

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung
Arbeitsgruppe Polymerphotochemie unter Leitung von Priv.-Doz. Dr. J. Stumpe

**Lichtinduzierte Generierung von optisch anisotropen Filmen auf
der Basis von multi-funktionalen Polymeren**

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Institut für Physikalische Chemie
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam

vorgelegt von Diplomchemikerin
Regina Rosenhauer

Berlin · Potsdam 2004

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Aufbau und Wirkungsweise von Flüssigkristalldisplays	2
2.2 Prinzipien lichtinduzierter Orientierung	9
2.3 Zielsetzung	16
3 Material und Methoden	17
3.1 Material	17
3.1.1 Lichtsensitive und mesogene Einheiten	17
3.1.2 Fluoreszenzfarbstoffe	18
3.1.3 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene	21
3.1.4 Verwendete Polymere	23
3.2 Methoden	25
3.2.1 Spin-coating	25
3.2.2 Bestrahlung	25
3.2.3 Thermische Behandlung	25
3.2.4 Polarisationsmikroskopie	26
3.2.5 Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)	26
3.2.6 Cyclovoltammetrie	26
3.2.7 UV/Vis-Messungen	26
3.2.8 Fluoreszenzmessungen	27
3.2.9 IR Messungen	28
3.2.10 Messungen der Schichtdicke	29
3.2.11 Bestimmen der Doppelbrechung Δn	29
3.3 Probenpräparation	30
3.3.1 Azobenzen Co- und Terpolymere	30
3.3.2 Monomere Fluoreszenzfarbstoffe in PMMA	30
3.3.3 Monomere Fluoreszenzfarbstoffe in Flüssigkristallzellen	30
3.3.4 Fluoreszenzquenching monomerer Fluoreszenzfarbstoffe	31
3.3.5 Zimtsäureester Co- und Terpolymere	31

3.3.6 Stilbencopolymere	32
3.3.7 Biphenylbenzoathomopolymer	32
3.3.8 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene in PMMA	32
3.3.9 Copolymere aus Donor-Akzeptor-substituierten Ethenen	33
4 Anisotropie durch Photoorientierung mit Azobenzen	34
4.1 Flüssigkristallines Azobenzen-Copolymer als bifunktionales System	34
4.1.1 Polymere	34
4.1.2 Photochemische Induktion	35
4.1.3 Kooperativität	37
4.1.4 Variation der Bestrahlungsdosis	39
4.1.5 Veränderung der Bestrahlungswellenlänge	40
4.1.6 Veränderung der Bestrahlungstemperatur	41
4.2 Flüssigkristalline Azobenzen-Terpolymere als trifunktionale Systeme	43
4.2.1 Auswahl der Farbstoffe	43
4.2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften der Terpolymere	46
4.2.3 Orientierung des Benzoxazol-Terpolymers AzoTP_B	48
4.2.4 Orientierung des Stilben-Terpolymers AzoTP_R	51
4.2.5 Orientierung des Anthrazen-Terpolymers AzoTP_G	55
4.3 Fluoreszenzlöschung	59
4.4 Ausblick und praktische Verwendung	64
5 Anisotropie durch winkelabhängige Photo-Cycloaddition	65
5.1 Bulk-Orientierung flüssigkristalliner Zimtsäureester-Copolymere	65
5.1.1 Polymere	65
5.1.2 Entwickeln einer photochemisch induzierten Ordnung	68
5.1.3 Dosis- und Wellenlängenabhängigkeit der Orientierung	69
5.1.4 Kooperativität der Orientierung	71
5.1.5 Stabilität der orientierten Filme	74
5.1.6 Pixelierung	75
5.2 Bulk-Orientierung fluoreszierender Terpolymere	77
5.3 Ausblick und praktische Verwendung	85

6 Anisotropie durch weitere winkelselektive Photoreaktionen	87
6.1 Lichtinduzierte Orientierung von Stilbenen	87
6.2 Lichtinduzierte Orientierung von Anthrazenen	92
6.3 Photo-Fries-Orientierung	95
6.4 Ausblick und praktische Verwendung	98
7 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene	99
7.1 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene in PMMA	99
7.2 Lichtinduzierte Orientierung und Re-Orientierung in LC-Polymeren	104
7.3 Ausblick und praktische Verwendung	111
8 Zusammenfassung	112
9 Literatur	116
A Anhang	I
A.1 Berechnungen	I
A.2 Definitionen und Abkürzungen	VIII
A.3 IUPAC Namen	XVI
A.4 Veröffentlichungen	XVIII

Danksagung

Erklärung

1 Einleitung

Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften gewinnen zunehmend an technischer Bedeutung und halten Einzug in verschiedene Gebiete, wie z. B. der Informationstechnologie, Telekommunikation, Displaytechnik oder als Spezialfenster für den Sonnenschutz. Diese oft in der Tagespresse als „intelligente“ Werkstoffe bezeichneten Verbindungen sind mit aktiven Komponenten versehene Materialien, welche in der Lage sind, auf externe Felder, wie Wärme, Licht, Druck oder elektrische Spannung, zu reagieren. Besonders interessant für derartige Materialien sind Polymere, die aufgrund ihrer geringen Kosten, guten Verarbeitungseigenschaften, geringen Gewichts und flexibler Einsatzfähigkeit Vorteile gegenüber herkömmlichen Materialien, wie beispielsweise Glas, aufweisen. Gleichzeitig ist die Einbindung von aktiven Komponenten als Träger verschiedener Funktionen durch beispielsweise Einpolymerisieren von Seitengruppen relativ einfach und kostengünstig. Solche Polymere werden als Seitengruppenpolymere bezeichnet. Enthalten Seitengruppenpolymere lichtsensitive Gruppen, kann unter dem Einfluss von Licht eine Reaktion im Polymersystem bewirkt werden. Diese kann unter ausgewählten Bedingungen für eine Orientierung des gesamten Polymerfilmes genutzt werden. Durch die Verwendung von lichtsensitiven Gruppen kann sowohl die Orientierung in sehr kleinen Bereichen, so genannten Pixeln, erfolgen als auch nachträglich geändert werden. Die Einbindung von Mesogenen führt zur Flüssigkristallinität der Funktionsmaterialien. Diese Eigenschaft kann für weitere Orientierungseffekte genutzt werden. Werden weitere aktive Gruppen, wie Fluoreszenzfarbstoffe, in den Polymerfilm eingebunden, zeichnen sich die Materialien durch eine charakteristische Farbigekeit und Fluoreszenz aus.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von multi-funktionalen Seitengruppenpolymeren, die auf Licht und Wärme sensitiv reagieren. In Polymerfilmen, die durch verschiedene Absorptions- und Emissionseigenschaften charakterisiert sind, soll eine optische Anisotropie erzielt werden. Das Design der Polymere und die Optimierung der photoinduzierten Prozesse sind darauf ausgerichtet, spezielle Funktionsschichten für Flüssigkristalldisplays herzustellen. Die kostengünstige Herstellung optischer Schichten auf der Grundlage von multi-funktionalen Polymeren ist von besonderem Interesse, da derzeit etwa $\frac{2}{3}$ der Kosten bei der Herstellung von Flüssigkristalldisplays durch optische Schichten, wie Polarisatoren, Farbfilter und Retarder verursacht werden, wohingegen sich die Kosten für das verwendete Flüssigkristallgemisch auf nur 6 % belaufen.¹

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Wirkungsweise von Flüssigkristalldisplays

Flüssigkristalldisplays (LCDs) sind Bildschirme, die als zentrales optisches Element eine mehrere Mikrometer starke Schicht orientierter Flüssigkristallmoleküle aufweisen, die durch elektrische Felder von einigen Volt in ihrer Orientierung geändert werden können. Je nach Orientierungszustand des Flüssigkristalles wird Licht zum Betrachter durchgelassen oder komplett absorbiert. Das dafür notwendige Licht wird zumeist in Leuchtdioden oder Entladungsröhren erzeugt, optional über einen Diffuser gestreut und über einen Polarisator in Licht mit einer definierten Polarisation überführt. Das so erzeugte polarisierte Licht durchdringt den Flüssigkristall, wobei die Polarisation beim Durchlaufen des orientierten Flüssigkristalls geändert wird. Diese Änderung ist abhängig von der Dicke des Flüssigkristalls, der Ausrichtung, der Wellenlänge des Anregungslichtes und der refraktiven Indizes des Materials. Nach dem Passieren geeigneter Farbfilter erfolgt eine Korrektur des veränderten Polarisationsstatus durch einen Retarder. Das daraus austretende Licht wird mittels eines zweiten Polarisators, der im Vergleich zum ersten Polarisator um 90° gedreht ist, analysiert. Dabei erfolgt in Abhängigkeit vom Orientierungsstatus des Flüssigkristalles und der Polarisationsrichtung des Lichtes entweder Absorption, wenn das Licht senkrecht zum Polarisator polarisiert ist, oder Durchlass, wenn das Licht parallel zum Polarisator polarisiert ist. Liegt die Polarisationsrichtung des Lichtes weder parallel noch senkrecht zur Absorptionsrichtung des Analysators, erscheint das Display grau.²

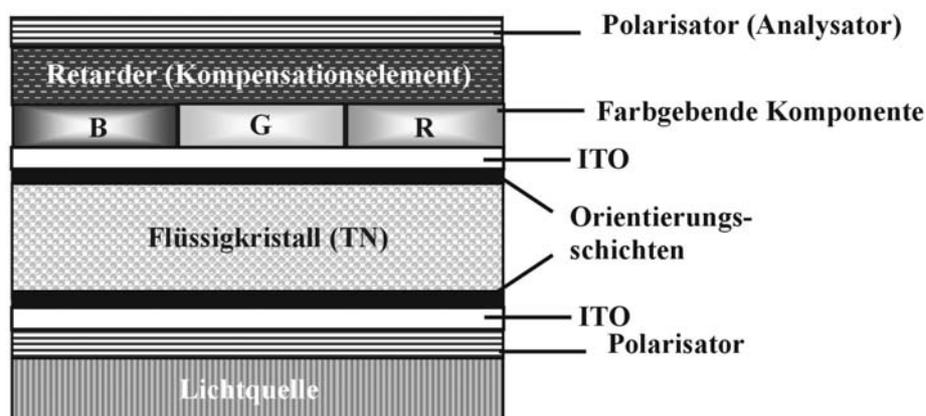


Abbildung 2-1: Allgemeiner Aufbau eines transmissiven Flüssigkristalldisplays (LCDs).

Die optischen Schichten in einem transmissiven twisted nematic (TN)

Flüssigkristalldisplays sind schematisch in Abbildung 2-1 dargestellt. Als twisted nematic bezeichnet man dabei die Art und die Orientierung des schaltbaren Flüssigkristalls.

In einem Flüssigkristalldisplay befindet sich nach der Lichtquelle als erste optische Schicht ein **Polarisator**. Polarisatoren absorbieren winkelselektiv über einen bestimmten Spektralbereich. Das Flüssigkristalldisplay besteht in der Regel aus zwei Polarisatoren, wobei der erste unpolarisiertes Licht linear-polarisiert, das heißt Licht nur einer Polarisationsrichtung durchlässt, und der zweite (Analysator) je nach Orientierung des Flüssigkristalls im Dunkelzustand (mit Spannung) und Hellzustand (ohne Spannung) das linear-polarisierte Licht absorbiert oder durchlässt (Strahlengang in Abbildung 2-2). Polarisatoren können hergestellt werden, indem verschiedene Farbstoffe mit verschiedenen Absorptionen, welche den kompletten sichtbaren Spektralbereich abdecken, mit hoher Ordnung orientiert werden. Verwendet werden dafür zur Zeit mit Jod dotierte und gestreckte Folien. Für einen guten Kontrast sind hohe dichroitische Verhältnisse, das heißt Verhältnisse von Absorption parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung, von mehr als 20 erwünscht.

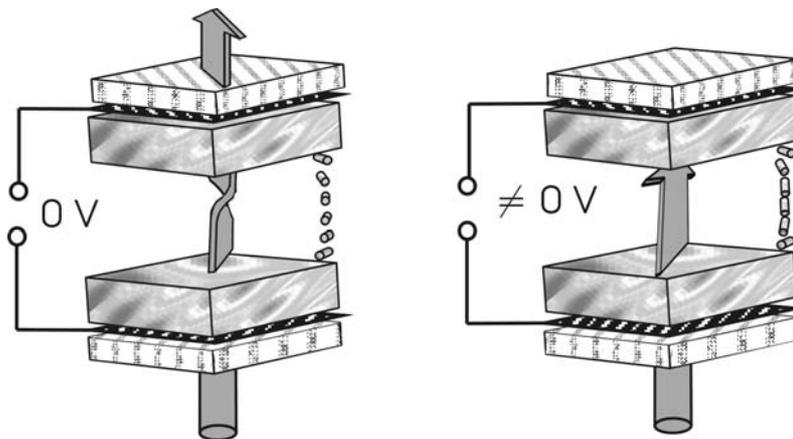


Abbildung 2-2: Verlauf des Lichtes in einem Flüssigkristalldisplay mit TN-Effekt bei Anlegen einer Spannung (rechts) und im spannungslosen Zustand (links).

Das Prinzip eines TN-Flüssigkristalldisplays beruht auf der Schaltung orientierter, üblicherweise nematischer, **Flüssigkristalle**, die bei Anlegen eines elektrischen Feldes ihre Orientierung verändern. Die lokale Orientierung der Flüssigkristalle ist durch einen Einheitsvektor dargestellt, den sogenannten Direktor, der über die Mittelung der Ausrichtung der Moleküllängsachsen über eine große Anzahl von Molekülen zugänglich ist. Befinden sich die Flüssigkristalle zwischen zwei gleichsinnig ausgerichteten Orientierungsschichten, werden alle Flüssigkristalle in die gleiche Richtung orientiert; der Direktor zeigt damit in eine Richtung. Im Falle von einem Display mit TN-Effekt nehmen

die Orientierungsschichten jeweils einen Winkel von 90° zueinander ein.^{3,4} Die lange Molekülachse der Flüssigkristalle orientiert sich entlang der Orientierungsschicht, so dass die Direktoren der Moleküle in Nähe des Substrates ebenfalls senkrecht zueinander stehen. Dadurch ergibt sich innerhalb der Flüssigkristallschicht eine Verdrillung (engl. twist), wobei der Direktor über einen Winkel von 90° rotiert. Dadurch wird die Polarisationssebene des Lichtes, das den Flüssigkristall durchläuft, um 90° gedreht und kann den zweiten Polarisator (Analysator) passieren. Wird über die Indium-Zinn-Oxid-Schichten (ITO) eine Spannung angelegt, erfolgt eine homöotrope Ausrichtung der Direktoren der Flüssigkristalle.⁵ Die Ebene des linear-polarisierten Lichts bleibt innerhalb des Flüssigkristalls erhalten und das Licht wird deshalb durch den zweiten Polarisator absorbiert (Abbildung 2-2).



Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Orientierung in Kompensationselementen durch discotische Flüssigkristalle (rechts) und zwei Schichten calamitischer Flüssigkristalle (links). Quelle: www.rolic.com.

Ein großes Problem bei Flüssigkristalldisplays stellt der eingeschränkte Blickwinkel dar. Bei schrägem Lichteinfall findet eine Invertierung der Farben und eine Verringerung des Kontrastes statt. Polarisierungseffekte der doppelbrechenden Flüssigkristallschicht führen zu einer Änderung des Polarisationsstatus des passierenden Lichtes und limitieren so den Blickwinkel von TN-Flüssigkristalldisplays. Zusätzlich eingeführte negative **Retarder** können die Blickwinkelproblematik eines Displays verbessern und kompensieren unerwünschte Polarisierungseffekte der Flüssigkristallschicht. Diese sogenannten **Kompensationsfilme** sind biaxial, zeigen eine negative Doppelbrechung und können sowohl aus calamitischen als auch discotischen vernetzbaren Flüssigkristallen hergestellt werden. Kompensationselemente auf der Basis von calamitischen Flüssigkristallen bestehen aus zwei komplementär gegeneinander verkippten Flüssigkristallschichten,⁶ wohingegen Kompensationselemente auf der Basis von discotischen

Flüssigkristallen aus nur einer Schicht bestehen (Abbildung 2-3). In beiden Fällen zeigen die Flüssigkristalle einen Orientierungsgradienten von planar nach verkippt.

Eine andere Methode der Verbesserung der Blickwinkel ist die Orientierung der Flüssigkristallschicht durch Orientierungsschichten in zwei oder vier Sub-domänen unterschiedlicher Orientierung (Abbildung 2-4).⁷⁻¹⁰ Zusätzlich werden spezifische Winkel zwischen Flüssigkristall und Substrat eingestellt, welche durch verkippte linear-polarisierte Bestrahlung von Orientierungsschichten realisiert werden. An diesen richten sich die Flüssigkristalle aus. Die zusätzliche Verwendung von Kompensationselementen führt zu Displays mit exzellenter Blickwinkelcharakteristik.¹¹

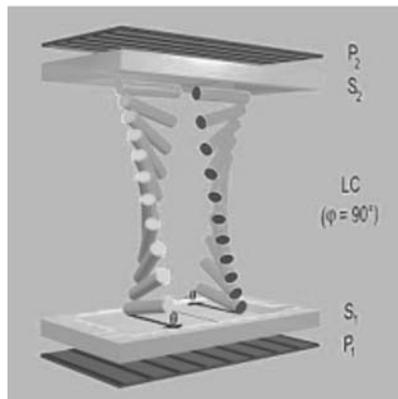


Abbildung 2-4: Zweier – Domäne in einer TN-Flüssigkristallschicht zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit : P₁ und P₂ Polarisatoren, S₁ und S₂ Orientierungsschichten, LC schaltbarer Flüssigkristall. Quelle: www.rolic.com.

Andere Entwicklungen beschäftigen sich mit der Verbesserung des Blickwinkels durch Schalten des Flüssigkristalls in der Ebene, dem sogenannten In-Plane-Switching (**IPS**),¹² oder dem Schalten diagonal ausgerichteter Flüssigkristalle, dem sogenannten Vertical-Alignment (**VA**).¹³ Gemeinsam ist beiden Methoden, dass die Orientierung des schaltbaren Flüssigkristalls gegenüber Flüssigkristalldisplays mit TN-Effekt verändert wurde. Bei der IPS-Technologie sind die Flüssigkristalle mit ihrer Längsachse parallel zu den Glasplatten orientiert. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Moleküle durch eine besondere Elektrodenanordnung in der Ebene geschaltet, wobei sie sich mit ihrer Längsachse parallel zu den Feldlinien anordnen. Bei der VA-Technologie sind die Flüssigkristalle im spannungsfreien Anfangszustand homöotrop orientiert. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes richten sich die Flüssigkristalle mit ihren Längsachsen im Winkel von etwa 45° zu den Glasplatten aus. Eine Weiterentwicklung stellt die Multidomän VA

Technologie (MVA)¹⁴ dar; hierbei stehen sich bei angelegter Spannung die Direktoren von zwei oder vier Flüssigkristalldomänen komplementär gegenüber (Abbildung 2-5).

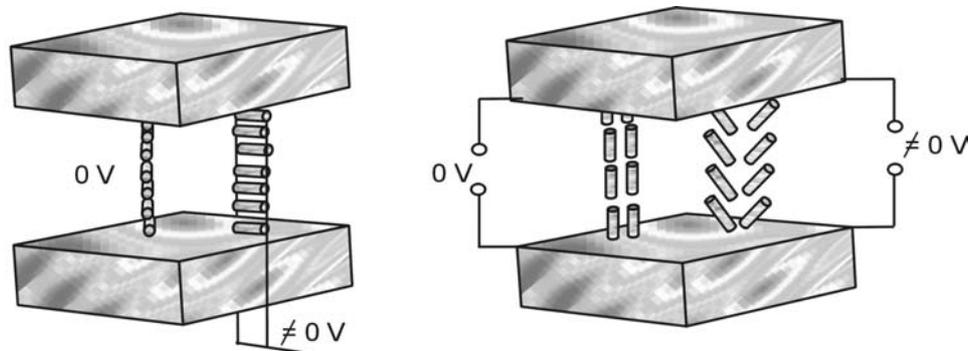


Abbildung 2-5: Schichten der Flüssigkristalle bei IPS- (links) und MVA-Technologie (rechts).

Farbgebende Komponenten sind in der Regel Farbstoffe, die im sichtbaren Bereich absorbieren. In Farbdisplays werden die Farben Rot (R), Blau (B) und Grün (G) verwendet, aus denen durch Mischung alle Farben erzeugt werden können. Außer Farbstoffen können zur Farbgebung fluoreszierende Verbindungen verwendet werden.^{15,16} Diese sogenannten Emittoren zeichnen sich durch eine hohe Farbbrillanz und gute Energieeffizienz aus. Aufgrund der nicht blickwinkelabhängigen Abstrahlcharakteristik der Fluoreszenzfarbstoffe kann der Kompensationsfilm in einem TN-Flüssigkristalldisplay eingespart werden. Sind emittive Farbfilter anisotrop orientiert, kann bei hohem Dichroismus auch der zweite Polarisator (Analysator) eingespart werden. Die Verwendung von anisotropen Emittoren führt so zu dünneren und energieeffizienteren Displays.

Energieeinsparung kann auch durch Lichtrecycling erfolgen. Dabei wird das durch die Polarisation am ersten Polarisator verloren gegangene Licht reflektiert und der Lichtquelle (Backlight-System) wieder zugeführt. Möglich wird dies durch die Breitband-Selektivreflektion cholesterischer Verbindungen.¹⁷⁻¹⁹ Weitere Energieeinsparungsmöglichkeiten ergeben sich durch die Entwicklung von **neuen Displaytypen**. Im Gegensatz zum transmissiven Flüssigkristalldisplay ist beim reflektiven Flüssigkristalldisplay die Lichtquelle auf der Betrachterseite. An die Stelle der Lichtquelle in Abbildung 2-1 tritt eine Reflektionsschicht, so dass das Licht zunächst in das LCD eindringt, reflektiert wird und dann wieder alle Schichten durchdringt. Bei diesem Typ kann das Tageslicht als Lichtquelle genutzt werden, wobei jedoch der Kontrast in der Regel nicht so hoch ist wie bei einem transmissiven Display. Eine Kombination aus beiden Displaytypen stellt das transflektive Flüssigkristalldisplay²⁰ dar; dieses besteht aus pixelierten Bereichen, die zum

Teil einem transmissiven Display und zum anderen Teil einem reflektiven Display zuzuordnen sind. An die Stelle des Reflektors treten beim reflektiven Display eine Hintergrundbeleuchtung und ein partiell durchlässiger Reflektor (Transfektor). Durch die Flüssigkristallschicht mit $\lambda/4$ -Phasenverschiebung wird linear-polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes gewandelt. Zur Wiederherstellung des Polarisationsstatus' des Lichtes ist ein zusätzliches $\lambda/4$ -**Phasenverschiebungselement**, ein sogenannter positiver Retarder, notwendig. Dieser befindet sich zwischen den farbgebenden Komponenten und dem zweiten Polarisator (Analysator). Positive Retarder sind farbneutral und bestehen aus gleichsinnig orientierten (vernetzbaren) calamitischen Flüssigkristallen und sind damit uniaxial. Sie dienen in reflektiven und transflektiven Displays der Änderung der Polarisation des Lichtes und damit entweder der Feinjustierung oder der kompletten Änderung des Polarisationsstatus'. So kann durch $\lambda/4$ -Phasenverschiebungselemente linear-polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes und umgekehrt gewandelt werden. $\lambda/2$ -Retarder ändern die Polarisationsrichtung von linear-polarisiertem Licht. Die absoluten Werte sind dabei abhängig von der Farbe des Lichtes und variieren bei einer $\lambda/4$ -Phasenverschiebung zwischen 160 nm (Rot) und 110 nm (Blau). In einem Farbdisplay müssen die Retardationswerte deshalb pixelweise auf die einzelnen Farbwerte abgestimmt werden. Bei transflektiven Displays wechseln sich zusätzlich Bereiche mit und ohne Retardation ab.

