.03.1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG-Projekt „*Multi-funktionelle diskotische Donor-Akzeptor-Polymere mit photophysikalischer Steuerung der CT-Wechselwirkung*“

seit Juli 1998 Kollegiat im Graduiertenkolleg „*Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter*“