Flüssigkristalldisplays bieten gegenüber herkömmlichen Bildschirmen, wie Röhren- und Plasmabildschirmen, erhebliche Vorteile. So zeichnen sie sich durch eine hohe Farbbrillanz aus, sie sind kontrastreich, kostengünstig, leicht und platzsparend, haben eine hohe Lebensdauer und zeigen eine gute Energieeffizienz. Für mobile Anwendungen sind besonders dünne, energieeffiziente und leichte Displays von Interesse. Realisiert werden können dünnere und leichtere Displays durch die Einsparung von optischen Schichten bei z. B. Emissionsdisplays und durch Veränderung des Displaydesigns. Zur Zeit befinden sich die optischen Schichten außerhalb der Glassubstrate, die den schaltbaren Flüssigkristall einschließen. Deshalb sind zusätzliche Deckgläser notwendig, die bei Einbringen der optischen Schichten in die Flüssigkristall-Zelle (In-cell) eingespart werden können. Das führt zu dünneren und leichteren Displays mit verbesserten optischen Eigenschaften. Bei Ersetzen der, zur Zeit noch in den LCDs vorhandenen, Gläser durch einen Kunststoff mit geeigneten optischen Eigenschaften wäre es möglich, Vollplastik-Displays herzustellen, welche bruchsicher wären.^{21,22} Die Verwendung von transflektiven Displays ist für mobile Anwendungen gut geeignet, da ein exzellentes Bild unter verschiedenen Lichteinflüssen

gewährleistet ist. Die Verwendung der In-cell-Technologie in transflektiven LCDs führt zu hohen Kontrastverhältnissen bei geringer Schaltspannung (3,5 V anstatt 5 V bei konventionellen Zellen) und guten Blickwinkeln.²³

Polymere spielen als optische Schichten in Flüssigkristalldisplays, insbesondere bei der In-cell-Technologie, eine Schlüsselrolle, da diese kostengünstig herstellbar sind, ein geringes Gewicht aufweisen und eine gute Stabilität zeigen. In Polymeren sind durch Einbinden von entsprechenden Gruppen spezielle Funktionen integrierbar, so dass verschiedene optische Schichten durch Polymerfilme realisierbar werden.

2.2 Prinzipien lichtinduzierter Orientierung

Optische Komponenten für Flüssigkristalldisplays, wie zum Beispiel Retarder, Polarisatoren oder andere anisotrope Elemente, können auf der Basis orientierter Flüssigkristalle hergestellt werden. Eine in der Displaytechnik altbekannte Methode ist die Orientierung von Flüssigkristallen an geriebenen Polyimidfilmen.²⁴ Da die Ausrichtung bei einigen optischen Schichten jedoch lokal variierbar sein muss, bietet sich dafür eine lichtinduzierte Orientierung an. Die Verwendung von Licht als „Orientierungs-Werkzeug“ bietet zudem den Vorteil, dass durch selektive Bestrahlung sehr kleine Bereiche orientiert werden können, wodurch es möglich wird, hohe Auflösungen zu realisieren. Da keine mechanische Beanspruchung der Oberfläche stattfindet, werden Staub und elektrostatische Aufladungen vermieden. Die für diesen Prozess verwendeten Polymere müssen mit lichtsensitiven Gruppen ausgestattet werden, die eine Photoreaktion²⁵ eingehen und daher unter Lichteinfluss mit z. B. Isomerisierung, Cycloadduktbildung, Umlagerung oder Photoabbau reagieren. Erfolgt die Photoreaktion durch polarisierte Bestrahlung richtungsabhängig, so kann diese, unter geeigneten Bedingungen insbesondere im Falle von flüssigkristallinen Polymeren, zu einer Orientierung des gesamten Polymerfilmes führen.

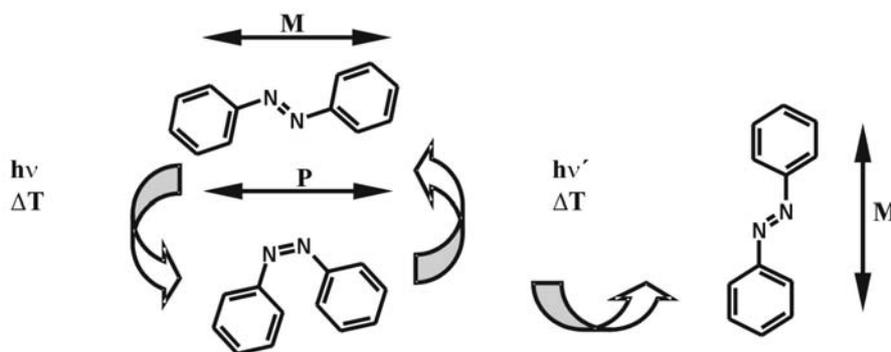


Abbildung 2-6: Photoselektiver E/Z-Isomerisierungszyklus von Azobenzol (P Richtung des E-Feldvektors des Lichtes, M Übergangsdipolmoment des Azobenzols).

Am bekanntesten sind Orientierungsreaktionen photochromer Systeme, wobei zwischen reversiblen Orientierungsreaktionen, wie z. B. der E/Z-Photoisomerisierung von Azobenzol,²⁶ und irreversiblen Orientierungsreaktionen auf Basis der Photocycloaddition, wie z. B. von Zimtsäureestern⁷ oder Cumarinen,²⁷ unterschieden wird. Der Mechanismus der Photoorientierung von Azobenzolen beruht auf wiederholten winkelabhängigen Photoisomerisierungszyklen^{28,29} im photostationären Gleichgewicht der E/Z-Z/E-Isomerisierung. Mit anderen Worten, bei Bestrahlung mit linear-polarisiertem Licht wird das stäbchenförmige

E-Azobenzen in das kugelförmige Z-Isomer überführt und steht somit für die winkelselektive Anregung nicht weiter zur Verfügung. Die Rückreaktion verläuft sowohl thermisch als auch photochemisch unter Wiederherstellen der stäbchenförmigen E-Form. Das sich dabei einstellende Gleichgewicht wird als photostationäres Gleichgewicht bezeichnet, wobei ein konstantes Verhältnis zwischen E- und Z-Isomeren entsteht. Die winkelselektive Isomerisierungsreaktion in der Matrix von Polymeren ist mit einer Rotationsdiffusion oder Pseudo-Rotation verbunden, wobei sich die Lage der Azobenzeneinheiten etwas ändert. Durch die Wiederholung der winkelselektiven Anregung der Isomere im photostationären Gleichgewicht der Photoreaktion werden zahlreiche Photo-selektionszyklen und damit eine kontinuierliche Re-Orientierung der photochromen Gruppen senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichtes bewirkt, wobei die Re-Orientierung dadurch verursacht wird, dass die Anregungswahrscheinlichkeit proportional zum \cos^2 des Winkels ist, der sich zwischen Übergangsdipolmoment und dem Vektor des linear-polarisierten Lichtes aufspannt.³⁰ Moleküle, die sich aufgrund der Rotation senkrecht zum E-Feld-Vektor ausgerichtet haben, können somit nicht mehr angeregt werden. Auf diese Weise werden die photochromen Gruppen in E-Feldrichtung "abgereichert" und simultan in die Richtung senkrecht zu E "angereichert", wobei sich ihre Gesamtzahl nicht ändert (Abbildung 2-6).³¹⁻³⁹ Durch Drehen der Polarisationsrichtung des Lichtes kann eine bereits eingeschriebene Ordnung in ihrer Ausrichtung geändert oder durch Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht gelöscht werden.⁴⁰ Der Orientierungsprozess ist also reversibel.

Eine irreversible Orientierungsreaktion ist dagegen die Photocycloaddition. Bei dieser findet durch linear-polarisierte Bestrahlung eine photochemische Vernetzung zwischen je zwei photosensitiven Einheiten statt, wobei sich aufgrund des Abbaus des chromophoren Systems eine Anisotropie, die durch eine maximale Absorption der Einheiten senkrecht zur Ebene des eingestrahnten Lichtes charakterisiert ist, ausbildet. Die Bildung der Cycloaddukte erfolgt parallel zum E-Feld-Vektor. Derartige [2+2]-Photocycloadditionen^{41,42} sind typisch für Zimtsäureester. Dabei werden sowohl das Kopf-Kopf-Produkt, der Truxinsäureester, als auch das Kopf-Schwanz-Produkt, der Truxillsäureester, gebildet.⁴³ Als zusätzliche Reaktion wurde durch Schadt et. al. die E/Z-Isomerisation⁴⁴⁻⁴⁶ von Zimtsäureester beschrieben, welche bei winkelselektiver Reaktion ebenso einen Beitrag zur Anisotropie mit maximaler Absorption senkrecht zur Ebene des eingestrahnten Lichtes liefern kann. Während bei linear-polarisierter Bestrahlung eines Filmes mit

isotroper Ausgangsverteilung die photochromen Gruppen senkrecht zum E-Feld-Vektor des Lichtes nicht angeregt werden, reagieren die photochromen Einheiten parallel zum E-Feld-Vektor des Lichtes. Dabei wird durch winkelselektiven Abbau des π -Systems eine Anisotropie mit maximaler Absorption senkrecht zum E-Feld-Vektor erzeugt (Abbildung 2-7). Verallgemeinernd kann also festgestellt werden, dass die durch eine winkelhabhängige Photoreaktion von Zimtsäureestern generierte optische Anisotropie auf einer Photo-selektion beruht. Eine durch winkelselektiven Abbau in Zimtsäureestern eingeschriebene Ordnung ist etwa eine Größenordnung kleiner als eine durch Photoorientierung von Azobenzelen erzeugte.⁴⁷ In aromatischen Zimtsäureestern kann als zusätzliche Photoreaktion die Photo-Fries-Reaktion auftreten.^{48,49}

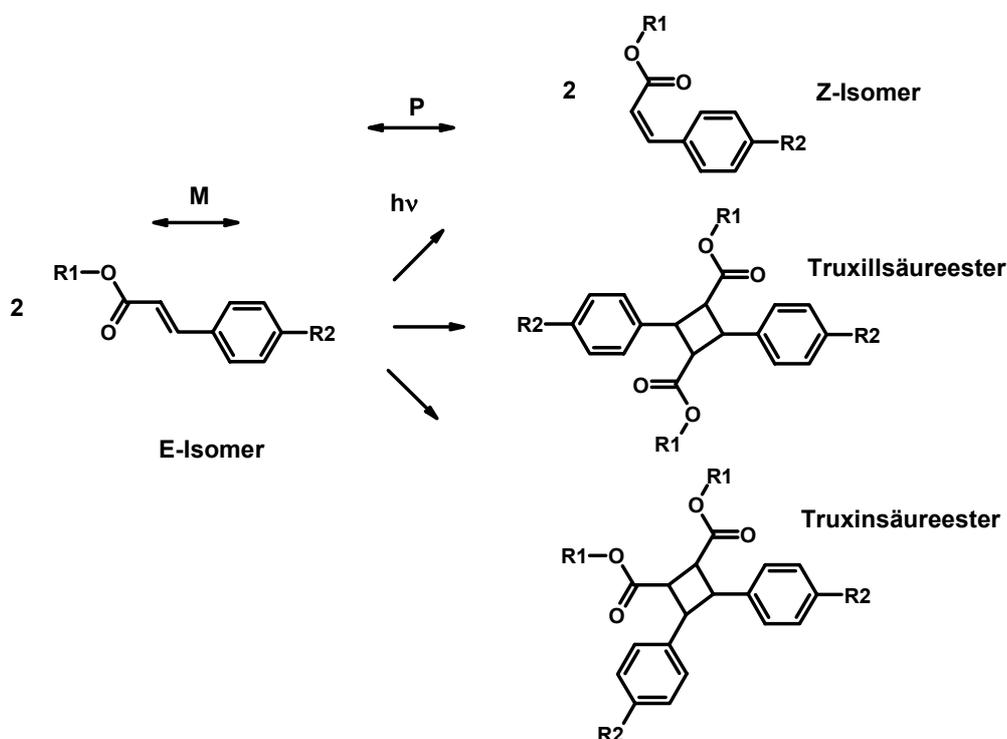


Abbildung 2-7: Winkelabhängiger Photoabbau des π -Systems von E-Zimtsäureester (P Richtung des E-Feld-Vektors des Lichtes, M Übergangsdipolmoment des E-Zimtsäureesters).

Von besonderem Interesse ist es, mittels lichtinduziert anisotroper Oberflächen angrenzende Systeme, wie z. B. Flüssigkristalle, makroskopisch zu orientieren. Unterschieden wird zwischen Oberflächen-Orientierung und Orientierung im Volumen von Filmen (Abbildung 2-8). Bei beiden Varianten wird mittels linear-polarisierter Bestrahlung eine Ausgangsanisotropie in einem lichtsensitiven Polymerfilm erzeugt, welche anschließend durch Erhitzen (ΔT) auf ein flüssigkristallines System übertragen wird. Ein

wesentlicher Unterschied besteht zwischen beiden Systemen hinsichtlich der Anzahl und Dicke der Schichten. Erfolgt die Orientierung durch eine anisotrope Oberfläche (Oberflächen-Orientierung), sind zwei voneinander verschiedene Schichten – eine dünne Orientierungsschicht und eine dickere Flüssigkristallschicht – notwendig. Bei einer Orientierung im Volumen eines Filmes, der sogenannten Bulk-Orientierung, ist dagegen nur eine Schicht mit einer ausreichenden Dicke zur Erzeugung einer optischen Anisotropie erforderlich. Die Ordnung wird so in der gleichen Schicht sowohl photochemisch initiiert als auch thermisch verstärkt. Notwendig dafür ist ein Material, welches sowohl photosensitive als auch flüssigkristalline Eigenschaften hat.

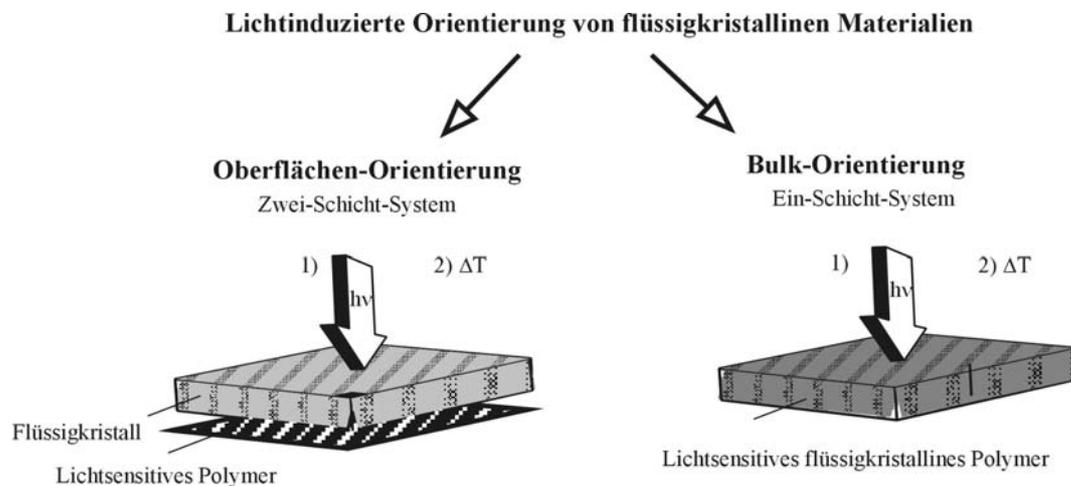


Abbildung 2-8: Lichtinduzierte Orientierung von flüssigkristallinen Materialien durch Oberflächen- und Bulk-Orientierung.

Bei der Oberflächen-Orientierung wird die lichtinduzierte Anisotropie einer Grenzfläche mit der Selbstorganisation eines nicht-photochromen Materials kombiniert, welches makroskopisch einheitlich orientiert wird. Die lichtinduzierte Eigenschaftsänderung der Grenzfläche wird so gleichsam verstärkt. Dabei kann eine photochrome Monoschicht die Orientierung eines Flüssigkristallfilms von einigen Mikrometern Dicke ändern. Das bedeutet, dass die orientierten Moleküle der Grenzfläche die Orientierung von mehreren 10^4 angrenzenden Flüssigkristallmolekülen bewirken. Technologische Bedeutung hat bisher die Orientierung von Flüssigkristallen an den Grenzflächen von Orientierungsschichten erlangt, wobei diese zumeist aus zimtsäureesterhaltigen oder azobenzehaltigen Polymeren bestehen. Arbeiten von Ichimura,^{50,51} Schadt,^{7,44,45} Chigrinov,^{7,52} Gibson / Shannon⁵³ und Resnikov⁵⁴ charakteri-

sieren den gegenwärtigen Stand der Technik, nach welchem Oberflächenorientierung bei Polymeren mit verschiedenen photochromen Gruppen und bei unterschiedlichen Filmtypen (spin-coating Filme, LB-Multischichten oder chemisorbierte Silanfilme) demonstriert wurde. Photovernetzbare Polymere, bestehend aus Cumarin oder Zimtsäureester, sind als Orientierungsschichten besonders geeignet, da durch die Photoreaktion die Löslichkeit herabgesetzt wird und diese Schichten daher eine ausgezeichnete Stabilität bieten. Zimtsäureesterhaltige Polymere können eine flüssigkristalline Grenzschicht sowohl senkrecht^{7,54-56} als auch parallel^{8,57} zur Bestrahlungsrichtung orientieren. Entscheidend ist dabei, ob sich die Flüssigkristalle an den Photocycloaddukten oder den verbleibenden nicht umgesetzten Zimtsäureestereinheiten orientieren.⁵⁸

Neben der Cycloaddition von Zimtsäureester-Polymeren oder der Photoorientierungsreaktion von Azobenzol-Polymeren wird eine Oberflächen-Orientierung an winkelabhängig generierten Spaltungsprodukten beschrieben. So führen verschiedene Gruppen die Orientierung von Flüssigkristallen an linear-polarisiert bestrahltem Polyimid auf einen winkelabhängigen Photoabbau zurück.⁵⁹⁻⁶¹ Außerdem wurde die Oberflächen-Orientierung von Flüssigkristallen an linear-polarisiert bestrahlten Polymerfilmen aus Anthrazen,⁶² (Poly)Diacetylen^{63,64} und durch Photo-Fries-Abbau⁶⁵ beschrieben.

Eine andere Methode der Herstellung anisotroper Filme stellt die lichtinduzierte Orientierung im Volumen von Polymerfilmen dar. Wichtiges Merkmal von Polymerfilmen ist das Auftreten einer Glasübergangstemperatur T_g unterhalb derer die Kettenbeweglichkeit weitgehend eingeschränkt ist. Diese Eigenschaft führt dazu, dass bei ausreichend hoher Molmasse freitragende Filme hergestellt werden können und zum anderen eine eingeschriebene Anisotropie eingefroren werden kann. In Polymerfilmen mit Azobenzenseitengruppen kann durch linear-polarisierte Bestrahlung unterhalb des Glasübergangs eine optische Anisotropie im Volumen des Filmes erzeugt werden.⁶⁶⁻⁶⁸ Durch geeignete Abstandshalter zwischen Polymerhauptkette und den Azobenzenseitengruppen oder durch die kovalente Einbindung von mesogenen Einheiten können die Polymere flüssigkristalline Phasen ausbilden.^{69,70} Im Prinzip können alle Mesophasen auftreten, die auch für niedermolekulare Flüssigkristalle bekannt sind. Die wichtigsten Phasen sind die nematische Phase (N), bei der die Moleküle in einer Vorzugsrichtung orientiert sind, aber keine Positionsfernordnung vorliegt, und die smektischen Phasen, bei denen die Moleküle zusätzlich in Schichten angeordnet sind.⁷¹ Stabilisierend wirken $\pi\pi$ -

Wechselwirkungen, Wasserstoff-Brückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf die flüssigkristalline Einheiten.⁷²

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass die Anisotropie durchgehend photoorientierter Filme flüssigkristalliner Polymere (LCP) beim Bestrahlen in der Mesophase, d. h. oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g), zu einem Ansteigen von Dichroismus und Doppelbrechung führt.⁷³ Dieser Effekt beruht auf dem Zusammenspiel von lichtinduzierter Orientierung und thermotroper Selbstorganisation der flüssigkristallinen Polymere. So kann die durch Photoorientierung azobenzehaltiger LCP bei Raumtemperatur im Glaszustand erzielte Anisotropie durch anschließendes Erhitzen in der Mesophase signifikant verstärkt werden.⁷⁴⁻⁸¹ Dabei hat lichtinduzierte Anisotropie mit einer maximalen Absorption senkrecht zum E-Feld-Vektor einen richtungsweisenden Effekt im LCP-Film.

Eine Orientierung parallel zum E-Feld-Vektor kann in Azobenz-Polymerfilmen nach entsprechender Vorbehandlung außerdem durch Bestrahlung mit rotem Licht erfolgen.⁸²⁻⁸⁴ Dabei werden die Azobenzeneinheiten durch unpolarisierte UV-Bestrahlung in die Z-Form überführt und anschließend winkelselektiv durch linear-polarisierte Bestrahlung mit rotem Licht in E-Azobenzene umgewandelt. Die Orientierung der flüssigkristallinen Einheiten erfolgt dabei entlang der winkelabhängig generierten E-Isomere parallel zum E-Feld-Vektor.^{85,86}

Erstmalig wurde 1998 gezeigt, dass analog zu den azobenzehaltigen LCPs die Orientierung flüssigkristalliner Polymerfilme auch durch [2+2]-Cycloadditionsprodukte von z. B. Zimtsäureestern erfolgen kann.^{87,88} Wird durch die Photocycloaddition unter Bildung von Kopf-Schwanz-Produkten eine lange Achse generiert, so orientieren sich die flüssigkristallinen Einheiten an dieser. Auf diese Weise kann der komplette Polymerfilm parallel zum E-Feld-Vektor orientiert werden.

Polymere auf der Basis der Photoreaktion von Azobenzene und Zimtsäureester unterscheiden sich bezüglich der Reversibilität der Photoreaktion. Bei Polymeren auf der Basis von Azobenzene ist eine Re-Orientierung oder Löschung der Ordnung möglich, da die Photoreaktion reversibel ist.⁸⁹⁻⁹¹ Im Gegensatz zur reversiblen Bulk-Orientierung auf der Basis von Azobenzene, führt die Vernetzungsreaktion im Volumen der zimtsäureesterhaltigen Filme zu Filmen mit herabgesetzter Löslichkeit; der Orientierungsprozess ist irreversibel.

Die Herstellung optischer Filme für Flüssigkristalldisplays ist prinzipiell durch die Verwendung von photosensitiven und flüssigkristallinen Systemen möglich.

Einschränkend muss jedoch angeführt werden, dass die Ordnung in flüssigkristallinen Systemen von dessen Phasenverhalten abhängig ist. Dadurch sind bei der Verwendung von gebräuchlichen Flüssigkristallverbindungen, die nematische oder smektisch-A-Phasen ausbilden, Orientierungen mit einem für Polarisatoren geforderten dichroitischen Verhältnis von mindestens 1:20 schwer realisierbar. Die Ordnung in Filmen, die als Phasenverschiebungselemente genutzt werden, kann geringer sein und muss außerdem uniaxial sein. Für die Realisierung solcher Schichten bietet sich die Verwendung von photosensitiven und flüssigkristallinen Systemen an.

2.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Orientierung von multi-funktionalen Seitengruppenpolymeren mit Hinblick auf eine mögliche Verwendung als optische Schichten in Flüssigkristalldisplays. Die Arbeit soll zeigen, mit welcher Effizienz flüssigkristalline Seitengruppenpolymere, die verschiedene photosensitive Gruppen enthalten, photochemisch und thermisch orientiert werden können und inwieweit die Einbindung weiterer Funktionsgruppen den Orientierungsprozess beeinflusst.

Für die Realisierung der Aufgabe sind flüssigkristalline Polymere erforderlich, die mesogene, lichtsensitive und gegebenenfalls farbstoffhaltige Gruppen enthalten. Die Verbindungen sollen wahlweise transparent, farbig oder fluoreszierend sein. Entwickelt werden sollen in diesem Zusammenhang flüssigkristalline und photosensitive Polymere, die unter linear-polarisierter Bestrahlung entweder Photoorientierung, winkelselektive Produktbildung oder winkelselektiven Photoabbau zeigen. Die Art der photosensitiven Gruppe soll geeignet sein, nach linear-polarisierter Bestrahlung eine Richtung im Polymersystem vorzugeben, um anschließend thermisch eine Bulk-Orientierung durch die mesogenen Gruppen zu bewirken. Neben der Verwendung von bereits bekannten photosensitiven Gruppen, wie Azobenzen, Zimtsäureester, Stilben, Anthrazen und aromatischen Estern, soll eine neue lichtsensitive Gruppe auf der Basis von Ethen entwickelt werden, die farbneutral ist. Ferner sollen Polymere entwickelt werden, die neben lichtsensitiven und mesogenen Gruppen weiter kovalent angebundene Fluorophor-Gruppen enthalten. Die Auswahl der Fluorophore soll anhand ihrer Photostabilität erfolgen.

Die multifunktionalen Polymere sollen durch die Wahl geeigneter Bedingungen mittels linear-polarisierter Bestrahlung und anschließender thermischer Behandlung orientiert werden, wobei eine möglichst hohe optische Anisotropie in der Substratebene erzeugt werden soll. Insbesondere soll ein Nachweis der Kooperativität der Orientierung auf die verschiedenen Seitengruppen erbracht werden. Die Bestrahlungsbedingungen sind hinsichtlich Dosis, Wellenlänge und gegebenenfalls Bestrahlungstemperatur zu variieren. Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung sind auf das jeweilige Polymersystem abzustimmen. Das Orientierungsverhalten unter linear-polarisierter Bestrahlung und thermischer Behandlung ist mittels polarisierter UV/VIS-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie und gegebenenfalls Fluoreszenzspektroskopie zu belegen.

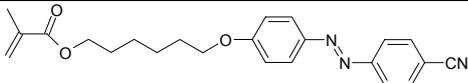
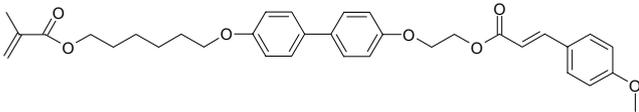
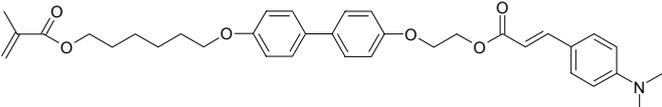
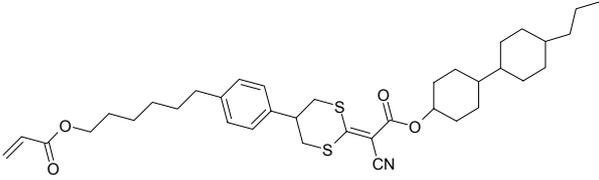
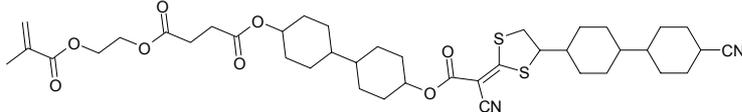
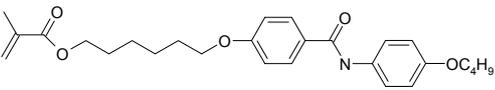
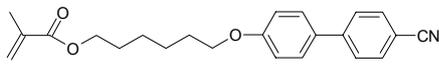
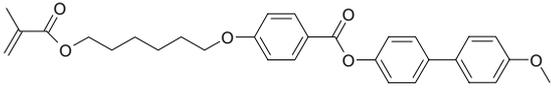
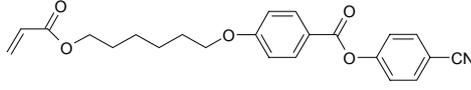
3. Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Lichtsensitive und mesogene Einheiten

Die folgenden fünf lichtsensitiven und vier mesogenen Verbindungen wurden verwendet (Tabelle 3-1). Aufgeführt sind Strukturformel und Herkunft der Verbindungen.

Tabelle 3-1: In Polymeren verwendete lichtsensitive und mesogene Einheiten.

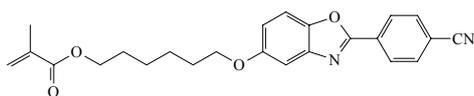
Eintrag	Struktur	Hersteller
Azo		M. Piñol Universität Zaragoza
Zim		A. Viñuales Universität Zaragoza
ZimN		A. Viñuales Universität Zaragoza
M10		M. Klein Merck Darmstadt
M14		M. Klein Merck Darmstadt
BA		M. Piñol Universität Zaragoza
CB		A. Viñuales Universität Zaragoza
BPB		F. Kamounah Roskilde Universität
RM23		Merck, NBSC, U.K.

3.1.2 Fluoreszenzfarbstoffe

In Tabelle 3-2 sind 32 untersuchte Fluoreszenzfarbstoffe mit Strukturformel und Hersteller aufgelistet.

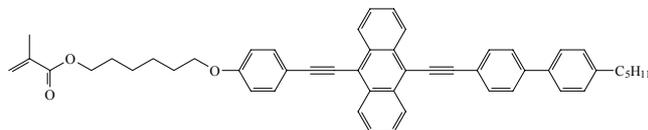
Tabelle 3-2. Struktur untersuchter Fluoreszenzfarbstoffe.

Eintrag	Struktur	Hersteller
F1		Fluka
F2		Aldrich
F3		Lambda Physik, Göttingen
F4		Universität Zaragoza
F5		Fluka
F6		Universität Zaragoza
F7		Universität Zaragoza

F8 (B)^a

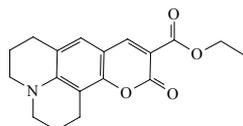
A. Viñuales

Universidad Zaragoza

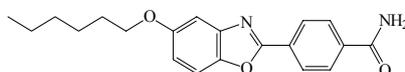
F9 (G)^a

R. Giménez

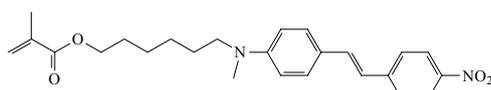
Universidad Zaragoza

F10

Aldrich

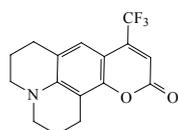
F11

Universidad Zaragoza

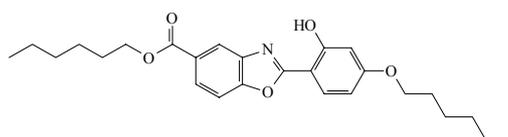
F12**(R)^a**

M. Millaruelo

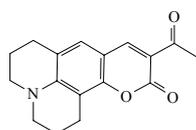
Universidad Zaragoza

F13

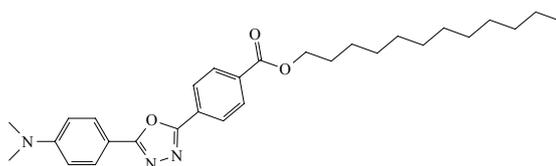
Aldrich

F14

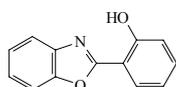
Universidad Zaragoza

F15

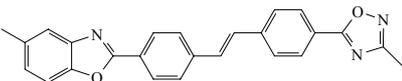
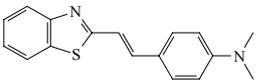
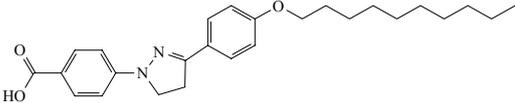
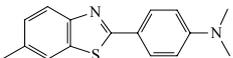
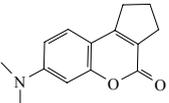
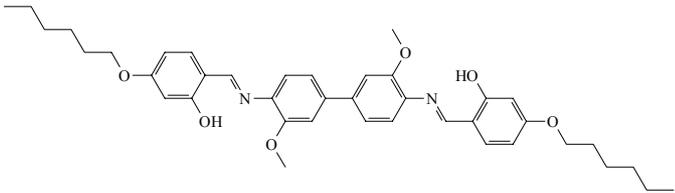
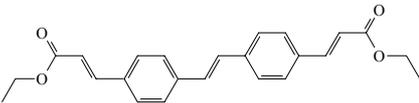
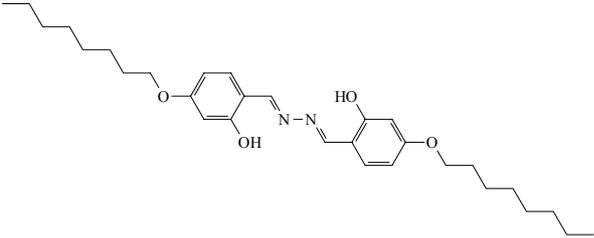
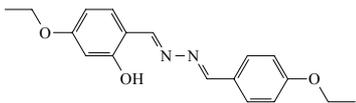
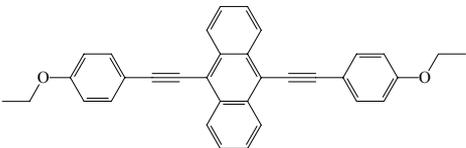
Aldrich

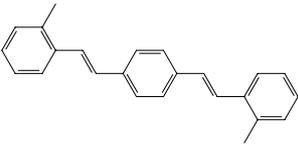
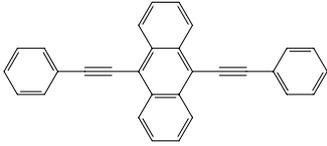
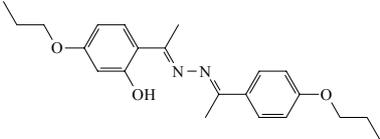
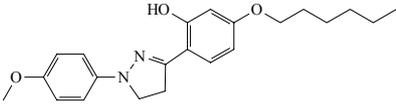
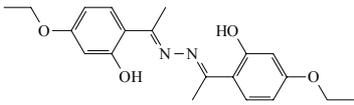
F16

IDM Teltow

F17

Fluka

F18		IDM Teltow
F19		Aldrich
F20		Universität Zaragoza
F21		Aldrich
F22		Aldrich
F23		Universität Zaragoza
F24		IDM Teltow
F25		IDM Teltow
F26		IDM Teltow
F27		Universität Zaragoza

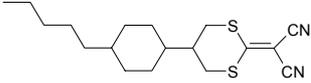
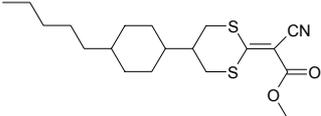
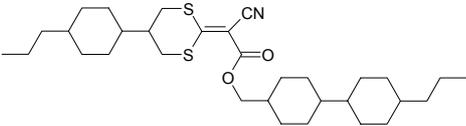
F28		Merck
F29		Aldrich
F30		IDM Teltow
F31		IDM Teltow
F32		IDM Teltow

a) Alternativbezeichnungen für polymerisierbare Farbstoffe, welche in Polymeren verwendet wurden.

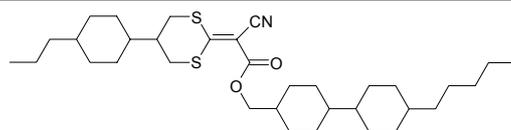
3.1.3 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene

Tabelle 3-3 zeigt 17 untersuchte Donor-Akzeptor-substituierte Ethene.

Tabelle 3-3: Donor-Akzeptor-substituierte Ethene.

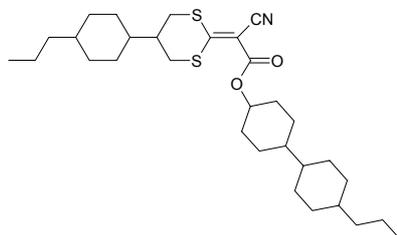
Eintrag	Strukturformel	Hersteller
M1		Merck Darmstadt
M2		Merck Darmstadt
M3		M. Klein Merck Darmstadt

M4



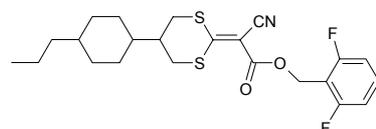
M. Klein
Merck Darmstadt

M5



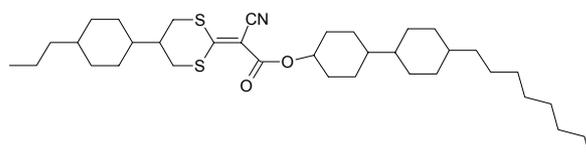
M. Klein
Merck Darmstadt

M6



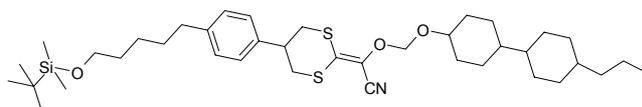
M. Klein
Merck Darmstadt

M7



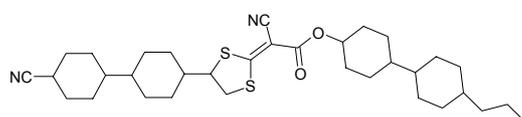
M. Klein
Merck Darmstadt

M8



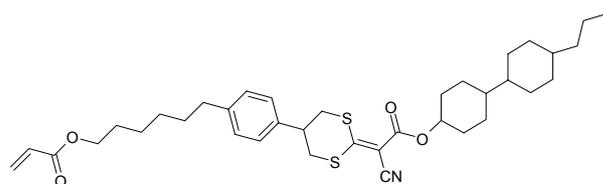
M. Klein
Merck Darmstadt

M9



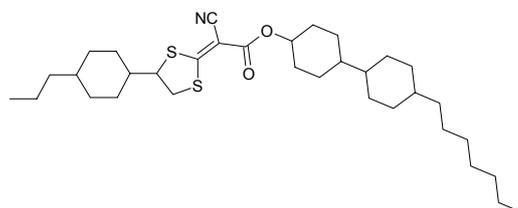
M. Klein
Merck Darmstadt

M10



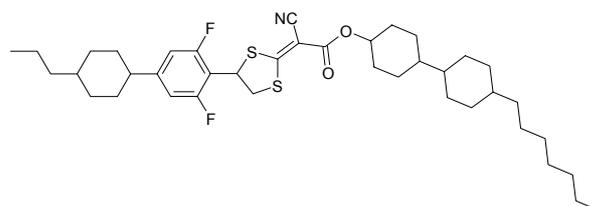
M. Klein
Merck Darmstadt

M11

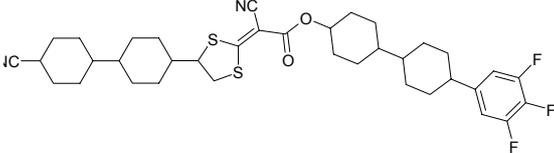
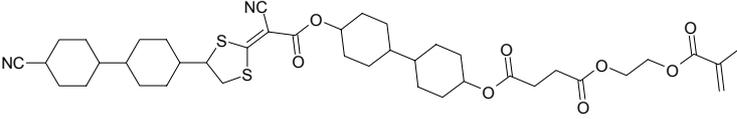
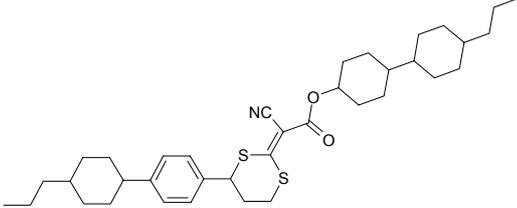
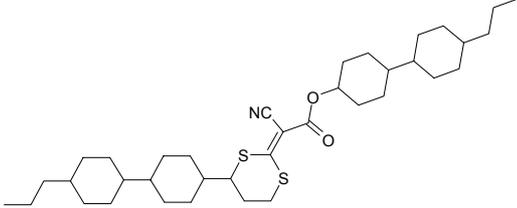
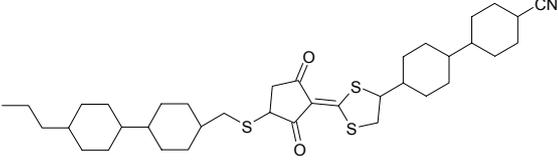


M. Klein
Merck Darmstadt

M12



M. Klein
Merck Darmstadt

M13		M. Klein Merck Darmstadt
M14		M. Klein Merck Darmstadt
M15		M. Klein Merck Darmstadt
M16		M. Klein Merck Darmstadt
M17		M. Klein Merck Darmstadt

3.1.4 Verwendete Polymere

In Tabelle 3-4 sind alle untersuchten Polymere aufgelistet, welche aus den bisher aufgeführten Monomerverbindungen durch radikalische Polymerisation hergestellt wurden. Die verschiedenen Anteile (Angabe in %) an Seitengruppen sind gekennzeichnet und die Phasenübergänge aufgeführt. *G* kennzeichnet dabei den Glasübergang und *I* den Übergang in die isotrope Schmelze. Nematische Phasen werden mit *N*, smektisch-A-Phasen mit *SmA* und unbekannte oder unbestimmte Phasen mit *M* bezeichnet.

3. Material und Methoden

Tabelle 3-4: Verwendete Polymere.

Eintrag	Mesogen		Lichtsensitive Einheit				Farbstoff	LC-Phase	Hersteller
			Azo	25%	-	0%			
AzoCP	BA	75%	Azo	25%	-	0%	G 59 SmA 179 I	M. Millaruelo ^b	
ZimCP	CB	80%	Zim	20%	-	0%	G 55 N 105 I	A. Viñuales ^b	
ZimNCP	CB	80%	ZimN	20%	-	0%	G 58 N 99 I	A. Viñuales ^b	
M10CP	RM23	50%	M10	50%	-	0%	G 58 M 145-160 I	D. Prescher ^c	
M14CP	RM23	70%	M14	30%	-	0%	G 81 M 175 I	D. Prescher ^c	
CP-CB_R	CB	90%	-	0%	F12	10%	G 57 SmA 109 I	A. Viñuales ^b	
CP-BA_R	BA	90%	-	0%	F12	10%	G 38 N 136 I	A. Viñuales ^b	
AzoTP_B	BA	70%	Azo	15%	F8	15%	G 39 SmA ^a 135 I	A. Viñuales ^b	
AzoTP_R	BA	70%	Azo	15%	F12	15%	G 38 SmA ^a 136 I	M. Millaruelo ^b	
AzoTP_G	BA	70%	Azo	15%	F9	15%	G 58 N 97 I	R. Giménez ^b	
ZimTP_R	CB	70%	Zim	20%	F12	10%	G 57 N 98 I	A. Viñuales ^b	
ZimTP_G	CB	70%	Zim	20%	F9	10%	G 63 N ^a 108 I	A. Viñuales ^b	
ZimNTP_G	CB	70%	ZimN	20%	F9	10%	G 41 N 98 I	A. Viñuales ^b	
HP-BPB	BPB	100%	-	0%	-	0%	G 50 SmA 132 N 267 I	N. Boiko ^d	

^a Ausbildung teilkristalliner Bereiche

^b Universität Zaragoza, Spanien

^c IDM Teltow, Deutschland

^d Staatliche Lomonosov-Universität Moskau, Russland

3.2 Methoden

3.2.1 Spin-coating

Die Polymere oder Monomere mit einer polymeren Hilfs-Matrix wurden in unterschiedlichen Konzentrationen in THF oder Chloroform gelöst. Gelöste Polymere mit einer Konzentration von kleiner als oder gleich 0,2 mol/l¹ wurden mit Hilfe von 200 µm Filtern (Nalgene) filtriert. Die so präparierten Lösungen wurden auf Kieselglas- (SQ1) oder Glassubstrate (Corning) durch Schleudern mittels eines Spincoaters (CT 60, Carl Sues Technik S. A., Saint Jeoire, Frankreich) mit einer Beschleunigung von 700 Upm/s und einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 Upm für eine Zeitdauer von 30 s präpariert. Alle Schichten wurden einen Tag lang in Dunkelheit bei Raumtemperatur gelagert.

3.2.2 Bestrahlung

Die Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht erfolgte unter Verwendung einer 100 W-Quecksilberdampfampe (Osram oder Narva), in deren Strahlengang ein IR-Wasser-Filter und geeignete Interferenzfilter (365 nm oder 436 nm) eingebracht wurden. Polarisiertes Licht wurde durch das zusätzliche Einbringen eines Glan-Thomson-Prismas (B. Halle) in den Strahlengang erhalten. Für die linear-polarisierte Bestrahlung (LP) kam außerdem ein Ar⁺-Laser (Coherent, Innova 90-4) zum Einsatz, wobei alternativ die grüne Linie bei 488 nm mit 100 mW/cm² oder UV-Licht von 365 nm mit 30–43 mW/cm² verwendet wurde. Die linear-polarisierte Bestrahlung bei 325 nm erfolgte durch einen HeCd-Laser (Kimmon Electronics, IK-Series). Bei der Laser-Bestrahlung wurde das Laserlicht aufgeweitet und einer Raumfilterung unterzogen. Die Bestrahlung erfolgte in allen Fällen von der Luftseite der Proben.

3.2.3 Thermische Behandlung

Die thermische Behandlung (Tempern) der Schichten erfolgte nach dem Einstellen der Gleichgewichtstemperatur in einem Vakuumofen (WTC Binder) oder auf einer Heizplatte mit vorgeschaltetem Widerstand (RFT Elektronik). Die Temperatur wurde entsprechend der Materialeigenschaften eingestellt.

¹ Grundlage der Berechnung lieferten die molaren Masse eines sich wiederholenden Polymer- Segments.

3.2.4 Polarisationsmikroskopie

Zur Charakterisierung der Phasen flüssigkristalliner Polymere wurden ein Olympus B-H2 Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren und eine Linkam TP92 Heizeinheit verwendet. In Pixeln orientierte Polymerfilme wurden an einem Axioplan 2 Mikroskop (Zeiss) zwischen gekreuzten Polarisatoren analysiert.

3.2.5 Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)

Die Untersuchung des Phasenverhaltens der in Zaragoza hergestellten Polymere wurde an einem DSC 2910 von TA Instruments bei einer Scangeschwindigkeit von 10°C/min unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.ⁱⁱ Alle anderen Polymere wurden an einem DSC 204 der Firma Netsch bei einer Scangeschwindigkeit von 10°C/min analysiert.ⁱⁱⁱ

3.2.6 Cyclovoltammetrieⁱⁱ

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in Dreielektroden-Anordnung an einem EcoChemie Instrument durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Graphitelektrode und als Gegenelektrode Platin verwendet. Die Messung erfolgte gegen eine Hg/HgCl₂-Elektrode als Referenz. Die Redoxeigenschaften wurden bei Raumtemperatur zwischen -2 und 2 V bei einer Scangeschwindigkeit von 0.05 V/s in THF oder Dichlormethan mit 0,1 M TBAPF₆ bestimmt. Die Lösung wurde mit Argon gespült.

3.2.7 UV/Vis-Messungen

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Perkin-Elmer Lambda 2 Spektrometer gemessen.

Winkelabhängige Spektren wurden durch polarisierte UV/Vis-Spektroskopie an einem Diodenarray Spektrometer (Polytec X-dap-04 V2.3) bzw. an einem Perkin-Elmer Lambda 19 Spektrometer erhalten. Beide Geräte sind mit einem Glan-Thomson Prisma (B. Halle) und einer Schrittmotorsteuerung ausgerüstet, so dass pro Probe 36 Spektren zwischen 0° und 180° bei einer 5° Schrittmotorsteuerung aufgenommen werden konnten.

Die winkelabhängigen Extinktionen mikroskopisch kleiner Bereiche, wie bei pixelweiser Orientierung, wurden mittels eines Mikroskop-Spektrometers

ⁱⁱ Die Messungen wurden von Ana Viñuales, Universität Zaragoza, durchgeführt.

ⁱⁱⁱ Die Messungen wurden von Alexandra Kohlmeier, Fraunhofer-IAP durchgeführt.

Photomikroskop 3 (Carl Zeiss Oberkochen), ausgestattet mit XBO Lampe, Monochromator und Glan-Thomson-Prisma (B. Halle) mit Schrittsteuerung, vermessen.

Die Maxima (A_{max}) und Minima (A_{min}) der Extinktion und die Winkellage mit maximaler Extinktion (W_0) mit einer Lage von 0° oder 90° zum E-Feld-Vektor konnten in Abhängigkeit vom Winkel W zwischen Polarisation und einer willkürlich gewählten Richtung durch Angleichen an eine Fitfunktion exakt berechnet werden:

$$f(W) = A_{max} - \lg\left[1 + \left(\sin^2 \frac{(W - W_0)}{180 \cdot \pi}\right) \cdot (10^{(A_{max} - A_{min})} - 1)\right] \quad (3-1)$$

Die Anisotropie der Proben wurde durch den Dichroismus D charakterisiert. Dieser wird dabei direkt aus den Extinktionswerten A_{min} bzw. A_{max} bei Ausrichtung der Einheiten parallel oder senkrecht zum E-Feld-Vektor erhalten, wobei A_{min} und A_{max} zueinander einen Winkel von 90° einnehmen:

$$D = \frac{(A_{max} - A_{min})}{(A_{max} + A_{min})} \quad (3-2)$$

3.2.8 Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenz wurde an einem Diodenarray Fluorimeter Tidas (J&M) unter Anregung bei 335 nm (**F8**), 436 nm (**F12**), 450 nm (**F9**) und 463 nm (fluoreszierende Polymere) und einer Integrationszeit von 150 ms gemessen. Dabei erfolgte die Messung entweder in linearer Anordnung von Anregungslicht, Probe und Detektor, wobei cut-off-Filter zur Trennung von Anregungslicht und Fluoreszenz verwendet wurden, oder gewinkelt unter Zuhilfenahme eines speziellen Küvettenhalters, der mit separatem Lichtein- und -ausgang im Winkel von 90° versehen war. Bei linearer Anordnung ist aufgrund der zusätzlichen optischen Komponenten die Fluoreszenz um bis zu 70% gegenüber dem gewinkelten Aufbau reduziert. Um die in Linearanordnung vermessenen Proben vergleichen zu können, wurde bei der Fluoreszenz im gewinkelten Aufbau der Verlust durch die zusätzlichen optischen Komponenten eingerechnet, so dass alle Emissionswerte auf eine Messung in Linearanordnung normiert sind. Um zusätzlich geringfügig auftretende Unterschiede in der Absorption der Farbstoffe auszugleichen, wurden die Emissionswerte auf einen Absorptionswert ($1 \cdot 10^{-4}$) von 0,9 normalisiert.

Bei linearem Aufbau konnten winkelabhängige Fluoreszenzuntersuchungen durchgeführt werden. Dabei wurde ein Glan-Thomson-Prisma (B. Halle) mit Schrittmotorsteuerung in das Anregungslicht eingebracht, so dass die Fluoreszenz bei 0° und 90° zur Substratlängsachse oder in 5°-Schritten polarisiert angeregt werden konnte. Das Glan-Thomson-Prisma verursachte als zusätzliche optische Komponente einen Verlust von 50%.

Das Verhältnis der polarisiert angeregten Fluoreszenz R_{flu} wird aus den Emissionswerten F_{max} und F_{min} parallel und senkrecht zum E-Feld-Vektor erhalten:

$$R_{Flu} = \frac{F_{max}}{F_{min}} \quad (3-3)$$

Die Fluoreszenzintensität ist aufgrund von inneren Filtereffekten nicht linear von der Extinktion A abhängig, sondern wird bei höheren Extinktionswerten zunehmend abgeschwächt. Allerdings kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass sich die Fluoreszenzintensitäten linear zur Absorption ($1-10^{-A}$) bis zu maximal einem Wert 0,9 verhalten.⁹² Die Korrektur des dichroitischen Verhältnisses der Fluoreszenz kann durch eine von C. C. Jung⁹³ vorgestellte Gleichung (Formel 3-4) erfolgen, die zusätzlich die Extinktion parallel A_{II} zur Orientierungsrichtung enthält. Die Gleichung beschreibt das korrigierte Verhältnis der Fluoreszenzen und gilt unter der Annahme, dass die fluoreszierenden Moleküle homogen in der Probe verteilt sind, die Absorption ausschließlich von den fluoreszierenden Molekülen verursacht wird und der gleiche Ordnungszustand für Absorption und Emission gilt.

$$R_{korr} = \frac{-A_{II}}{\log_{10}\left(1 - \frac{(1-10^{-A_{II}})}{R_{Flu}}\right)} \quad (3-4)$$

3.2.9 IR-Messungen

Die IR-Untersuchungen wurden an einem FTIR-Spektrometer (Unicam RS1 von Mattson Instruments) durchgeführt.

Winkelabhängige IR-Untersuchungen wurden durch Verwendung eines vor die Probe eingebrachten Glan-Thomson-Prismas (B. Halle) mit 10° Schrittmotorsteuerung möglich.

Dabei kann in anisotropen Filmen, welche auf Kieselglassubstraten präpariert sind, die Winkelabhängigkeit der Extinktion der –CN Streckschwingung aufgrund eines spektralen Fensters bei 2236 cm^{-1} vermessen werden.

Das dichroitische Verhältnis R_{IR} lässt sich aus den Werten der –CN Streck-schwingungen ν_{\max}^{CN} und ν_{\min}^{CN} parallel und senkrecht zum E-Feld-Vektor berechnen:

$$R_{IR} = \frac{\nu_{\max}^{CN}}{\nu_{\min}^{CN}} \quad (3-5)$$

3.2.10 Messungen der Schichtdicke

Die Filmdicken wurden an einem Dektak³ST Profilometer von Veeco gemessen.

3.2.11 Bestimmen der Doppelbrechung Δn

Retardationsmessungen wurden bei 656 nm zwischen gekreuzten Polarisatoren an einem Polarisationsmikroskop (Carl Zeiss Jena) vorgenommen, welches mit einem Ehringhaus Kompensator ausgestattet ist. Der erhaltene Gangunterschied $\Delta\varphi$ wurde durch die Filmdicke d dividiert:

$$\Delta n = \frac{\Delta\varphi}{d} \quad (3-6)$$

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Azobenzen Co- und Terpolymere

Die Copolymerfilme wurden aus 0,05 M und die Terpolymerfilme aus 0,15 M THF oder CHCl_3 Lösungⁱ durch spin-coating auf Kieselglassubstrate präpariert. Zur Herstellung von dünnen **AzoTP_R** Filmen wurde 1/3 und für dicke Filme das Doppelte der angegebenen Konzentration verwendet.

Die LP-Bestrahlung erfolgte mittels eines Ar^+ -Laser bei einer Wellenlänge von 488 nm oder 365 nm. Die Bestrahlungszeit wurde variiert. Nach der Bestrahlung erfolgte eine thermische Behandlung der Filme durch Tempern innerhalb der flüssigkristallinen Phase zwischen 79°C und 100°C für eine Dauer von bis zu 3 Tagen.

3.3.2 Monomere Fluoreszenzfarbstoffe in PMMA

Die photochemische Stabilität der Farbstoffe wurde in Filmen aus 0,1 mol Farbstoff pro Kilogramm PMMA getestet. Dazu wurden Filme aus einer THF Lösung, bestehend aus 10 μmol Farbstoff und 1 ml 10^{-4} M PMMAⁱⁱ (Merck), hergestellt und durch spin-coating auf Glassubstrate präpariert. Ein Film mit dem Anthrazenderivat **F9** in PMMA wurde mit einer PVA-Deckschicht versehen, indem eine wässrige Lösung aus 0,1 kg/l PVA (Merck) aufgeschleudert wurde.

Die Filme wurden monochromatisch mit unpolarisiertem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt. Dabei wurde eine Leistungsdichte von 22 mW/cm^2 bei 436 nm und von 34 mW/cm^2 bei 365 nm verwendet.

3.3.3 Monomere Fluoreszenzfarbstoffe in Flüssigkristallzellen

Je 3 mg Farbstoff wurden in 1 g LC3ⁱⁱⁱ gelöst. LC3 ist bei Raumtemperatur nematisch und hat einen Klärpunkt von 42°C.⁹⁴ Die LC3-Farbstoff-Mischung wurde durch Kapillarkwirkung in 10 μm Orientierungszellen aus Soda-Lime-Glas, versehen mit geriebenem Polyimid AL 1054 (Merck), gefüllt. Die Zellen wurden auf bis zu 80°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In diesen Zellen ist die optische Anisotropie aufgrund der Absorption des Glases nur oberhalb von 300 nm messbar.

ⁱ Grundlage der Berechnung lieferte die molare Masse eines sich wiederholenden Polymer-Segments.

ⁱⁱ $M = 1\,000\,000$ g/mol

ⁱⁱⁱ Gemisch aus Alkyl-cyclohexyl-cyanobenzen ZLI 1132 und Alkyl-cyanobiphenyl K 15 (beide Merck) im Verhältnis 1:1.

Zur Untersuchung der Anisotropie unterhalb 300 nm wurden Kieselglaszellen hergestellt. Eine dünne Schicht aus Polyamid AL 2650 (Merck) wurde durch spin-coating auf Kieselglassubstrate präpariert. Die Umwandlung zu Polyimid erfolgte durch Tempern für 1 h bei 180°C. Die Schichten wurden mit Samt parallel zur Substratlängsachse gerieben. Je zwei Schichten wurden mit einander zugewandter Polymerseite unter Verwendung von 11 µm Glas-Abstandshalter und 2-Komponenten-Epoxidkleber (UHU) verklebt. 3 mg des Farbstoffes **F9** wurden in 0,83 g ZLI 1167^{iv} (Merck) gelöst und in die präparierten Kieselglaszellen gefüllt. Die befüllten Zellen wurden auf 80°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.4 Fluoreszenzquenching monomerer Fluoreszenzfarbstoffe

Aus einer 0,15 M Lösung bestehend aus 16 Gew% Farbstoff und 84 Gew% **AzoCP** wurden Filme durch spin-coating auf Kieselglassubstraten präpariert.

Jeweils drei 10⁻³ M THF Lösungen aus den monomeren Einheiten **F9**, **Azo** und **BA** wurden hergestellt. Daraus wurden verschiedene Lösungen mit gleichbleibendem Anteil **BA** gemischt, welche verschiedene Anteile **F9** und **Azo** enthielten. Eine konstante Farbstoffextinktion wurde über eine variabel einstellbare Küvettendicke eingestellt.

Bei allen präparierten Proben wurde das Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht.

3.3.5 Zimtsäureester Co- und Terpolymere

Die Filme wurden aus 0,1 M^v THF Lösung durch spin-coating auf Kieselglassubstrate präpariert. Einige Terpolymerfilme aus **ZimTP_G** und **ZimNTP_G** wurden mit einer PVA-Deckschicht versehen, indem eine wässrige Lösung aus 0,1 kg/l PVA (Merck) auf die präparierten Filme geschleudert wurde.

Die Bestrahlung erfolgte linear-polarisiert mit dem UV-Licht eines HeCd-Lasers bei 325 nm (P = 18 mW/cm²) bzw. bei 365 nm an einer Quecksilberlampe (P = 14,2 mW/cm²). Zusätzlich erfolgte bei **ZimTP_G** eine Bestrahlung bei 488 nm mittels eines Ar⁺-Lasers. Die Bestrahlungszeit wurde variiert.

^{iv} Flüssigkristallmischung auf der Basis von Cyclohexyl-Verbindungen ohne wesentliche Absorption im untersuchten Wellenlängenbereich.

^v Grundlage der Berechnung lieferte die molare Masse eines sich wiederholenden Polymer-Segments.

Nach der Bestrahlung erfolgte eine thermische Behandlung der Filme durch Tempern innerhalb der flüssigkristallinen Phase bei 5–10°C unterhalb T_i für die Dauer von bis zu 3 Tagen.

Die monochromatische Bestrahlung bei 365 nm mit unpolarisiertem Licht von **ZimCP** erfolgte an einer Quecksilberlampe bei einer Leistungsdichte von 32,7 mW/cm².

3.3.6 Stilbencopolymere

Die Filme wurden aus 0,1 M^{vi} THF Lösung durch spin-coating auf Kieselglassubstrate präpariert.

Die Bestrahlung erfolgte linear-polarisiert mit dem UV-Licht eines HeCd-Lasers bei 325 nm ($P = 18 - 24 \text{ mW/cm}^2$) bzw. bei 365 nm an einer Quecksilberlampe ($P = 10,6 \text{ mW/cm}^2$). Zusätzlich erfolgte eine Bestrahlung bei 488 nm mittels eines Ar⁺-Lasers. Die Bestrahlungszeit wurde variiert.

Nach der Bestrahlung erfolgte eine thermische Behandlung der Filme durch Tempern innerhalb der flüssigkristallinen Phase bei 93°C oder 100°C für eine Dauer von bis zu 3 Tagen.

3.3.7 Biphenylbenzoathomopolymer HP_BP

Die Filme wurden aus 0,05 M^{vi} THF Lösung durch spin-coating auf Kieselglassubstrate präpariert.

Die Bestrahlung erfolgte linear-polarisiert mit dem UV-Licht eines HeCd-Lasers bei 325 nm ($P = 24 \text{ mW/cm}^2$). Die Bestrahlungszeit wurde variiert.

Nach der Bestrahlung erfolgte eine thermische Behandlung der Filme durch Tempern innerhalb der flüssigkristallinen Phase bei 150°C für eine Dauer von bis zu 2 Stunden.

3.3.8 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene in PMMA

Die Verbindungen wurden durch Aufschleudern aus einer Lösung aus 0,02 M Substanz und 10⁻⁴ M PMMA (Merck) in Toluol auf Kieselglassubstrate präpariert. Die Bestrahlung erfolgte mit linear-polarisiertem Licht bei 325 nm ($P = 20 \text{ mW/cm}^2$) an einem HeCd-Laser.

^{vi} Grundlage der Berechnung lieferte die molare Masse eines sich wiederholenden Polymer-Segments.

3.3.9 Copolymere aus Donor-Akzeptor-substituierten Ethenen

Die Polymere wurden durch spin-coating aus einer 4 Gew% Chloroformlösung auf Kieselglassubstrate präpariert. Die Bestrahlung erfolgte mit linear-polarisiertem Licht bei 325 nm ($P = 20 \text{ mW/cm}^2$) an einem HeCd-Laser.

Nach der Bestrahlung erfolgte eine thermische Behandlung der Filme durch Tempern innerhalb der flüssigkristallinen Phase bei 85°C für eine Dauer von bis zu 2 Stunden.

4 Anisotropie durch Photoorientierung mit Azobenzen

Polymerfilme mit azobenzenhaltigen und flüssigkristallinen Gruppen sollen mittels linear-polarisierter Bestrahlung und thermischer Behandlung in optisch anisotrope Filme gewandelt werden. Die Bestrahlungsbedingungen sollen an einem ausgewählten Referenz-Copolymer optimiert werden, um darauf aufbauend multi-funktionale Polymere, welche zusätzlich einen Farbstoff enthalten, zu orientieren.

4.1 Flüssigkristallines Azobenzen-Copolymer als bifunktionales System

4.1.1 Polymere

Polymere, die einerseits photochrome und andererseits flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, sind geeignet eine lichtinduzierte Orientierung im Volumen zu bewirken. Dabei sind zur Realisierung der Aufgabenstellung speziell funktionalisierte Seitengruppenpolymere notwendig, die aus photosensitiven und flüssigkristallinen Einheiten bestehen (Abbildung 4-1). Die Seitengruppen sind über einen flexiblen Abstandshalter mit der Polymerhauptkette verbunden, der eine Entkopplung von der Hauptkette und damit eine ausreichende Flexibilität zur Ausrichtung der Seitengruppen gewährleistet.

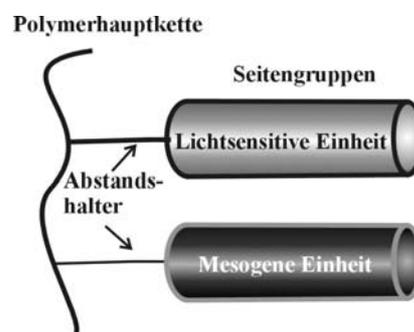


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines funktionalisierten Seitengruppenpolymers zur Bulk-Orientierung.

Als Modellverbindung wurde ein Polymethacrylat **AzoCP** untersucht, welches zu 75% aus mesogenen 4-Butyloxy-4'-hexyloxybenzanilid Seitengruppen und zu 25% aus photochromen 4-Cyano-4'-hexyloxyazobenzen besteht (Abbildung 4-2). Bei Bestrahlung der Azobenzeneinheiten mit linear-polarisiertem Licht erfolgt eine winkelselektive Anregung, die eine Photoorientierung bewirken kann. Die Benzanilid - Seitengruppen sind für die flüssigkristallinen Eigenschaften des Polymers hauptsächlich verantwortlich; das Polymer bildet zwischen 59°C und 179°C eine smektisch-A-Phase aus.

Die Bezeichnung des Polymers verweist auf die photochrome Gruppe (**Azo**) und die Art des Seitengruppenpolymers (**CP** für Copolymer).

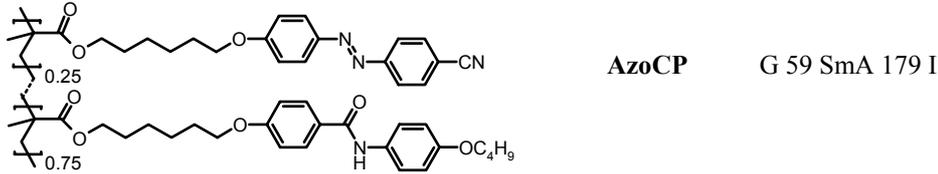


Abbildung 4-2: Struktur und Phasenübergänge von Polymer AzoCP.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **AzoCP** ergibt sich aus der Überlappung der Übergänge beider Seitengruppen, wobei zwischen 250–280 nm der charakteristische $\pi\pi^*$ -Übergang der Benzanilidseitengruppe und der sogenannte $\phi\phi^*$ -Übergang der Azobenzengruppe zu finden sind. Die Azobenzengruppen absorbieren außerdem bei 367 nm ($\pi\pi^*$ -Übergang) und bei 450 nm ($n\pi^*$ -Übergang) (Abbildung 4-3). Die Entwicklung der Extinktion bei 367 nm soll im Folgenden zur Beurteilung der Eigenschaftsänderung an der Azobenzenseitengruppe dienen, während vereinfachend die Extinktion bei 280 nm zur Beurteilung der Eigenschaften der Benzanilidseitengruppe herangezogen wird.

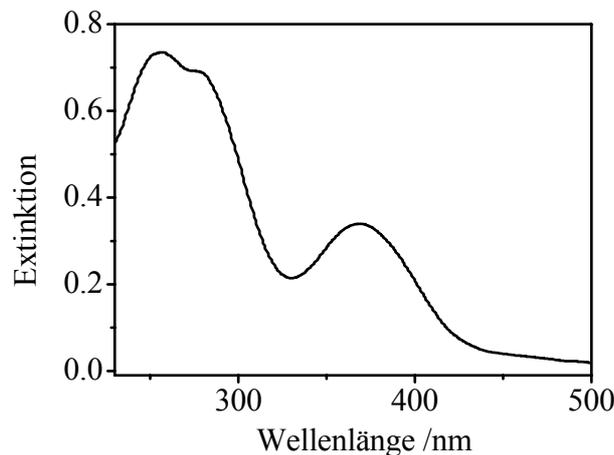


Abbildung 4-3: UV/Vis-Spektrum eines AzoCP-Filmes.

4.1.2 Photochemische Induktion

Bei linear-polarisierter Bestrahlung eines **AzoCP**-Filmes erfolgt eine Zunahme der Extinktion senkrecht zur Ebene des eingestrahnten Lichtes, während die Extinktion parallel

zum E-Feld-Vektor sinkt, wobei die mittlere in-plane Extinktion in der Ebeneⁱ einen geringen Verlust erfährt. Die Extinktionsänderung parallel und senkrecht zur Ebene des eingestrahlt Lichtes resultiert in eine optische Anisotropie (Abbildung 4-4), welche eine Ausrichtung der Azobenzeneinheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor anzeigt.

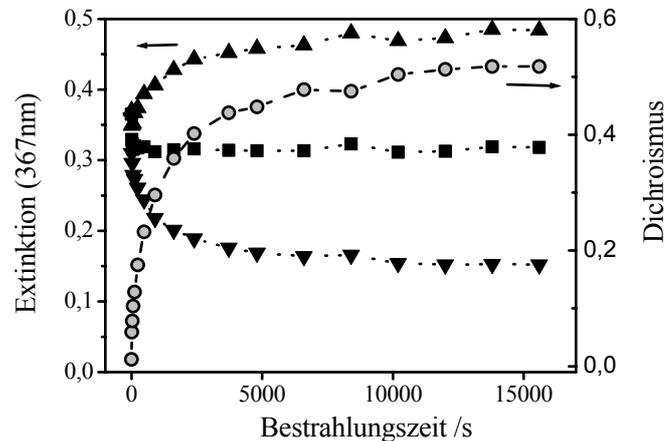


Abbildung 4-4: Verlauf der mittleren in-plane Extinktion (■), Extinktion senkrecht (▲) und parallel (▼) zum E-Feld-Vektor und Dichroismus (●) am $\pi\pi^*$ -Übergang des Azobenzens (367 nm) unter LP-Bestrahlung mit 488 nm.

Die kinetische Induktionskurve des Dichroismus zeigt einen sehr schnellen und einen langsameren Prozess. Der erste schnelle Prozess kann dabei hauptsächlich einem Photo-selektionsprozess zugeordnet werden, bei welchem stäbchenförmiges E-Azobenzene ($\lambda_{\max} = 367$ nm) in die gebogene Z-Form ($\lambda_{\max} = 320, 443$ nm) überführt wird. Aufgrund der damit einhergehenden Veränderung der Absorptionsverhältnisse ist dieser Prozess mit einem starken Verlust an Extinktion parallel zur Ebene des eingestrahlt Lichtes verbunden, wobei eine Anisotropie induziert wird. Im photostationären Gleichgewicht findet der zweite langsamere Prozess - die eigentliche Photoorientierung - statt. Dabei erfahren die Azobenzeneinheiten durch Rotationsdiffusion eine Lageänderung, wobei eine Ausrichtung senkrecht zur Ebene des eingestrahlt Lichtes erfolgt. Während die durch den schnellen Prozess induzierte Anisotropie durch die anschließende Z/E-Isomerisierung verloren geht, bleibt die durch Photoorientierung bewirkte Anisotropie bei $T < T_g$ erhalten.

ⁱ Die mittlere in-plane Extinktion (A_{ip-av}) wird nach Formel A-19 (Kapitel A.2) berechnet und gibt unter bestimmten Voraussetzungen einen Hinweis auf eine homöotrope Orientierung.

4.1.3 Kooperativität

Abbildung 4-5 zeigt, dass der Photoorientierungsprozess des Azobenzens bereits bei Raumtemperatur im Glaszustand des Polymers kooperativ auf die Benzanilidseitengruppe wirkt. Diese ist an einer winkelabhängigen Änderung der Extinktion bei 280 nm erkennbar, welche ebenso zur Ausbildung einer optischen Anisotropie beiträgt. Die Bewegung auf molekularer Ebene ist also so stark, dass nicht-photochrome Einheiten mitorientiert werden können. Zu bemerken ist, dass der Dichroismus des Benzanilids durch die Extinktionswerte bei 280 nm lediglich qualitativ erfasst werden kann, da die nicht-richtungsabhängigen $\phi\phi^*$ -Übergänge des Azobenzens mit der Absorption des Benzanilids überlappen und damit die Dichroismus-Werte niedriger ausfallen.

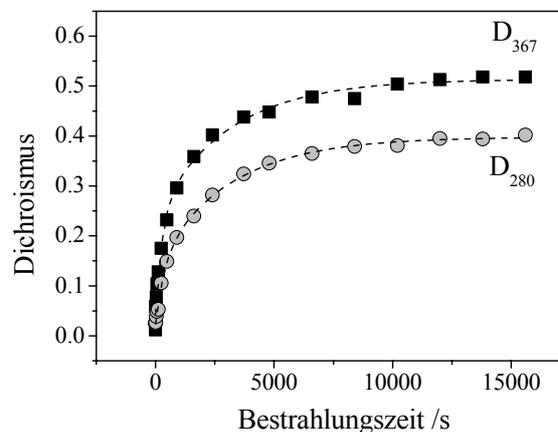


Abbildung 4-5: Induzierter Dichroismus durch LP-Bestrahlung mit 488 nm an den Absorptionsmaxima bei 280 nm (●) und 367 nm (■) von AzoCP.

Durch die Photoorientierung kann einerseits eine kooperative Orientierung der flüssigkristallinen Gruppen erfolgen, andererseits kann aber auch die thermische Ausrichtung der flüssigkristallinen Einheiten eine kooperative Orientierung der Azobenzengruppen bewirken. Erfolgt ein thermischer Orientierungsschritt nach einer Photoorientierung in flüssigkristallinen Seitengruppenpolymeren, so kann die licht-induzierte Ordnung bei RT, d. h. unterhalb T_g , verstärkt werden. Schematisch ist diese Art der kooperativen Orientierung in Abbildung 4-6 dargestellt.

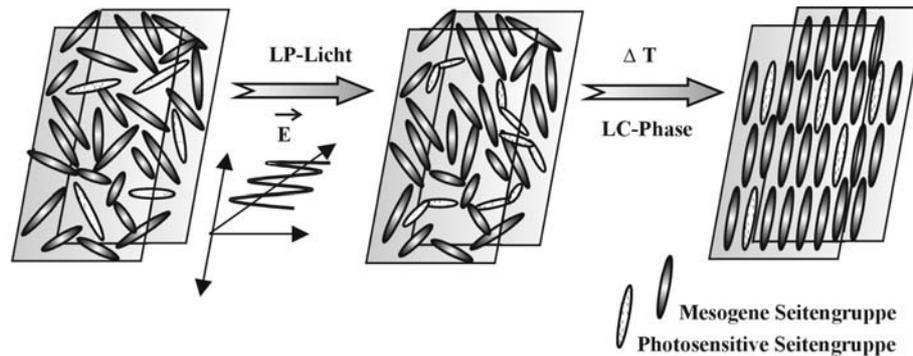


Abbildung 4-6: Lichtinduziertes Orientierungsprinzip flüssigkristalliner Azobenzelen-Polymerfilme.

Aus den winkelabhängigen UV/Vis-Spektren in Abbildung 4-7 geht hervor, dass die Photoorientierung und die thermische Verstärkung im untersuchten Polymer tatsächlich kooperativ auf die jeweils andere Seitengruppe wirken. Während im Ausgangszustand eine Gleichverteilung über alle Winkellagen zu sehen ist, zeigt sich nach der linear-polarisierten Bestrahlung bei 488 nm (48 J/cm^2) eine deutliche Anisotropie der Extinktion in beiden Absorptionsbanden. Nachdem der bestrahlte Film für drei Tage bei 80°C in der Mesophase erhitzt wurde, konnte eine deutliche Zunahme der Anisotropie in ebenfalls beiden Absorptionsbanden beobachtet werden. Dieser Effekt beruht auf der thermischen Selbstorganisation des flüssigkristallinen Polymers, wobei die makroskopische Orientierung des Filmes durch den vorgelagerten Photoorientierungsschritt im Glaszustand festgelegt wurde. Im Folgenden wird daher von einem thermischen Verstärkungseffekt der lichtinduzierten Ordnung gesprochen. Bemerkenswert ist, dass, wie bei der photochemischen Induktion, auch dieser Verstärkungseffekt kooperativ auf die andere Seitengruppe, in diesem Fall Azobenzelen, wirkt. So wird im vorliegenden Beispiel der Dichroismus bei 367 nm durch Tempern um den Faktor 2,6 von $D_{367} = 0,31^{\text{ii}}$ auf $D_{367} = 0,81$ und bei 280 nm um den Faktor 3,6 von $D_{280} = 0,18$ auf $D_{280} = 0,65$ erhöht. Die thermische Ausrichtung ist zudem mit einer Zunahme der mittleren Extinktion am Azobenzelen verbunden, die zumindest teilweise mit der thermischen Z/E-Isomerisierung unter Rückbildung des thermodynamisch stabilen E-Isomers erklärt werden kann. Zusätzlich kann aber auch eine Ausrichtung der Chromophoren in der Ebene des Filmes durch z. B. die Ausbildung einer prolaten Ordnung eine Erhöhung der mittleren Extinktion bewirken.

ⁱⁱ Der Index deutet auf die Wellenlänge hin, an der der Dichroismus gemessen wurde.

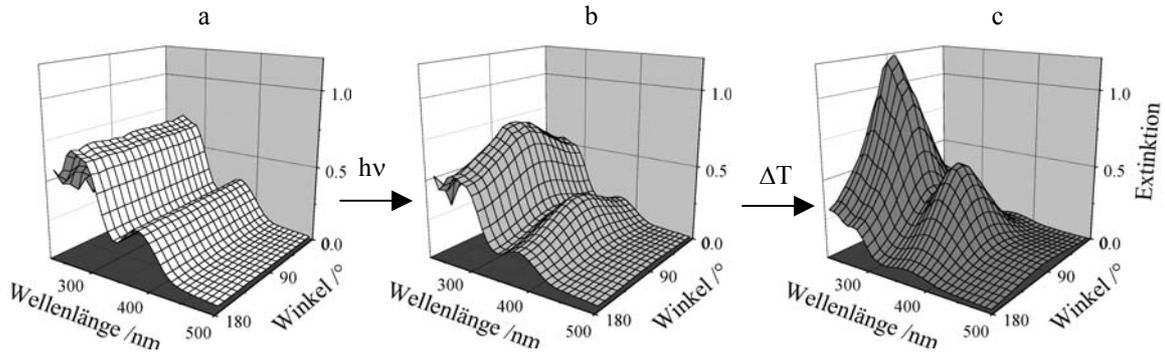


Abbildung 4-7: Winkelabhängige UV/Vis-Spektren von AzoCP a) unbestrahlter Film b) nach LP-Bestrahlung bei 488 nm c) nach thermischer Behandlung für 3 Tage bei 80°C.

Die lichtinduzierte Ordnung und der thermische Verstärkungseffekt werden im Volumen des Filmes erzielt. In Anlehnung an das bereits bekannte Oberflächen-Photoalignment⁷ bei welchem thermisch an einer durch LP-Bestrahlung anisotrop modifizierten Oberfläche Flüssigkristalle ausgerichtet werden, wird der beschriebene photochemische und thermische Zwei-Stufen-Orientierungsprozess im Folgenden als *Bulk-Orientierung* oder *Zwei-Stufen-Bulk-Orientierung* bezeichnet.

4.1.4 Variation der Bestrahlungsdosis

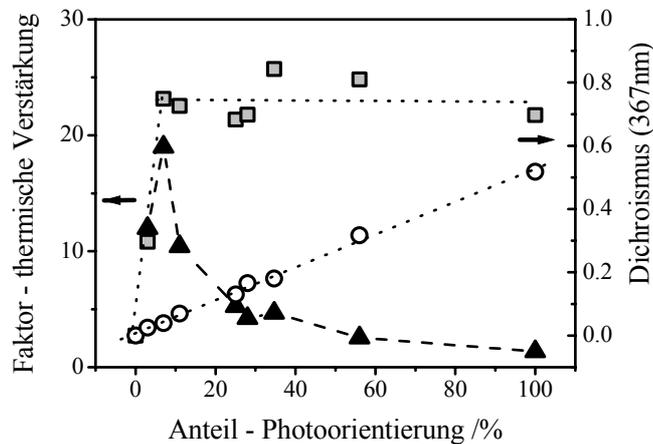


Abbildung 4-8: Dichroismus von AzoCP-Filmen nach linear-polarisierter Bestrahlung mit 488 nm (O) und thermischer Verstärkung (■) sowie der Verstärkungsfaktor (▲).

Wie Abbildung 4-8 zeigt, ist die Ordnung nach der thermischen Verstärkung weitgehend unabhängig vom prozentualen Anteil an lichtinduzierter Ordnung. Dabei entspricht der Anteil an lichtinduzierter Ordnung von $D_{367} = 0,52$ dem photochemischen Sättigungswert von AzoCP, also 100%. Bei der Verwendung einer entsprechend

geringeren Energiedosis wurde die lichtinduzierte Ordnung zwischen 2,6% (Dosis 0,1 J/cm²) und 100% (Dosis 1560 J/cm²) variiert.

Zu sehen ist, dass bereits 9% (Dosis 300 mJ/cm²) an lichtinduzierter Ordnung ausreichend sind, um die Ordnung auf den gleichen Wert zu verstärken wie nach einer Bestrahlung mit 5200fach höherer Dosis. Der maximale thermische Verstärkungsfaktor liegt damit in dieser Versuchsreihe bei 19. Aufgrund des Vermögens von LC-Einheiten zur thermischen Selbstorganisation ist es möglich, mit geringen wie mit hohen Energiedosen den gleichen Orientierungseffekt mit einem durchschnittlichen Dichroismus von $D_{367} = 0,74$ zu erreichen. Die Höhe des Wertes wird in dünnen Filmen lediglich von der Art des Polymers und der Filmqualität beeinflusst.

4.1.5 Veränderung der Bestrahlungswellenlänge

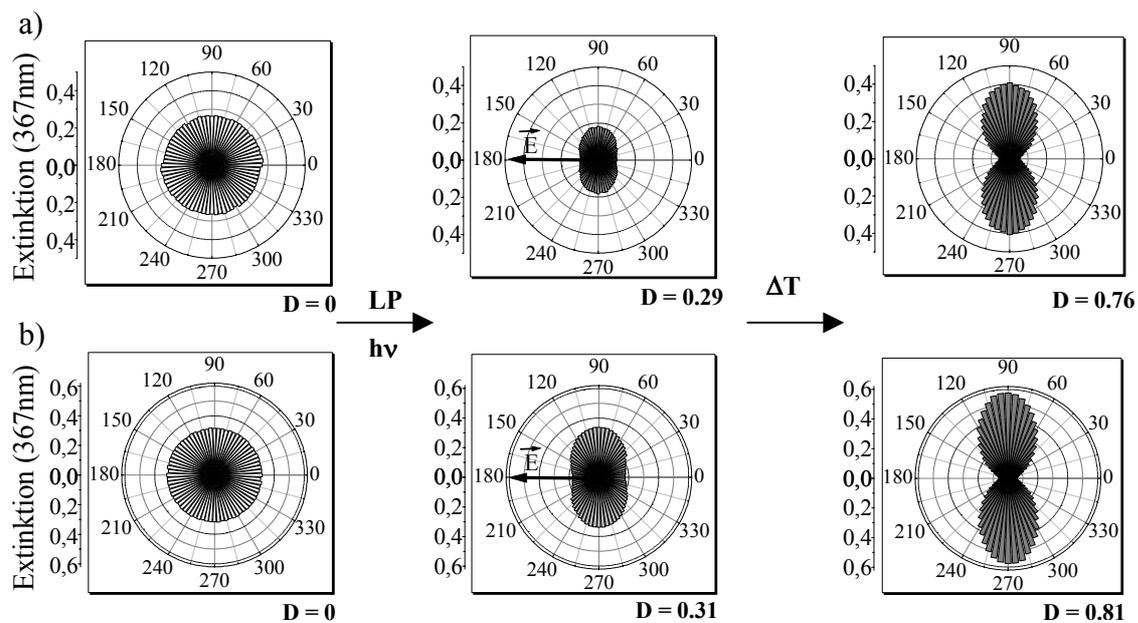


Abbildung 4-9: Winkelabhängige Extinktion von AzoCP bei 367 nm im Ausgangszustand (links) nach LP-Bestrahlung (Mitte) und thermischer Verstärkung für 3 Tage bei 80°C (rechts) unter Verwendung von LP-Licht verschiedener Wellenlängen: 365 nm mit 27 J/cm² (a) und 488 nm mit 48 J/cm² (b).

Abbildung 4-9 zeigt die winkelabhängige Extinktion bei 367 nm von zwei Filmen, die mit vergleichbarer Energiedosis entweder linear-polarisiert am $\pi\pi^*$ -Übergang des Azobenzens bei 365 nm oder am $n\pi^*$ -Übergang bei 488 nm bestrahlt wurden. Deutlich wird, dass zwar in beiden Fällen eine vergleichbare Ordnung von ca. $D_{367} = 0,3$ induziert wurde, die Extinktion des UV-bestrahlten Filmes jedoch deutlich gegenüber der des Ausgangsfilmes verringert ist. Die Extinktionskoeffizienten bei 365 nm unterscheiden sich

mit $\epsilon_E \gg \epsilon_Z$ deutlich voneinander, so dass photochemisch ein höherer Anteil an E-Azobenzen in das Z-Isomer überführt werden kann, als es bei einer Anregung bei 488 nm mit umgekehrtem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_Z \gg \epsilon_E$ möglich ist. Die Verringerung der Extinktion nach LP-Bestrahlung bei 365 nm wird also durch den höheren Z-Anteil von Azobenzen bei einer Anregung mit 365 nm im photostationären Gleichgewicht verursacht. Tatsächlich konnte berechnet werdenⁱⁱⁱ, dass bei Bestrahlung mit 365 nm 51% Z-Isomer im photostationären Gleichgewicht gebildet werden, während sich bei 488 nm Bestrahlung nur 21% Z-Azobenzen bildete. Es zeigte sich jedoch, dass die Unterschiede im Isomerenverhältnis aufgrund der unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen keinen signifikanten Einfluss auf den thermischen Selbstorganisationseffekt ausüben. In beiden Fällen konnte die Ordnung auf vergleichbare Werte mit $D_{367(\text{UV})} = 0,76$ und $D_{367(\text{Vis})} = 0,81$ verstärkt werden, wobei gleichzeitig ein Anstieg der mittleren Extinktion am $\pi\pi^*$ -Übergang des Azobenzens beobachtet wurde. Dieser kann mit einer thermischen Z/E-Rückreaktion erklärt werden.

4.1.6 Veränderung der Bestrahlungstemperatur

Während bei der Photoorientierung von AzoCP mit LP-Licht von 365 nm bei Raumtemperatur eine Ordnung von nur $D_{367} = 0,29$ erreicht wurde, steigt die lichtinduzierte Ordnung bei gleicher Bestrahlungsdosis, aber erhöhter Temperatur bis ca. 80°C kontinuierlich bis auf einen Wert von $D_{367} = 0,57$ an, nimmt aber bei 120°C wieder deutlich ab ($D_{367} = 0,13$). Eine thermische Verstärkung der Ordnung bei 80°C wurde nur in Filmen erreicht, die unterhalb einer Temperatur von 80°C bestrahlt wurden. Allerdings zeigte sich nach dem thermischen Verstärken der lichtinduzierten Ordnung, dass die bei erhöhter Temperatur bestrahlten Filme, eine deutlich geringere Anisotropie, verglichen mit den bei Raumtemperatur bestrahlten Filmen, zeigen. Der Verlust an Anisotropie geht mit einem Verlust an mittlerer in-plane Extinktion^{iv} einher (Abbildung 4-10).

Die Ergebnisse können so interpretiert werden, dass mit steigender Bestrahlungstemperatur gleichzeitig mit der LP-Bestrahlung ein thermischer Verstärkungseffekt auftritt. Da jedoch in der Mesophase bei höheren Temperaturen die Mobilität der Azobenzeneinheiten steigt und der Film bei UV-Bestrahlung eine hohe Konzentration an gebogenen Z-Isomeren aufweist, tritt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine homöotrope Ausrichtung der photochromen Gruppen auf. Tatsächlich weist die Abnahme

ⁱⁱⁱ Die Berechnung erfolgte nach Gleichung A-2 (Kapitel A.1).

der Ordnung, bei gleichzeitiger Abnahme der mittleren in-plane Extinktion nach dem thermischen Verstärkungsschritt mit steigender Bestrahlungstemperatur, auf eine solche homöotrope Ausrichtungstendenz hin.

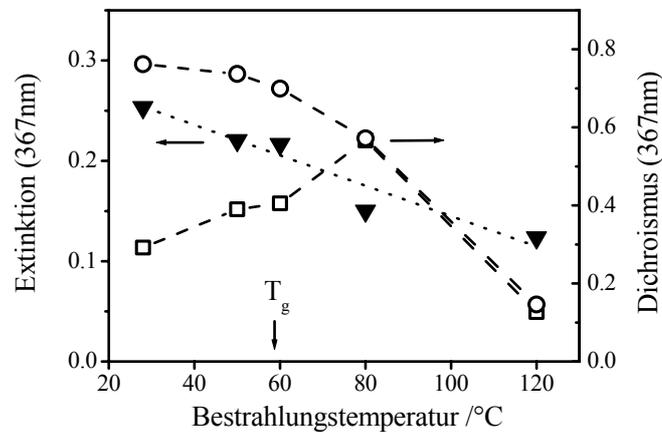


Abbildung 4-10: Mittlere in-plane Extinktion^{iv} von AzoCP-Filmen gleicher Dicke bei 367 nm nach der Zwei-Stufen-Orientierung (▼) und der bei 365 nm photochemisch induzierte (□) und thermisch verstärkte Dichroismus (○) bei unterschiedlichen Bestrahlungstemperaturen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine effektive Bulk-Orientierung in der Substratebene durch einen Zwei-Stufen-Orientierungsprozess mit 1) LP-Bestrahlung unterhalb von T_g und 2) Erwärmen in der Mesophase erreicht werden kann. Alle im Folgenden beschriebenen Orientierungsexperimente mit wenigstens bifunktionalen Seitengruppenpolymeren wurden daher nach diesem Zwei-Stufen-Schema durchgeführt.

^{iv} Berechnung von A_{ip-av} nach Formel A-19; siehe Kapitel A.2.

4.2 Flüssigkristalline Azobenzen-Terpolymere als trifunktionale Systeme

Wie im vorherigen Kapitel 4.1 gezeigt wurde, bewirkt der Zwei-Stufen-Bulk-Orientierungsprozess eine kooperative Orientierung aller im Polymer kovalent angebondenen Seitengruppen. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass auch andere, nicht-photochrome und möglicherweise nicht-mesogene, Seitengruppen kooperativ in einem Polymerfilm orientiert werden können. Aus diesem Grunde wurde ein Polymersystem entwickelt, bei welchem als zusätzliche Gruppe ein stäbchenförmiger Fluoreszenzfarbstoff kovalent angebonden ist (Abbildung 4-11). Letzterer kann sich durch eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich auszeichnen. Damit weisen diese Polymere neben der Photochromie und Mesogenität zwei weitere Funktionalitäten, Farbigkeit und Fluoreszenz auf.

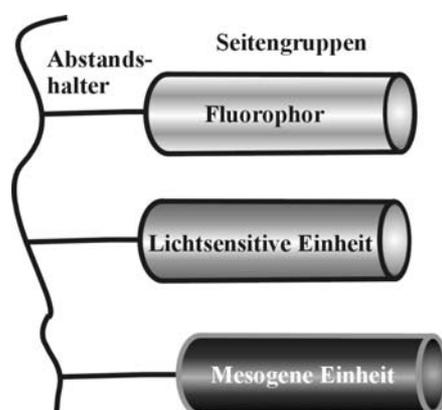


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung eines funktionalisierten Seitengruppenpolymers zur Bulk-Orientierung mit Fluoreszenzfarbstoff.

4.2.1 Auswahl der Farbstoffe

Um eine gute Orientierung des Farbstoffes im Polymer zu gewährleisten, muss der Farbstoff neben einer guten Anisotropie eine hinreichend gute Photostabilität zeigen, damit der Chromophor bei der Photoorientierung nicht zerstört wird. Aus diesem Grund wurde zunächst eine Reihe von Fluoreszenzfarbstoffen auf ihre Photostabilität getestet. Zur Bestimmung der Stabilität der Verbindungen wurde dabei die absorbierte Energieⁱ ermittelt, die nötig ist, um 10% des Farbstoffes abzubauen. Die absorbierte Energie stellt dabei einen Vergleichswert dar, wobei sowohl Bestrahlungsdosis als auch die Absorption des Farbstoffes an der Bestrahlungswellenlänge berücksichtigt werden.

ⁱ Die Berechnung der absorbierten Energie erfolgte nach Formel A-3 aus dem Extinktionsabbau (Kapitel A.1).

Tabelle 4-1. Photostabilität, Fluoreszenz und Dichroismus verschiedener Farbstoffe^{a)}.

Eintrag	D ^{b)}	E _{abs} ^{c)}	λ _{em} ^{d)}	Eintrag	D ^{b)}	E _{abs} ^{c)}	λ _{em} ^{d)}
F1	e	> 1500	435	F17	e	1,67	495
F2	0,55	352,34	531	F18	0,76	1,35	445
F3	0,64	232,76	531	F19	e	1,25	475
F4	e	109,51	445	F20	0,74	0,51	435
F5	e	100,05	452	F21	0,73	0,5	450
F6	e	88,40	362	F22	0,37	0,5	438
F7	e	49,20	355	F23	0,82	0,28	524
F8	0,55	47,00	443	F24	0,63	0,25	438
F9	0,88	0,55 (12,34) ^{f)}	524	F25	0,74	0,23	524
F10	e	8,31	524	F26	0,72	0,23	524
F11	e	6,7	419	F27	0,63	0,17	521
F12	0,73	6,40	605	F28	0,66	0,15	454
F13	e	5,56	508	F29	0,62	0,14	524
F14	e	3,80	484	F30	0,73	0,10	524
F15	e	2,89	531	F31	0,66	0,03	461
F16	0,69	2,50	465	F32	0,52	0,001	524

^{a)} Die Farbstoffe wurden in PMMA präpariert und je nach Lage des Absorptionsmaximums unpolarisiert bei 365 nm oder 436 nm bestrahlt. ^{b)} Dichroismus von 0,3wt% Farbstoff in ZLI 1132 / K 15 (Merck) in 10µm Glaszellen aus geriebenem Polyimid. ^{c)} Die absorbierte Energie, die nötig ist, um 10% der Extinktion des Farbstoffes abzubauen, wurde als Maß verwendet, um die Photostabilität der Farbstoffe zu definieren. Angabe in J/cm². ^{d)} Emissionswellenlängen in nm. ^{e)} nicht gemessen. ^{f)} mit PVA abgedeckt.

Die Benzoxazole und an der Doppelbindung geschützte Cumarine zeigten die höchste Photostabilität verglichen mit allen anderen untersuchten Verbindungen (Tabelle 4-1). Oxadiazole, Anthrazene, Imidazole, herkömmliche Stilbene und Azomethine weisen eine geringe Photostabilität auf. Gezeigt werden konnte außerdem, dass über eine Amino-verbrückung am Stilben (F4) eine Steigerung der Stabilität um drei Größenordnungen gegenüber F24 und F28 erreicht werden kann. Eine Donor-Akzeptor-Substitution am

Stilben bewirkt eine Stabilisierung um etwa eine Größenordnung. Ausgewählte Verbindungen wurden in einem Flüssigkristallgemisch in 10 μm Glaszellen orientiert, um zu überprüfen, inwieweit eine effiziente Orientierung in einem flüssigkristallinen System möglich und welche Anisotropie zu erwarten ist. Dabei zeigte sich, dass die Cumarine im orientierten Flüssigkristallgemisch nur eine vergleichsweise geringe optische Anisotropie zeigten. Dieses Verhalten steht im Einklang mit Berechnungen von C. C. Jung,⁹³ welche zeigen, dass bei diesen Verbindungen ein Winkel zwischen Absorptionsübergangsmoment und Moleküllängsachse von bis zu 30° auftritt. Damit erweisen sich die geschützten Cumarine trotz ausgezeichneter Photostabilität als nicht geeignet, in einem photoorientierbaren Polymer als Farbstoff eingesetzt zu werden.

Ausgewählt wurden drei verschiedene Chromophore **F8**, **F9** und **F12** hinsichtlich ihrer Fluoreszenz - Blau (F8), Grün (F9) und Rot (F12) - sowie ihrer Stabilität und anisotropen Eigenschaften. Im Folgenden werden vereinfachend das Benzoxazolderivat **F8** als **B**, das 9,10-Bis(phenylethynyl)anthrazen **F9** als **G** und 4-Nitro-4'-dialkylaminostilben **F12** als **R** bezeichnet. Der Abbau der Extinktion am Absorptionsmaximum unter Bestrahlung ist als Funktion der absorbierten Energie in Abbildung 4-12 gezeigt. Die Pfeile kennzeichnen dabei einen Abbau von 10%. Bemerkenswert ist, dass die Stabilität des Farbstoffes **G** (F9) durch Abdecken des Filmes mit einer PVA-Deckschicht (**G / PVA**) um den Faktor 22 (auf $E_{\text{abs}} = 12,3 \text{ J/cm}^2$) gesteigert werden kann, da Anthrazen hauptsächlich einen oxidativen Photoabbau²⁵ eingeht.

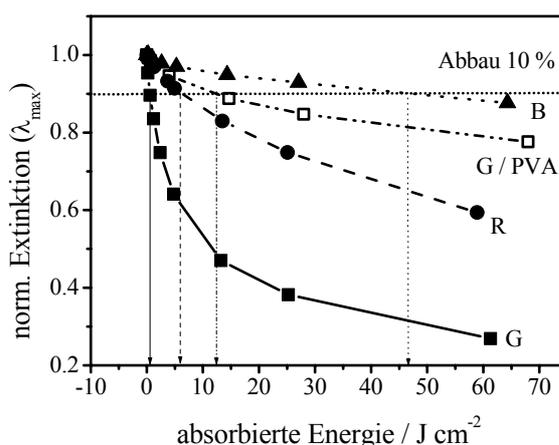


Abbildung 4-12: Stabilität der monomeren Farbstoffe **R** (F12), **G** (F9) und **B** (F8) in PMMA, ermittelt aus der Abnahme der Extinktion am Absorptionsmaximum unter unpolarisierter Bestrahlung mit 365 nm (**B**) oder 436 nm (**R**, **G**).

4.2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften der Terpolymere

Die Zusammensetzung der Terpolymere ist von entscheidender Bedeutung für eine effiziente Bulk-Orientierung. Deshalb muss zunächst geklärt werden, wie hoch die Anteile an den einzelnen Seitengruppen im Polymer sein müssen. Untersuchungen an einer Serie von LC-Copolymeren, bei denen die Azobenzenkonzentration zwischen 10% bis 90% variiert wurde⁹⁵, zeigen, dass der Azobenzenanteil für das Erreichen einer flüssigkristallinen Ordnung nach thermischer Verstärkung der lichtinduzierten Ordnung von untergeordneter Bedeutung ist. Dieses Verhalten steht im Einklang mit Untersuchungen in Kapitel 4.1, bei welchen festgestellt wurde, dass die Höhe der lichtinduzierten Anisotropie für das Verstärken der Ordnung weitgehend unerheblich ist. Die Azobenzenkonzentration kann also geringer gewählt werden als im Copolymer **AzoCP**. Beachtet werden muss jedoch, dass der Anteil an photochromer Gruppe nicht zu gering sein darf, um eine Photoorientierung bei Verwendung kurzer Bestrahlungszeiten zu gewährleisten. Der Vorteil liegt auf der Hand: Während einerseits eine kostengünstige Bestrahlung mit geringer Dosis erfolgen kann, wird andererseits eine Bestrahlung von Systemen, die begrenzt stabile Gruppen wie organische Farbstoffe enthalten, möglich. Eine 100%ige Stabilität der Farbstoffe muss also für die Orientierung der Terpolymere nicht gewährleistet sein; die ausgewählten Farbstoffe **R**, **G** und **B**, welche bereits polymerisierbare Gruppen enthalten, können so in den farbstoffhaltigen Polymeren verwendet werden. Der Anteil an Farbstoff darf ebenso nicht zu gering sein, um die Eigenschaften der Gruppe auch in dünnen Filmen spektroskopisch verfolgen zu können. Ist der Anteil zu hoch, ist mit einer Einschränkung der flüssigkristallinen Eigenschaften im Polymer und gegebenenfalls mit Aggregationseffekten zu rechnen.

Unter Berücksichtigung der oben angestellten Betrachtungen wurden für die Untersuchungen drei Terpolymere entwickelt, welche aus jeweils gleichen Anteilen photochromer Azobenzenseitengruppe (15 %) und farbstoffhaltiger Seitengruppeⁱⁱ bestehen (15 %). Um eine effiziente thermische Orientierung zu gewährleisten, wurde ein hoher Anteil von 70 % an mesogener Benzanilidseitengruppe gewählt. Der Farbstoff von **AzoTP_B** ist ein 5-Alkoxy-2-phenylnitril-benzoxazol mit einer Absorption bei 335 nm und blauer Fluoreszenz, während **AzoTP_R** eine Seitengruppe aus 4-Nitro-4'-dialkylaminostilben mit einem Absorptionmaximum bei 452 nm und roter Fluoreszenz

ⁱⁱ IUPAC Namen in Kapitel A.3.

aufweist. In beiden Polymeren bildet sich eine SmA-Phase zwischen 39°C und 135°Cⁱⁱⁱ aus. **AzoTP_G** besteht zu 15% aus einem 9-phenylethynyl-10-biphenylethynyl-anthrazen-Farbstoff, der eine Absorption mit doppeltem Maximum bei 462 nm und 486 nm und eine grüne Fluoreszenz zeigt. Zwischen 58°C und 97°C bildet sich eine nematische Phase aus (Abb. 4-13). In den Terpolymer-Filmen ist die Fluoreszenz der Farbstoffe vollständig gelöscht.

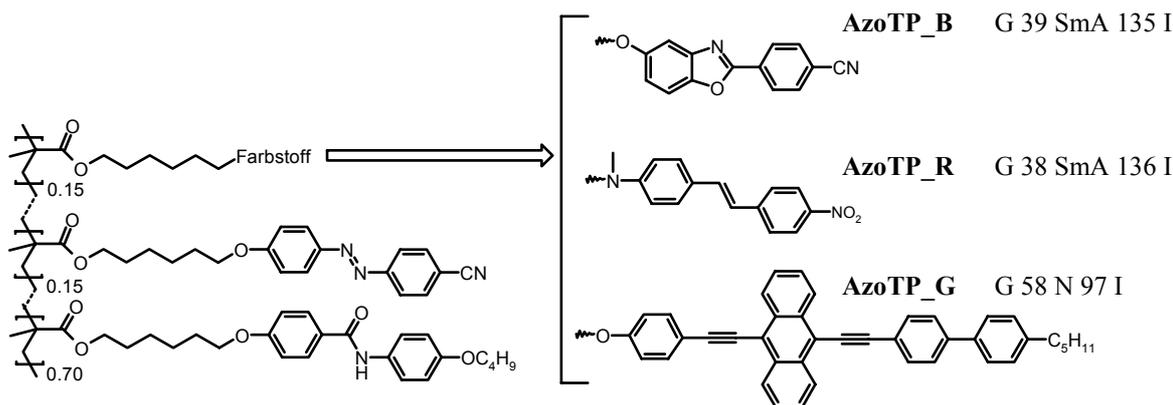


Abbildung 4-13: Struktur und Phasenübergänge der farbstoffhaltigen Terpolymere AzoTP_B, AzoTP_R und AzoTP_G. Die monomeren Farbstoffe tragen analog zu den Bezeichnungen der Terpolymere die Namen B, R und G.

Die Bezeichnung der Polymere ergibt sich analog dem Copolymer aus der Art der photochromen Gruppe und des Seitengruppenpolymers (Terpolymer –TP). Ferner wurden die Terpolymere mit einem Zusatz versehen, welche auf die Art der Farbstoffgruppe hinsichtlich ihrer Fluoreszenz in Lösung folgendermaßen hinweist: **_B** für die blaue Fluoreszenz des Benzoxazols, **_R** für die rote Fluoreszenz des Stilbens und **_G** für die grüne Fluoreszenz des Anthrazens.

Abbildung 4-14 zeigt die UV/Vis-Spektren der drei Terpolymere. Deutlich ist zu sehen, dass in **AzoTP_B** die Extinktion des Farbstoffes mit der $\pi\pi^*$ -Extinktion von Azobenzen überlappt, so dass eine einzige breite Bande entsteht. Aufgrund der fehlenden spektralen Trennung ist daher keine Unterscheidung zwischen beiden Gruppen durch UV/Vis-Spektroskopie möglich. Die Extinktionen der Farbstoffe in **AzoTP_R** und **AzoTP_G** überlappen mit der $n\pi^*$ -Extinktion des Azobenzens. Diese ist jedoch im Vergleich zu der

ⁱⁱⁱ In **AzoTP_B** wurde unterhalb von 108°C und in **AzoTP_R** unterhalb von 102°C die Ausbildung kristalliner Bereiche beobachtet. Das thermische Verhalten der bestrahlten Filme lässt jedoch darauf schließen, dass diese Bereiche nach der photochemischen Behandlung zerstört wurden.

des Farbstoffes vernachlässigbar klein, so dass die Extinktionswerte um 450 nm zur Charakterisierung der Orientierung der Farbstoffe verwendet werden können.

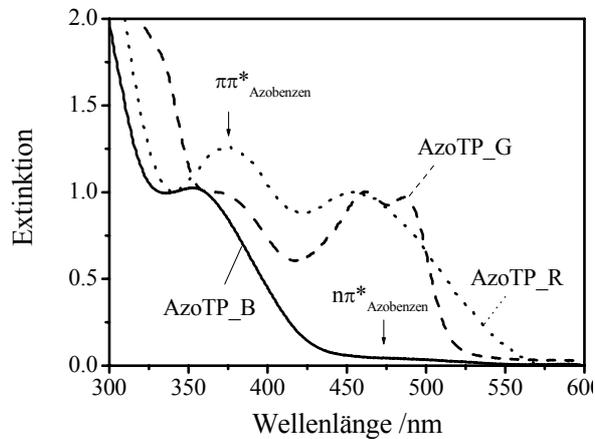


Abbildung 4-14: UV/Vis-Spektren der drei Terpolymere AzoTP_B, AzoTP_R und AzoTP_G.

Die Photoorientierung ist unter Verwendung von UV-Licht möglich. Da viele Farbstoffsysteme im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, ist die Photoorientierung im UV-Bereich unabdingbare Voraussetzung zur Photoorientierung farbstoffhaltiger Polymere.

4.2.3 Orientierung des Benzoxazol-Terpolymers AzoTP_B

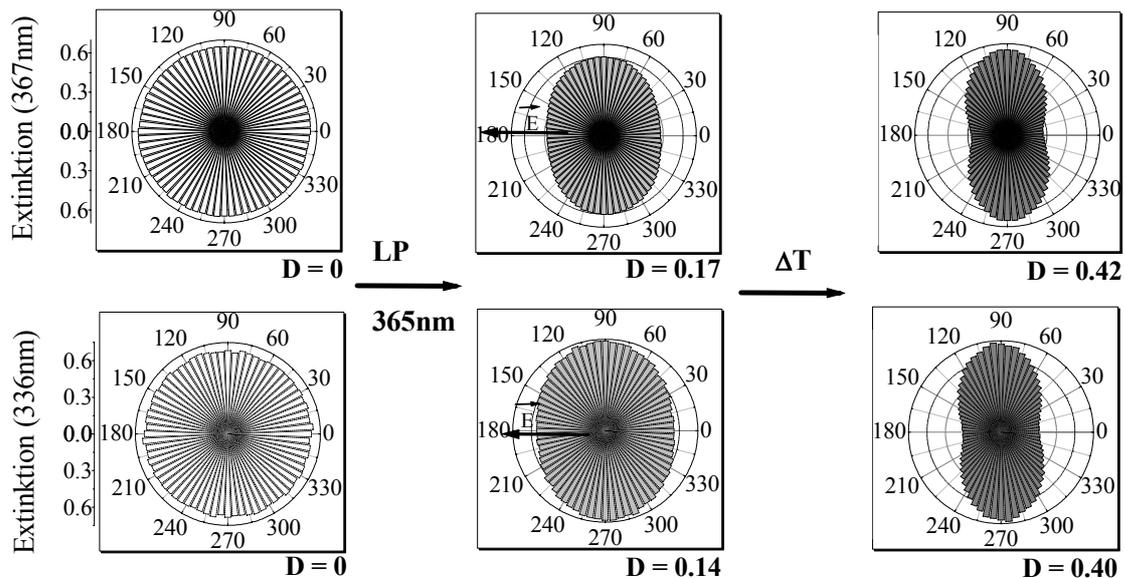


Abbildung 4-15: Winkelabhängige Extinktion eines AzoTP_B-Filmes bei 367 nm (oben) und 336 nm (unten) im Ausgangszustand (links) nach LP-Bestrahlung für 5 min mit 365 nm (Mitte) und thermischer Verstärkung für 3 Tage bei 90°C (rechts).

Wird ein **AzoTP_B**-Film linear-polarisiert bei 365 nm für 300 s (absorbierte Energie = 9,5 J/cm²) bestrahlt, so wird ein Dichroismus an den Wellenlängen 367 nm und 336 nm mit $D_{367} = 0,17$ bzw. $D_{336} = 0,14$ mit einer Ausrichtung der Einheiten senkrecht zur Ebene des eingestrahnten Lichtes induziert. Durch Tempern für 15 h bei 90°C wird die lichtinduzierte Ordnung um das 2,5- bzw. 3,3fache auf die Werte $D_{367} = 0,42$ bzw. $D_{336} = 0,40$ verstärkt (Abb. 4-15). Da die Wellenlängen von Azobenzen und Benzoxazol bei 367 nm und 336 nm zu derselben Bande gehören, kann nicht eindeutig festgestellt werden, welche der beiden Seitengruppen welchen Beitrag zur Orientierung liefert. Die Ähnlichkeit der Werte legt jedoch nahe, dass Benzoxazol kooperativ mit Azobenzen photochemisch orientiert und verstärkt wird.

Vereinfachend wird in der folgenden Beschreibung lediglich auf die winkelabhängige Extinktion bei 336 nm und die daraus resultierenden Werte des Dichroismus eingegangen.

In Abbildung 4-16 wird der Verlauf des durch Bulk-Orientierung induzierten Dichroismus bei 336 nm an **AzoTP_B**-Filmen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bzw. der bei 365 nm absorbierten Energie dargestellt. Dabei zeigte sich, wie bei **AzoCP**, mit Zunahme der Bestrahlungsdauer ein Anstieg des lichtinduzierten Dichroismus, der durch Tempern in der Mesophase auf ähnliche Werte von $D_{336} = 0,33 - 0,40$ verstärkt wird. Dabei muss bemerkt werden, dass eine weitgehende Unabhängigkeit der thermisch verstärkten Ordnung von der Bestrahlungsdosis bei dieser Art von Zwei-Stufen-Orientierung nur bei ausreichender Photostabilität gewährleistet ist.

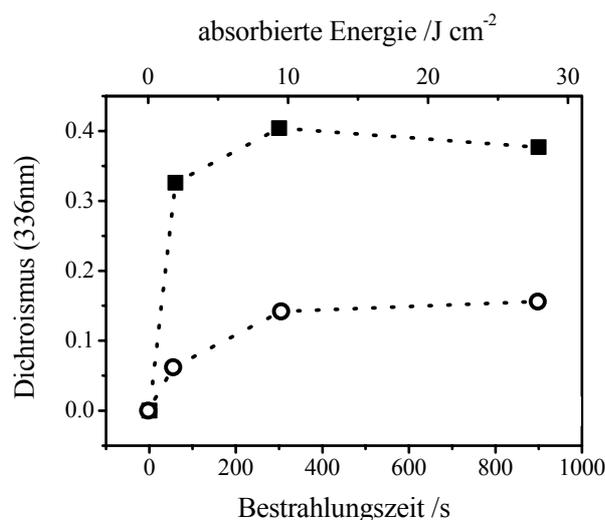


Abbildung 4-16: Dichroismus nach LP-Bestrahlung mit 365 nm (○) und nach thermischer Verstärkung (■) bei 90°C in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und absorbierten Energie.

Werden Filme aus **AzoTP_B** mit 365 nm LP-bestrahlt, lässt sich eine Abnahme der Extinktion bei 336 nm nach LP-Bestrahlung und thermischer Behandlung beobachten, während die Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor nahezu gleich bleibt und parallel zum E-Feld-Vektor absinkt (Abbildung 4-17a). Da die Absorptionen von Azobenzen und Benzoxazol in diesem Bereich stark überlappen, kann der Verlust der Extinktion des Benzoxazols nicht genau ermittelt werden. Durch Abschätzen der Extinktion^{iv} beider Verbindungen aus den Extinktionskoeffizienten bei 365 nm und der Veränderung der Extinktion des Azobenzens durch E/Z-Isomerisierung kann jedoch abgeleitet werden, dass der beobachtete Extinktionsverlust hauptsächlich von der E/Z-Isomerisierung des Azobenzens verursacht wird. Die Annahme wird durch die hohe Stabilität des Farbstoffes, welche durch Untersuchungen in PMMA festgestellt wurde, bestätigt. Ein starker Verlust an mittlerer in-plane Extinktion^v beim Erwärmen in der flüssigkristallinen Phase kann durch eine bevorzugte Aufrichtung der Chromophoren aus der Substratebene heraus erfolgen. Man spricht in diesem Fall von einer homöotropen oder out-of-plane Orientierung. Diese ist in der Regel mit einem vergleichsweise geringen Dichroismus verbunden. Tatsächlich ist der nach dem Tempern in der Mesophase erreichte Dichroismus von $D = 0,4$ nur etwa halb so hoch wie der vom Copolymer **AzoCP** unter gleichen Orientierungsbedingungen. Werden hingegen Filme aus **AzoTP_B** mit 488 nm LP-bestrahlt, verändert sich die mittlere in-plane Extinktion am Benzoxazol und Azobenzen kaum, während die Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor ansteigt und parallel zum E-Feld-Vektor absinkt (Abbildung 4-17b). Die unterschiedliche Extinktion parallel und senkrecht führt zu einer Induktion von Anisotropie mit einem Dichroismus von $D_{336} = 0,68$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie bei **AzoCP** unter vergleichbaren Orientierungsbedingungen. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass **AzoTP_B** unter LP-Vis-Bestrahlung bei 488 nm und thermischer Verstärkung wie bei **AzoCP** in der Substratebene orientiert, d.h. es erfolgt eine sogenannte in-plane Orientierung. Die Extinktion und die Anisotropie der Filme bleiben unter Änderung der Temperatur zwischen 85°C und 100°C bei der thermischen Behandlung der Filme gleich. Das bedeutet, dass innerhalb der flüssigkristallinen Phase die Wahl der Temperatur für die thermische Verstärkung eine untergeordnete Rolle spielt.

^{iv} Siehe dazu Tabelle A.1 und Berechnungen nach Gleichungen A-4 bis A-6 in Kapitel A.1.

^v Berechnung von A_{ip-av} nach Formel A-19; siehe Kapitel A.2.

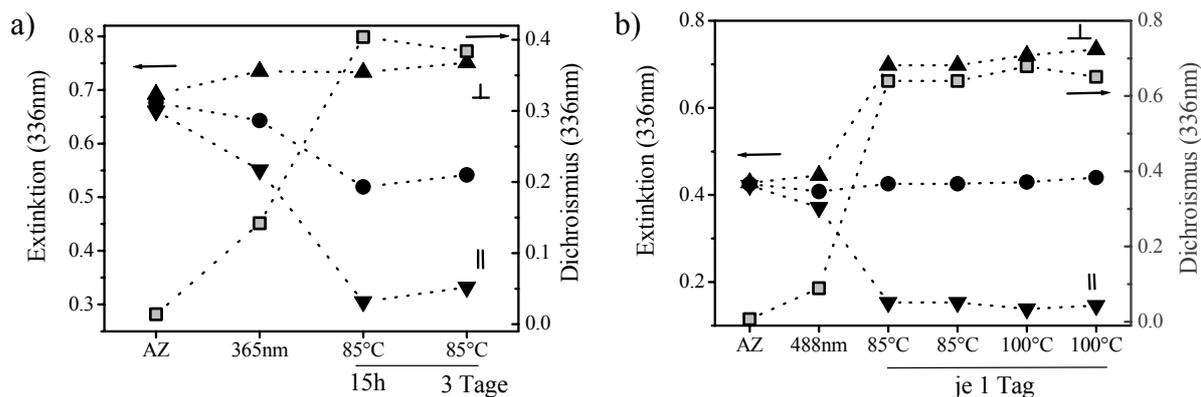


Abbildung 4-17: Verlauf der mittleren in-plane Extinktion (●), der Extinktion parallel (▼) und senkrecht (▲) zum E-Feld-Vektor und der induzierte Dichroismus (■) im Ausgangszustand (AZ) unter linear-polarisierter Bestrahlung bei 365 nm (a) und 488 nm (b) und bei thermischer Behandlung über mehrere Tage.

Der Extinktionsverlust an UV-bestrahlten Filmen kann durch eine out-of-plane Orientierung verursacht sein, welche möglicherweise bei einem hohen Z-Anteil des Azobenzens im Terpolymer **AzoTP_B** bevorzugt ausgebildet wird. Zu bemerken ist, dass T_g in **AzoTP_B** bei nur 39°C liegt, die Bestrahlung bei Raumtemperatur (RT) also nur knapp unterhalb der mesogenen Phase erfolgt und aufgrund dessen wie bei der UV-Bestrahlung von **AzoCP** bei erhöhter Temperatur (Kapitel 4.1) eine homöotrope Orientierung erfolgen kann. Das Ergebnis steht damit im Einklang mit den Untersuchungen an **AzoCP**.

4.2.4 Orientierung des Stilben-Terpolymers **AzoTP_R**

Aufgrund der Absorption des Stilbenfarbstoffes bei 452 nm kann das Polymer **AzoTP_R** ausschließlich durch LP-Bestrahlung im $\pi\pi^*$ -Übergang des Azobenzens bei 365 nm orientiert werden. Wie in **AzoTP_B** wird durch LP-Bestrahlung bei 365 nm für 300 s (absorbierte Energie = 9,1 J/cm²) eine Anisotropie erzeugt. Aufgrund der spektralen Trennung zwischen Farbstoff und Azobenzene ist es möglich, an den Wellenlängen 367 nm und 452 nm die Zwei-Stufen-Orientierung der beiden Seitengruppen separat zu verfolgen. So wurde nach der LP-Bestrahlung ein Dichroismus mit einer maximalen Extinktion senkrecht zur Ebene des eingestrahlt Lichtes von $D_{367} = 0,23$ am Azobenzene und $D_{462} = 0,18$ am Stilben erreicht. Durch anschließendes Tempern der Filme auf 90°C für eine Dauer von 15 h wird die lichtinduzierte Ordnung auf die Werte $D_{367} = 0,57$ bzw. $D_{462} = 0,59$ verstärkt. Das entspricht einem Verstärkungsfaktor von 2,5 am Azobenzene und 3,3 am Stilben (Abb. 4-18).

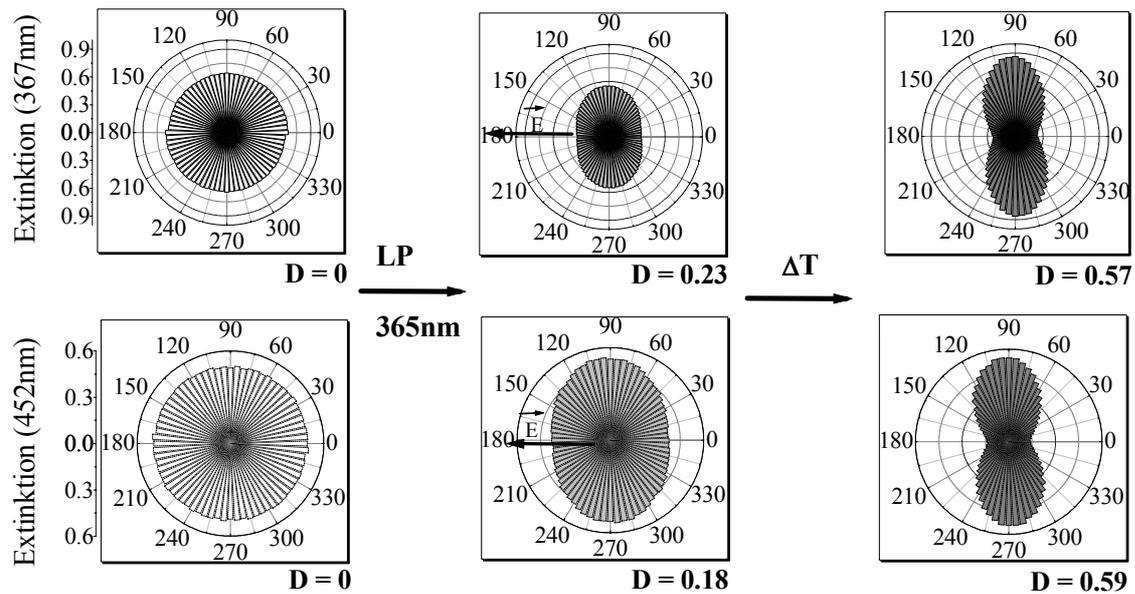


Abbildung 4-18: Winkelabhängige Extinktion von AzoTP_R-Film bei 367 nm (oben), 452 nm (unten) im Ausgangszustand (links) nach LP-Bestrahlung für 5 min mit 365 nm (Mitte) und thermischer Verstärkung für 3 Tage bei 90°C (rechts).

In Abbildung 4-19 wird der Verlauf des durch Bulk-Orientierung induzierten Dichroismus bei 452 nm an AzoTP_R-Filmen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit zwischen 60 s und 900 s bzw. der bei 365 nm absorbierten Energie zwischen 1,9 und 31,4 J/cm² dargestellt. Wie bei AzoCP und AzoTP_B ist der Dichroismus nach der Zwei-Stufen-Orientierung weitgehend unabhängig von der Bestrahlungsdosis. Das ist insofern erstaunlich, da im Gegensatz zu AzoCP und AzoTP_B ein deutlicher Abbau der in-plane Extinktion^{vi} von bis zu 29% (absorbierte Energie = 31,4 J/cm²) bei 452 nm zu sehen ist, was auf eine Photoreaktion am Stilben hinweist. Tatsächlich ist der Photoabbau in AzoTP_R bei LP-Bestrahlung mit 365 nm in Abhängigkeit von der absorbierten Energie exakt der gleiche wie bei einer Bestrahlung des monomeren Stilbens R in PMMA mit unpolarisiertem Licht von 436 nm. Da der Extinktionskoeffizient des Azobenzens gegenüber dem des Stilbens in AzoTP_R bei der Bestrahlungswellenlänge von 365 nm etwa 5mal so groß ist, ist es möglich, dass die Anregung des Farbstoffes indirekt durch Energieübertragung über Azobenzen erfolgt.

^{vi} Es wurde die Zunahme der Absorption am $n\pi^*$ -Übergang des Azobenzens unter Bestrahlung berücksichtigt (Kapitel A.1).

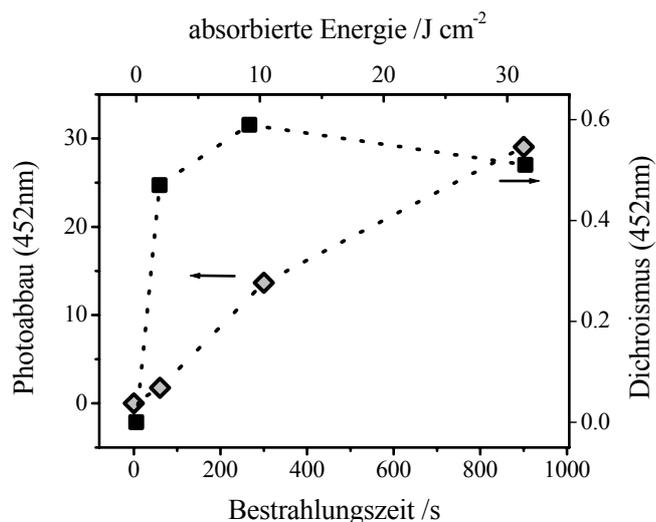


Abbildung 4-19: Dichroismus in AzoTP_R-Filmen nach LP-Bestrahlung mit 365 nm und thermischer Verstärkung bei 90°C (■) und Photoabbau bei 452 nm (◆) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bzw. der absorbierten Energie.

Üblicherweise führt eine Energieübertragung zu einer Depolarisation des Lichtes und damit zu einem Verlust an Ordnung. Andererseits ist aber bekannt, dass optische Anisotropie auch durch Energieübertragung erzeugt werden kann. Im durchgeführten Experiment wurde festgestellt, dass trotz des beachtlichen Extinktionsverlustes der photochemisch erzeugte und thermisch verstärkte Dichroismus weder durch die möglicherweise stattfindende Energieübertragung noch durch die Photoprodukte des Stilbens gestört wird; mehr noch, es ist nicht auszuschließen, dass die Photoprodukte des Stilbens die Orientierung des polymeren Systems unterstützen. Eine ausführliche Beschreibung des Orientierungsverhaltens des Stilbens erfolgt in Kapitel 6.1.

Werden Filme aus AzoTP_R mit 365 nm LP-bestrahlt, lässt sich ein Verlust der in-plane Extinktion bei 452 nm nach Bestrahlung und dem Erhitzen beobachten, während die Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor nahezu gleich bleibt und parallel zum E-Feld-Vektor absinkt (Abbildung 4-20). Während der Extinktionsverlust unter Bestrahlung als Photoabbau interpretiert wurde, kann ein Verlust an mittlerer in-plane Extinktion bei thermischer Behandlung in diesem Fall lediglich auf 3D-Orientierungseffekte zurückgeführt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei mit 365 nm LP-bestrahlten Filmen von AzoTP_B beobachtet und als out-of-plane Orientierung gewertet. Im Gegensatz zu diesen ist die Ordnung zwar in AzoTP_R mit $D = 0,59$ deutlich höher, jedoch geringer als bei AzoCP. Es wird daher in Analogie zu AzoTP_B ebenfalls eine homöotropen Orientierungstendenz vermutet. Aufgrund der geringen Glasübergangstemperatur

von $T_g = 38^\circ\text{C}$ ist die out-of-plane Orientierung gleichermaßen wahrscheinlich wie in den UV-bestrahlten **AzoTP_B**-Filmen.

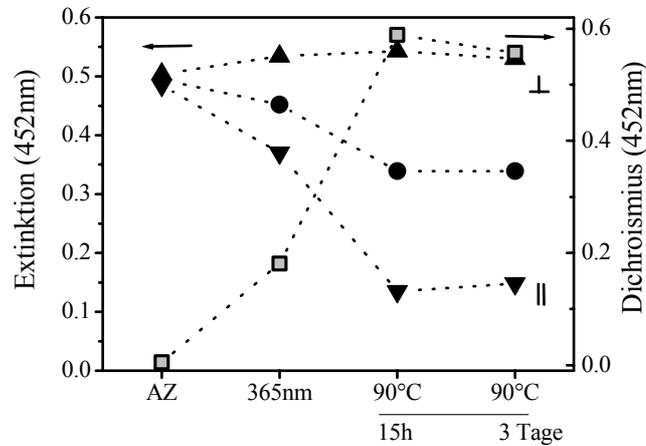


Abbildung 4-20. Verlauf der mittleren in-plane Extinktion (●), der Extinktion parallel (▼) und senkrecht (▲) zum E-Feld-Vektor und der induzierten Dichroismus (■) im Ausgangszustand (AZ) unter linear-polarisierter Bestrahlung bei 365 nm und bei thermischer Behandlung über mehrere Tage.

Es wurde zusätzlich eine starke Abhängigkeit der Orientierung von der Schichtdicke beobachtet. So ist in dicken **AzoTP_R**-Filmen eine deutliche homöotrope Orientierungstendenz vorhanden, während in dünnen Filmen eine bevorzugte in-plane Orientierung erreicht wird, obwohl die Filme bei gleicher Wellenlänge und mit vergleichbaren Energiedosen bestrahlt wurden. Die absorbierte Energie lag dabei zwischen $6,9$ und $12,4 \text{ J/cm}^2$. Die Darstellung der x-, y- und z-Extinktion bei 367 nm in Abbildung 4-21 verdeutlicht das Phänomen. Dabei ergibt sich der x-Wert aus der Extinktion senkrecht und der y-Wert aus der Extinktion parallel zum E-Feld-Vektor. Der z-Wert wurde aus beiden Werten und der Ausgangsextinktion unter der Annahme berechnet, dass die Ausgangsverteilung der Extinktion isotrop ist, vor und nach der Zwei-Stufen-Orientierung der gleiche Anteil an E- und Z-Azobenzelen Isomer vorliegt und dass die Summe der x-, y- und z-Extinktionen nach der Orientierung konstant bleibt. Der sich aus den Extinktionen der drei Raumrichtungen aufspannende Winkel zur Substratebene wurde berechnet^{vii}. Es zeigte sich, dass der sich aus der x-, y- und z-Extinktion ergebende Raumvektor in einem Film von 146 nm Dicke 33° zur Substratebene liegt, während der Extinktionsvektor in Filmen mit einer Dicke von 450 nm einen Winkel von 36° und von 771 nm von 44° zur Substratebene einnimmt.

^{vii} Berechnungen dazu siehe Gleichungen A-7 bis A-10 und Tabellen A-2 und A-3 (Kapitel A.1).

Damit wird eindeutig die Dickenabhängigkeit der Orientierung im dreidimensionalen Raum deutlich. Vor allem bei dickeren Filmen oberhalb $d = 700$ nm ist mit einer verstärkten out-of-plane Orientierung zu rechnen.⁹³

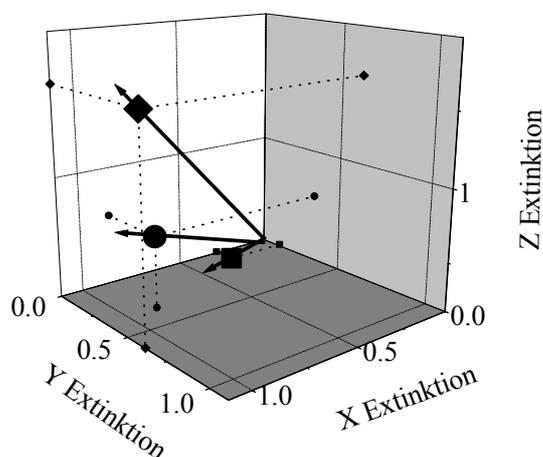


Abbildung 4-21: Vektoren der x, y und z- Extinktion des $\pi\pi^*$ -Übergangs nach photochemischer und thermischer Orientierung von AzoTP_R-Filmen verschiedener Dicken $d = 146$ nm (■), $d = 450$ nm (●) und $d = 771$ nm (◆).

Im Rahmen der Untersuchungen konnte nicht geklärt werden, ob es sich dabei um eine homogene Orientierung oder einen Gradienten im Film handelt. Genauso wenig ist die Ursache des Phänomens bekannt. So ist es denkbar, dass sich der Film an der Luft-Polymer-Grenzfläche anders orientiert als im Volumen oder eine Abschwächung des Lichtstrahles im Material eine inhomogene Photoorientierung bewirkt, welche thermisch nicht gleichmäßig verstärkt werden kann. Eine Klärung bedarf daher weitergehender Untersuchungen.

4.2.5 Orientierung des Anthrazen-Terpolymers AzoTP_G

Abbildung 4-22 zeigt die Photoorientierung und die thermische Verstärkung eines AzoTP_G-Filmes. Wie bei AzoTP_R kann die Photoorientierung der Azobenzeneinheiten aufgrund der Absorptionsverhältnisse nur durch UV-Licht erfolgen. Nach 60 s LP-Bestrahlung mit 365 nm (absorbierte Energie = 2 J/cm^2) wurde am $\pi\pi^*$ -Übergang des Azobenzens bei 367 nm ein Dichroismus von $D_{367} = 0,09$ mit einer maximalen Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor induziert, während am Anthrazen ein Dichroismus von $D_{462} = 0,02$ gemessen wurde. Es ist nachvollziehbar, dass die kooperative Photoorientierung der langen Anthrazen-Einheit im Glaszustand des Polymerfilms weniger

effizient ist, als die des kürzeren Azobenzen. Trotzdem lässt sich die Ordnung durch thermische Behandlung des Filmes in der flüssigkristallinen Phase bei 90°C für 15 Stunden auf $D_{462} = 0,67$ bzw. $D_{365} = 0.55$ verstärken. Deutlich zu sehen ist dabei, dass der Film in der LC-Phase über alle Absorptionsmaxima kooperativ orientiert wird. Der Verstärkungsfaktor beträgt dabei für die Anthrazen-Seitengruppe 33,5.

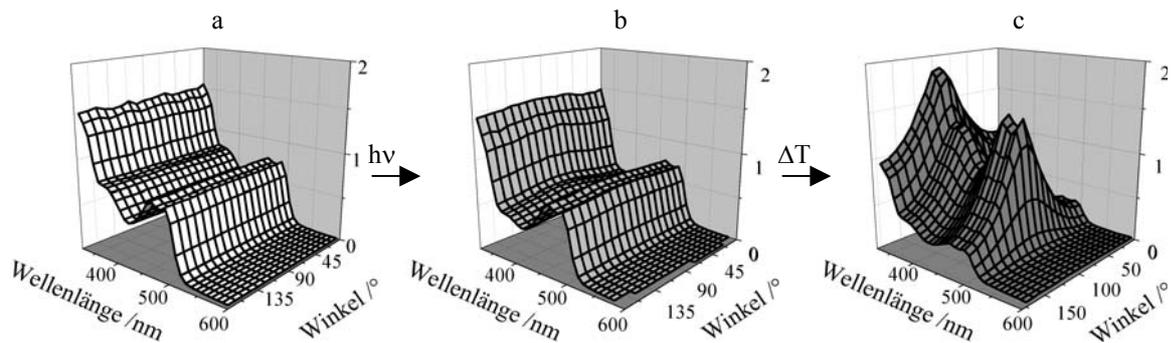


Abbildung 4-22: Winkelabhängige UV/Vis-Spektren von AzoTP_G a) unbestrahlter Film b) nach LP-Bestrahlung bei 365 nm c) nach thermischer Behandlung für 3 Tage bei 90°C.

Es ist nicht geklärt, ob eine in 9, 10 Position mögliche winkelselektive Photooxidation oder Photocycloaddition den Orientierungseffekt bei geringen Bestrahlungsdosen unterstützt, da, wie im Kapitel 6 beschrieben werden wird, auch andere winkelabhängige Photoreaktionen Orientierungseffekte senkrecht zum E-Feld-Vektor bewirken können.

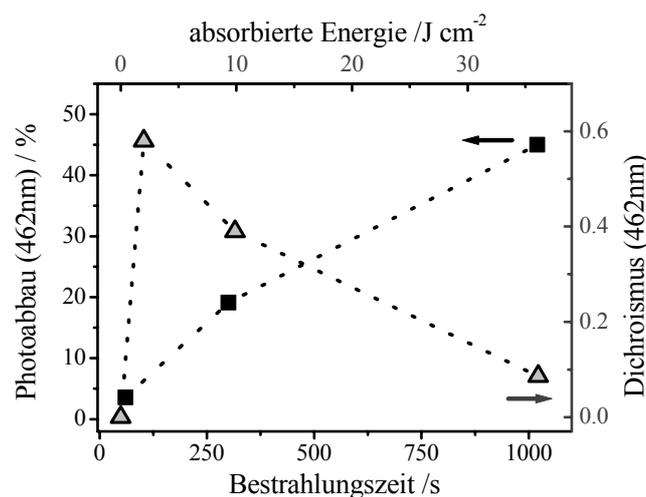


Abbildung 4-23: Dichroismus in AzoTP_G-Filmen nach LP-Bestrahlung mit 365 nm und thermischer Verstärkung bei 90°C (▲) und Photoabbau bei 462 nm (■) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und absorbierten Energie.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Polymeren **AzoCP**, **AzoTP_B** und **AzoTP_R** wirkt sich eine Bestrahlung mit hoher Dosis in **AzoTP_G**-Filmen ungünstig auf den Orientierungseffekt aus, da möglicherweise die Photoprodukte des wenig photostabilen Anthrazens die flüssigkristalline Ordnung stören. Wie in Abbildung 4-23 zu sehen ist, beträgt der Photoabbau 49%^{viii} bei einer absorbierten Energie von 36 J/cm². Der Dichroismus nach der LP-Bestrahlung und thermischen Behandlung ist bei dieser vergleichsweise hohen Bestrahlungsdosis nahezu Null, während eine kurze Bestrahlungszeit von nur wenigen Sekunden eine effiziente Orientierung erlaubt.

Der Extinktions-Verlauf am Anthrazen bei 462 nm und der Dichroismus nach 60 s LP-Bestrahlung und thermischer Verstärkung ist in Abbildung 4-24 dargestellt. Die Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor erfährt durch die LP-Bestrahlung und noch deutlicher durch Tempern einen Zuwachs, während die Extinktion parallel zum E-Feld-Vektor deutlich abnimmt, wobei eine Anisotropie im Film erzeugt wird. Die mittlere in-plane Extinktion nimmt dabei etwas zu. Dieses Verhalten legt nahe, dass eine Orientierung in der Substratebene stattfindet.

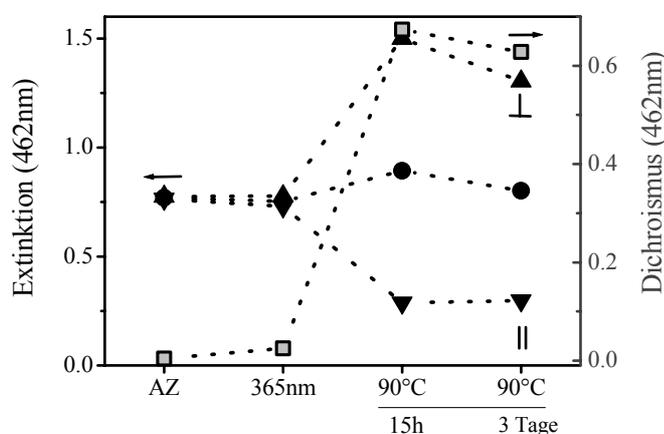


Abbildung 4-24: Verlauf der mittleren in-plane Extinktion (●), der Extinktion parallel (▼) und senkrecht (▲) zum E-Feld-Vektor und der induzierte Dichroismus (■) im Ausgangszustand (AZ) unter 60 s linear-polarisierter Bestrahlung bei 365 nm und bei thermischer Behandlung über mehrere Tage.

Es konnte gezeigt werden, dass es durch einen Zwei-Stufen-Prozess unter Wahl geeigneter Bestrahlungsbedingungen möglich ist, kovalent angebundene Farbstoffe in Terpolymeren mit hoher Effizienz zu orientieren. Diese Systeme dienen damit als

^{viii} Es wurde die Zunahme der Absorption am $n\pi^*$ -Übergang des Azobenzen unter Bestrahlung berücksichtigt (Kapitel A.1).

Modellsubstanzen, um eine kooperative Orientierung einer dritten Seitengruppe spektroskopisch zu verfolgen.

Derartige Systeme könnten unter der Voraussetzung, dass die Fluoreszenz der Farbstoffe effizient gelöscht wird, Verwendung als anisotrope Absorber finden.

4.3 Fluoreszenzlöschung

Die verwendeten monomeren Farbstoffe sind zugleich Fluorophore, wobei das Benzoxazolderivat **B** blau bei einem Emissionsmaximum von 441 nm, das Anthrazen-derivat **G** grün bei 491 nm und 515 nm und das Stilbenderivat **R** rot bei 600 nm fluoresziert¹. In Abbildung 4-25 sind die Emissionsspektren der Monomere in PMMA und der Terpolymere in THF unter Anregung bei 335 nm (**B**), 450 nm (**G**) und 436 nm (**R**) dargestellt. Im Gegensatz zu den monomeren Verbindungen in PMMA zeigen die Terpolymere in Lösung eine um 95–99 % verringerte Emissionsintensität. Um die Emission der Terpolymere in Lösung vergleichbar darzustellen, wurden die Emissionsspektren der Terpolymere in Abbildung 4-25 mit dem Faktor 5 multipliziert. Die Terpolymer-Filme weisen unter den Versuchsbedingungen keine messbare Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenz wird also vor allem in Filmen höchst effizient gelöscht.

Durch Testreihen, bei denen unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Monomere aus den Terpolymeren, die Farbstoffe (**R**, **G**, **B**), Benzanilid (**BA**) und Azobenzen (**Azo**) in Lösung untersucht wurden, konnte festgestellt werden, dass die Fluoreszenzlöschung ausschließlich in Gegenwart von Azobenzen erfolgt. Azobenzen wirkt also in den Terpolymeren als Fluoreszenzlöcher.

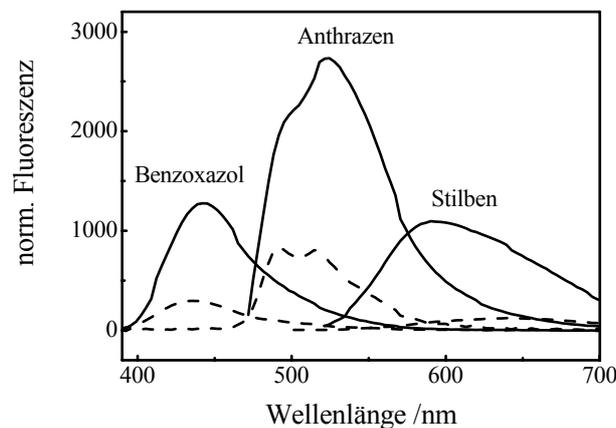


Abbildung 4-25: Fluoreszenz der monomeren Fluorophore in PMMA (—) und der entsprechenden Polymere in THF(---). Die Werte sind auf einen Absorptionswert von 0,9 bei der Anregungswellenlänge normiert. Die Intensität der Emission der Terpolymere wurde mit dem Faktor 5 multipliziert.

¹ Die Fluoreszenz wurde in THF gemessen. In PMMA und in Polymerfilmen ist die Fluoreszenz bathochrom verschoben.

Die beobachtete Fluoreszenzlöschung ist in der Tat bemerkenswert, da, wie in Abbildung 4-26 zu sehen ist, keine signifikante Emission der Fluoreszenzfarbstoffe in die Absorptionsbande des Azobenzens stattfindet. Üblicherweise findet eine Energieübertragung statt, wenn die Fluoreszenzbande eines Donors die Absorptionsbande eines Akzeptors deutlich überlappt.ⁱⁱ Formal könnte man die Übertragung von einem angeregten Donormolekül (Farbstoff F) auf ein angeregtes Akzeptormolekül (Azo) wie folgt beschreiben:

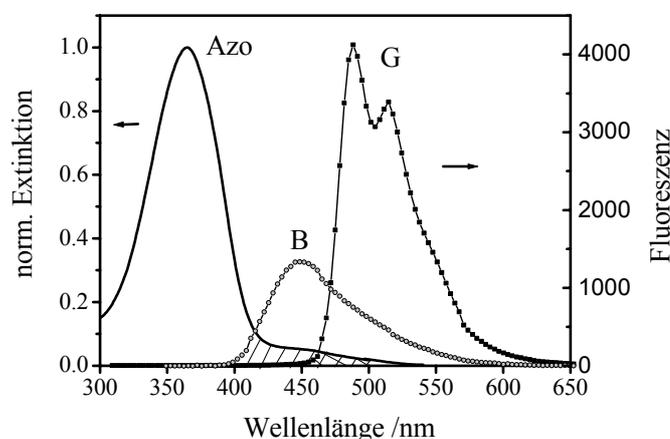
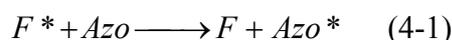


Abbildung 4-26: Extinktion von Azobenzenmonomer (—) und Emission (gewinkelte Messanordnung) von Benzoxazolderivat B (-●-) und Anthrazenderivat G (-■-) in THF. Die schraffierten Bereiche verdeutlichen die Überlappung der Emission des Donors mit der Extinktion von Azobenzen.

Im Falle von **AzoTP_G** ist lediglich eine schwache Überlappung der grünen Fluoreszenz mit der bathochromen Flanke des $n\pi^*$ -Überganges des Azobenzen vorhanden. **AzoTP_R** emittiert in keinen der Azobenzenübergänge. Ein Energie-Transfer ist damit in beiden Polymeren wenig wahrscheinlich. Einschränkend zu bemerken ist aber, dass Azobenzen auch bei einer Bestrahlung mit 633 nmⁱⁱⁱ noch eine Photochemie zeigt,⁹⁶ so dass theoretisch auch bei roter Fluoreszenz eine Übertragung in die $n\pi^*$ -Bande des Azobenzen denkbar wäre. Eindeutiger gestaltet sich die Situation des Benzoxazols in **AzoTP_B**. Hier überlappt die blaue Fluoreszenz teilweise mit dem $\pi\pi^*$ -Übergang und komplett mit dem $n\pi^*$ -Übergang des Azobenzen. Für **AzoTP_B** ist daher eine

ⁱⁱ Die Bedingung gilt sowohl für Dexter- als auch für Förster-Transfer.

ⁱⁱⁱ Bei dieser Wellenlänge ist der Absorptionsquerschnitt sehr klein.

Fluoreszenzlöschung durch Energie-Transfer denkbar. Möglich ist die strahlungslose Energieübertragung über einen Dipol-Oszillator nach Förster,⁹⁷ die im Gegensatz zum Dexter-Transfer über weite Distanzen bis zu 100 Å erfolgt und von der spektralen Überlappung zwischen der Fluoreszenz des Donors und der Absorption des Akzeptors abhängig ist.

In Abbildung 4-27 ist die Effizienz der Fluoreszenzlöschung I_0/I in Abhängigkeit von der Azobenzolkonzentration nach Stern-Volmer dargestellt. I_0 ist dabei die Intensität der Fluoreszenz ohne Azobenzol und I die Fluoreszenzintensität in Gegenwart von Azobenzol. Ist der Wert größer als 1, findet eine Löschung statt. Wie erwartet, beobachtet man eine kontinuierlich zunehmende Effizienz der Fluoreszenzlöschung mit zunehmender Azobenzolkonzentration. Bei Extrapolation von I_0/I auf 2, ergibt sich die Konzentration von Azobenzol bei der 50% der Fluoreszenz gelöscht sind. Aus diesem Wert und unter Verwendung der Gleichung 4-2 kann der mittlere Abstand R_0 unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Quenchers **Azo** und Benzoxazol **B** bei vernachlässigbaren zusätzlichen Wechselwirkungen bestimmt werden.

$$R_0 = \frac{7.35}{\sqrt[3]{[\text{Azobenzol}]_{I/I_0=2}}} \quad (4-2)$$

Der berechnete mittlere Abstand zwischen Fluorophor und Quencher beträgt $R_0 = 82 \pm 5$ Å. Solch eine weitreichende Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor ist charakteristisch für einen Förster-Transfer.

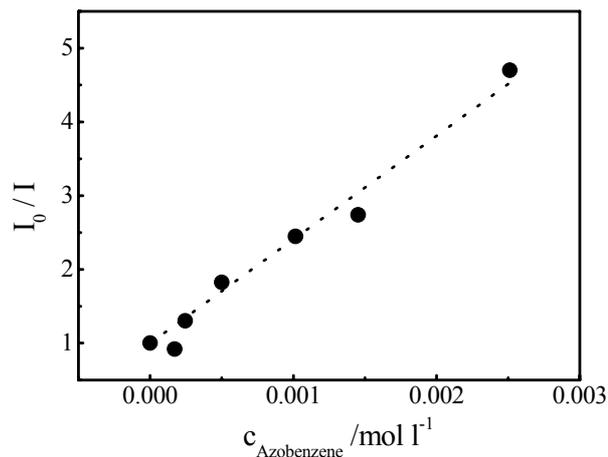


Abbildung 4-27: Stern-Volmer Plot der Fluoreszenzlöschung des Benzoxazolmonomers B in THF in Abhängigkeit von der Azobenzen-Konzentration.

Da eine Löschung durch den Förster-Transfer für die Polymere **AzoTP_G** und **AzoTP_R** wenig wahrscheinlich ist, wurde die Möglichkeit einer oxidativen oder reduktiven Elektronenübertragung mit der temporären Bildung von ionischen Radikalen in Betracht gezogen.⁹⁸ Diese Art von strahlungsloser Energieübertragung tritt bei einer Kollision der Elektronenwolken beider Partner auf und verlangt deshalb Kontaktabstände zwischen Donor und Akzeptor. Bei starker Polarisierung der Moleküle im Grundzustand ist zusätzlich Fremdlöschung durch die Bildung eines metastabilen Komplexes, auch als Exciplex bezeichnet, mit bathochrom verschobener Fluoreszenz möglich.⁹⁹ Aus Cyclovoltammetrie-Messungen^{iv} konnten die Oxidations- und Reduktionspotentiale der monomeren Verbindungen ermittelt werden. Die Möglichkeit eines oxidativen Elektronentransfers¹⁰⁰ kann damit durch Gleichung 4-3 errechnet werden:

$$\Delta G_{ox} \approx \left[E^0(F / F^+) - E^0(Azo / Azo^-) \right] - E_{00}A^* \quad (4-3)$$

ΔG_{ox} ist die Energie des Quenchingprozesses in V, E^0 die Standardpotentiale, F das jeweilige Fluorophor (**B**, **R**, **G**) und Azo das Azobenzen als Quencher. $E_{00}A^*$ ist die Energie des angeregten Zustands, bestimmt aus der Emissionskante in eV. Ein reduktiver Elektronenübergang berechnet sich analog aus $E^0(Azo^+/Azo)$ und $E^0(F/F^-)$.

^{iv} Die Messungen wurden von Ana Viñuales, Universität Zaragoza, durchgeführt.

Tabelle 4-2: Oxidations- und Reduktionspotentiale, Energie des angeregten Zustandes und Energie des Elektronentransfers der monomeren Verbindungen.

	E_{ox} / V^a	E_{red} / V^b	E_{00} / eV	ΔG_{ox}
Azo	+ 1,86	-1,13, -1,60 ^a		
B	c	-1,57	3,27	-
G	+ 1,20, + 1,50	-1,32	2,62	-0,29
R	+ 0,83	-1,20	2,30	-0,34

^a) Bestimmt aus dem Peakpotential des Cyclovoltamogramms. Das Halbstufenpotential konnte nicht ermittelt werden, da der Prozess irreversibel war.

^b) Bestimmt aus dem Halbstufenpotential des Cyclovoltamogramms.

^c) Ohne Oxidationsprozess bis 2V.

Aus den Berechnungen kann geschlossen werden, dass sowohl für den Farbstoff **G**, als auch für den Farbstoff **R** ein oxidativer Elektronenübergang wahrscheinlich ist, während für **B** weder eine oxidative noch eine reduktive Elektronenübertragung in Frage kommt (Tabelle 4-2), wohingegen die hohe Reichweite der Fluoreszenzlöschung für einen Förster-Transfer spricht.

Experimente zeigten, dass in Blends aus **AzoCP** und **G** ein ebenso effizienter Löschprozess wie in **AzoTP_G** stattfindet, wohingegen Polymerblends aus PMMA, **AzoCP** und **G** fluoreszieren. Die Beimischung von PMMA zu **AzoCP** und **G** kann bei ausreichender Homogenität des Blends zu einer Vergrößerung der intermolekularen Abstände führen. Für die Elektronenübertragung werden aber im Gegensatz zum Energie-Transfer Kontaktdistanzen benötigt. Bei direkter Nachbarschaft zwischen Fluorophor und Azobenzen, wie z. B. in Terpolymerfilmen, Polymerblends aus Azobenzenpolymer und Fluorophor und in Terpolymerlösungen, findet deshalb eine bevorzugte Löschung statt, während beim Vergrößern der intermolekularen Abstände eine Zunahme der Fluoreszenz beobachtet wird.

Es wurde festgestellt, dass die Fluoreszenz in allen drei Terpolymerfilmen effizient gelöscht wird. Die Messergebnisse legen nahe, dass im Falle von **AzoTP_B** hauptsächlich ein Förster-Transfer stattfindet, während in **AzoTP_G** und **AzoTP_R** ein oxidativer Elektronenübergang vom Fluorophor auf Azobenzen erfolgt.

4.4 Ausblick und praktische Verwendung

Es konnte gezeigt werden, dass es durch einen Zwei-Stufen-Prozess unter Wahl geeigneter Bestrahlungsbedingungen möglich ist, lichtsensitive und flüssigkristalline Copolymere sowie kovalent angebundene Farbstoffe in Terpolymeren mit hoher Effizienz zu orientieren. Dabei wurden Werte des Dichroismus von bis zu $D = 0,74$ mit einer maximalen Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor erzielt. Es konnte gezeigt werden, dass die Bulk-Orientierung bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen möglich, und die maximal erreichbare Ordnung von der Bestrahlungsdosis weitgehend unabhängig ist. Dadurch wird es möglich, mit geringem Energieaufwand multi-funktionale Polymere zu orientieren, wobei dieser Vorteil dafür genutzt werden kann, auch photochemisch wenig stabile Farbstoffe zu orientieren. Gezeigt werden konnte, dass die Photoorientierung der Azobenzeneinheiten und die thermische Verstärkung jeweils kooperativ auf alle Seitengruppen erfolgt. Es wurde festgestellt, dass die Fluoreszenz der Farbstoffverbindungen in den Terpolymeren effizient gelöscht wird. Nachgewiesen wurde, dass im Falle von **AzoTP_B** hauptsächlich ein Förster-Transfer stattfindet, während in **AzoTP_G** und **AzoTP_R** ein oxidativer Elektronenübergang vom Fluorophor auf Azobenzen erfolgt.

Die Löschung der Fluoreszenz durch Azobenzen in den Polymerfilmen kann ausgenutzt werden, um **anisotrope Absorber**, wie z. B. **Polarisatoren**, herzustellen. Zwingende Voraussetzungen für eine Anwendung derartiger Systeme in Displays sind eine hohe Anisotropie, eine hohe Stabilität der Farbstoffe und eine Absorption der Farbstoffe über den gesamten sichtbaren Bereich. Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssten weiterführende Arbeiten und eine Strukturoptimierung der Polymere durchgeführt werden.

Ein Problem stellt die homöotrope Orientierungstendenz insbesondere dicker Filme bei der Bulk-Orientierung mit UV-Licht dar. Diese stehen im Zusammenhang mit der Bestrahlungstemperatur und der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Polymers. Eine in-plane Orientierung UV-bestrahlter Filme aus LC-Polymeren kann nur bei genügend hoher Differenz zwischen beiden Temperaturen erfolgen.

In einigen optischen Filmen sind homöotrope Orientierungstendenzen jedoch erwünscht. Die Untersuchungen weisen einen Weg, wie im selben Film **in-plane** und **out-of-plane** Orientierungen realisiert werden können. Derartige Systeme könnten als Orientierungsschichten in neueren LCDs verwendet werden.

5. Anisotropie durch winkelabhängige

Photocycloaddition

In Polymerfilmen mit zimtsäureesterhaltigen und flüssigkristallinen Gruppen soll mittels linear-polarisierter Bestrahlung und thermischer Nachbehandlung optische Anisotropie erzeugt werden. Dabei sollen an einem Copolymer die Orientierungsbedingungen mit dem Ziel getestet werden, eine hohe in-plane Anisotropie zu erreichen. Anschließend sollen die gewonnenen Erfahrungen für die Orientierung von multi-funktionalen Polymeren, welche zusätzlich einen Fluoreszenzfarbstoff enthalten, genutzt werden.

5.1 Bulk-Orientierung flüssigkristalliner Zimtsäureestercopolymere

5.1.1 Polymere

Zahlreiche Arbeiten zeigen, dass im Gegensatz zu Azobenzopolymeren in Polymeren mit Zimtsäureestergruppen nur eine geringe optische Anisotropie erreicht werden kann.⁴⁷ Dieses Verhalten ist mit der spezifischen winkelabhängigen Photoreaktion der Zimtsäureestereinheiten verbunden, bei welcher durch Photocycloaddition und E/Z-Isomerisierung partiell ein winkelselektiver Abbau der Chromophoren bewirkt wird, ohne dass eine Photoorientierung stattfindet. Die Photoprodukte sind nicht anisometrisch und können bei der Bulk-Orientierung die flüssigkristallinen Eigenschaften des Polymers einschränken. Zur Realisierung der Aufgabenstellung sind deshalb spezielle Seitengruppenpolymere notwendig, die im Unterschied zu Azobenzopolymeren neben der isolierten mesogenen Gruppe eine zusätzliche an die lichtsensitive Gruppe angebundene mesogene Gruppe aufweisen (Abb. 5-1).

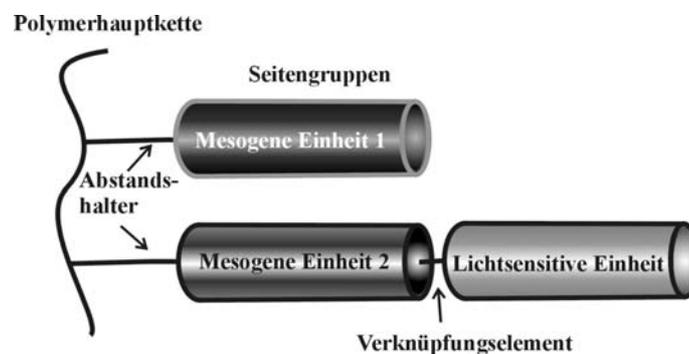
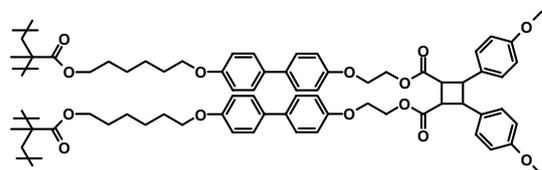


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung eines für die Bulk-Orientierung funktionalisierten Seitengruppenpolymers mit photovernetzbarer lichtsensitiver Gruppe.

Filme, die Zimtsäureestereinheiten enthalten, bilden unter UV-Bestrahlung aufgrund der direkten Nachbarschaft der Doppelbindungen vorrangig [2+2]-Cycloaddukte.⁴³ Beim Betrachten der Cycloaddukte (Abb. 5-2) wird der Vorteil der Anbindung der lichtsensitiven Einheit über ein Verknüpfungselement an die mesogenen Einheit 2 deutlich. Das Kopf-Schwanz-Cycloaddukt dieser Gruppe ist ein stark anisometrisches Photoprodukt, welches eine lange Achse aufweist. Wird dieses winkelselektiv gebildet, können sich an dieser weitere mesogene Gruppen ausrichten. Der Ausgangszimtsäureester, das winkelselektiv gebildete Kopf-Kopf-Cycloaddukt und das Z-Isomer üben keine orientierende Wirkung auf flüssigkristalline Einheiten aus.^{57,87}

a) Kopf-Kopf-Cycloaddukt



b) Kopf-Schwanz-Cycloaddukt

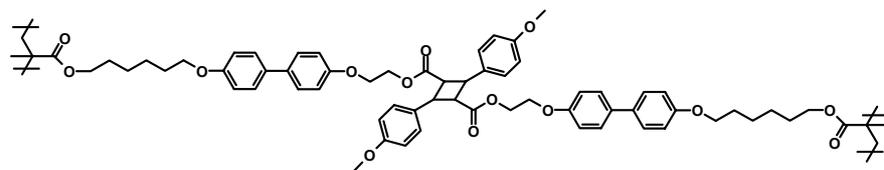


Abbildung 5-2: Kopf-Kopf und Kopf-Schwanz-Photocycloaddukt eines Zimtsäureesterpolymers mit angebundener mesogener Biphenylgruppe.

Um die orientierende Wirkung der Photoprodukte zu untersuchen, wurde als Modellverbindung (Abb. 5-3) **ZimCP** synthetisiert.ⁱ Die Verbindung ist ein Polymethacrylat, welches zu 20% aus einer photosensitiven 4-Methoxymethacrylateinheit besteht, die an eine mesogene 4-Ethoxy-4'-hexoxybiphenyl-Gruppe angebunden ist. Als isolierte mesogene Gruppe enthält das Polymer zu 80% 4-Cyano-4'-hexoxybiphenyl.ⁱⁱ

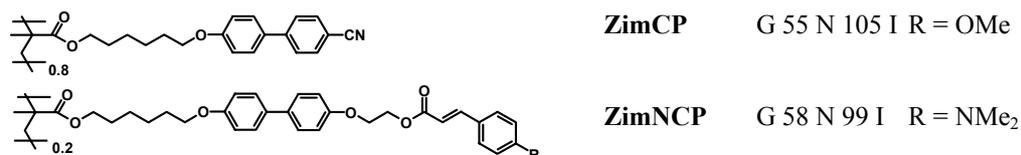


Abbildung 5-3: Struktur und Phasenübergänge der untersuchten Zimtsäureestercopolymere.

ⁱ Synthese: A. Viñuales, Universität Zaragoza.

ⁱⁱ IUPAC Namen in Kapitel A.3.

Im Polymer **ZimCP** bildet sich oberhalb der Glasktemperatur, zwischen 58°C und 105°C, eine nematische Phase aus. Durch diese Eigenschaft kann das Polymer thermische Selbstorganisationsprozesse eingehen. Die Bezeichnung setzt sich aus der photosensitiven Gruppe Zimtsäureester (**Zim**) und der Art des Polymers (**CP** für Copolymer) zusammen. Im Gegensatz zu den azobenzehaltigen Polymeren kann in **ZimCP** die mesogene Seitengruppe UV/Vis-spektroskopisch nicht von der photosensitiven unterschieden werden. Alle drei Gruppen von **ZimCP**, Cyanobiphenyl, Alkoxybiphenyl und Zimtsäureester, sind durch eine einzige Bande mit einem Maximum bei 293 nm gekennzeichnet (Abb. 5-4). Im Gegensatz zu azobenzehaltigen Verbindungen absorbiert **ZimCP** nur im UV-Bereich. Die Filme zeichnen sich daher durch Farbneutralität aus, was eine Anwendung im optischen Bereich interessant macht.

Durch eine starke Donor-Substitution mit $R = \text{NMe}_2$ in der 4-Position des Zimtsäureesters kann die Absorption des Zimtsäureesters stark bathochrom verschoben werden. Das UV/Vis-Spektrum des entsprechenden Zimtsäureestercopolymers **ZimNCP** ist daher durch zwei spektral separierte Banden charakterisiert, wobei die Bande mit einem Absorptionsmaximum von 371 nm dem Zimtsäureester zugeordnet werden kann, während bei 293 nm die Biphenyleinheiten absorbieren (Abb. 5-4). Wie die Filme aus azobenzehaltigem Polymer **AzoCP**, sind die Filme aus **ZimNCP** aufgrund der Absorption oberhalb 400 nm gelblich gefärbt. Das Polymer **ZimNCP** ist flüssigkristallin und bildet eine nematische Phase zwischen 58°C und 99°C aus und kann daher wie **ZimCP** photochemisch und thermisch orientiert werden.

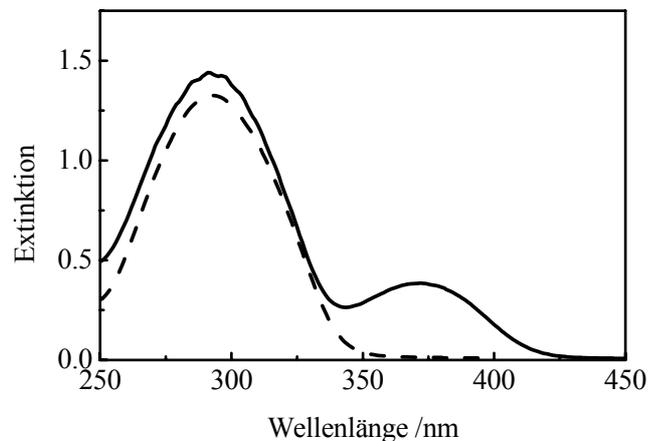


Abbildung 5-4: UV/Vis-Spektren eines ZimCP (---) und eines ZimNCP-Filmes (—).

5.1.2 Entwickeln einer photochemisch induzierten Ordnung

Eine photochemisch induzierte Cycloaddition kann im Volumen von flüssigkristallinen Polymeren gleichermaßen eine Richtung vorgeben wie die Photoorientierung von Azobenzenen. Das Prinzip dieser Zwei-Stufen-Bulk-Orientierung durch winkelabhängige Photocycloaddition ist schematisch in Abbildung 5-5 dargestellt. Die Orientierung erfolgt dabei entlang der langen Achse der gebildeten Kopf-Schwanz-Cycloaddukte.

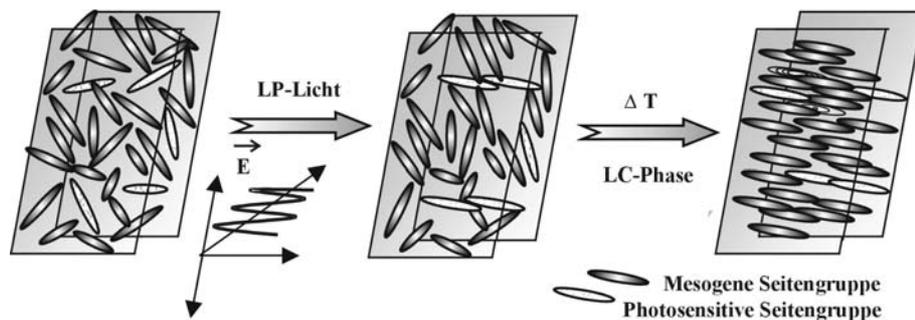


Abbildung 5-5: Lichtinduziertes Orientierungsprinzip flüssigkristalliner Zimtsäureester-Polymerfilme.

Dass dieses Prinzip der Orientierung funktioniert, kann exemplarisch für **ZimCP** gezeigt werden. Wird ein **ZimCP**-Film linear-polarisiert bei 325 nm bestrahlt, so ergibt sich ein geringer Dichroismus von $D \sim 0,01$ mit einer maximalen Extinktion senkrecht zur Ebene des eingestrahlten Lichtes. Die lichtinduzierte Anisotropie ist dabei weitgehend unabhängig von der Bestrahlungsdosis. Durch Tempern in der flüssigkristallinen Phase des Polymers lässt sich die Ordnung parallel zum E-Feld-Vektor auf $D = 0,65$ entwickeln (Abbildung 5-6). In orientierten Filmen einer Dicke von $d = 280$ nm ergaben sich Phasenunterschiede von bis zu $\Delta\varphi = 50$ nm; die Filme zeigen also eine Doppelbrechung von bis zu $\Delta n = 0,18$.ⁱⁱⁱ

Bemerkenswert ist, dass die Orientierungsrichtung in zimtsäureesterhaltigen Polymeren gegenüber den bisher untersuchten azobenzehaltigen Polymeren um 90° gedreht ist. Bei azobenzehaltigen Polymeren wird photochemisch eine deutlich messbare Anisotropie mit einer Ausrichtung der Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor induziert und anschließend thermisch in die gleiche Richtung verstärkt. Das spezifische Verhalten der flüssigkristallinen Zimtsäureesterpolymere lässt sich anhand ihrer Photochemie erklären. Die nach dem im ersten Orientierungsschritt, der LP-Bestrahlung, erhaltene optische

ⁱⁱⁱ Berechnung nach Gleichung 3-5 im Kapitel 3-2.

Extinktion^{iv} bei 293 nm ermittelt. Der angegebene Photoumsatz ist dabei ein relativer Wert, da die Biphenyleinheiten bei der gleichen Wellenlänge wie die Zimtsäureester-einheiten absorbieren. Es wurde ermittelt, dass die lichtinduzierte Ordnung mit $D \sim 0,01$ sehr gering und scheinbar unabhängig von der Bestrahlungsdosis ist. Die geringen Extinktionsunterschiede, die sich unter LP-Bestrahlung zwischen den Extinktionen parallel und senkrecht zum E-Feld-Vektor ausbilden, liegen dabei aufgrund der relativ hohen absoluten Extinktion im Fehlerbereich der Messungen. Geringe Unterschiede im lichtinduzierten Dichroismus können deshalb innerhalb der Messreihen nicht detektiert werden.

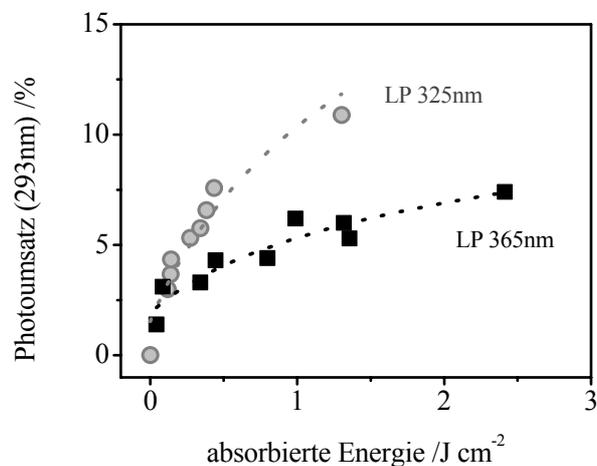


Abbildung 5-7: Photoumsatz in ZimCP-Filmen unter LP-Bestrahlung bei 325 nm (●), 365 nm (■) und unterschiedlicher Bestrahlungsdosis.

Überraschenderweise wurde auch bei einer Bestrahlung bei 365 nm ein Photoumsatz beobachtet, obwohl die Extinktionswerte in den Filmen bei dieser Wellenlänge nur bei $E \sim 0,02$ lagen. Das deutet auf eine äußerst effiziente Photoreaktion hin, so dass sehr geringe Energiedosen für die Orientierung der Filme verwendet werden können. Der geringere Photoumsatz bei 365 nm im Vergleich zur Bestrahlung mit 325 nm weist aber gleichzeitig auf eine geringere Effizienz bei einer Bestrahlung mit 365 nm hin; offensichtlich ist die Quantenausbeute bei einer Bestrahlung mit 365 nm geringer als bei 325 nm.

^{iv} Erhalten wurde der Extinktionsverlust unter Verwendung von unpolaren UV/Vis-Messungen aus dem Mittelwert der Transmissionen A_{Tav} über alle Winkellagen. Siehe auch Kapitel A.2; Gleichung A-19 unter **mittlere Extinktion**. Der über den Extinktionsverlust ermittelte Photoumsatz wird in allen folgenden Kapiteln, bei Photoreaktionen, die einem Photoabbau unterliegen, als Bezugsgröße verwendet.

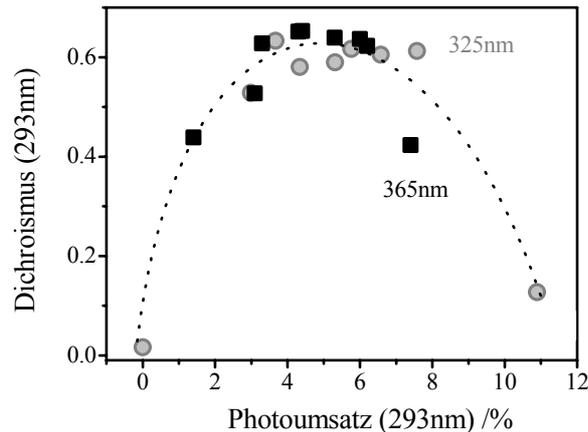


Abbildung 5-8: Dichroismus in ZimCP-Filmen nach LP-Bestrahlung bei 325 nm (●) und 365 nm (■) unter Verwendung von unterschiedlichen Bestrahlungsdosen und nach thermischer Behandlung bei 100°C für 1 Tag.

In Abbildung 5-8 ist zu sehen, dass eine maximale Orientierung durch einen Photoumsatz von 3%-7% erreicht werden kann. Dabei ist es unerheblich, ob die Filme bei 365 nm oder 325 nm bestrahlt wurden. Dadurch wird deutlich, dass der Photoumsatz als Bezugsgröße zur Beschreibung des Orientierungsverhaltens in zimtsäureesterhaltigen Polymeren günstiger ist, als die absorbierte Energie. Unterhalb von 3% wird eine Einschränkung des Orientierungsverhaltens beobachtet, da möglicherweise zu wenig anisometrische Kopf-Schwanz-Cycloaddukte bei der niedrigen Bestrahlungsdosis gebildet werden. Oberhalb von 7% Photoreaktion zeigt sich eine Limitierung der Orientierung, da möglicherweise aufgrund zu starker Photovernetzung die Flüssigkristallinität des Materials eingeschränkt wird.

Bemerkenswert ist, dass das Orientierungsverhalten lediglich vom Photoumsatz, nicht aber von der verwendeten Wellenlänge bei 325 nm oder 365 nm abhängt. In allen Filmen, bei denen die Bestrahlung zu einem Photoumsatz im relevanten Bereich zwischen 3%-7% führte, wurde thermisch eine vergleichbare Anisotropie entwickelt.

5.1.4 Kooperativität der Orientierung

Da zwischen den beiden Seitengruppen des Polymers **ZimCP** UV/Vis-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann, ist es nicht möglich, auf eine Kooperativität des Orientierungsprozesses anhand der UV-Spektren zu schließen. Aufgrund der hohen optischen Anisotropie in der Absorptionsbande ist aber davon auszugehen, dass alle Seitengruppen gleichsinnig orientiert wurden.

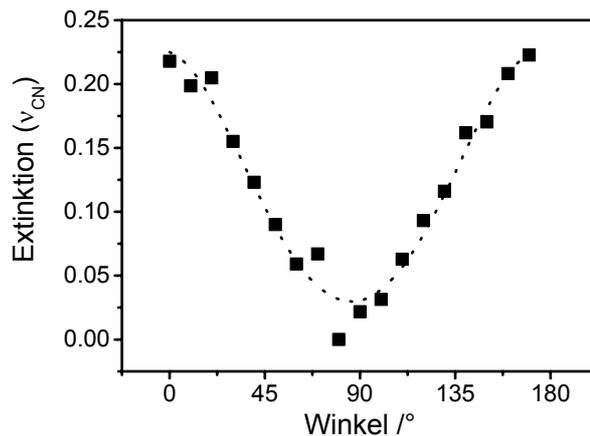


Abbildung 5-9: Winkelabhängige Cyanostreckschwingung eines orientierten ZimCP-Filmes.

Als gesichert gilt, dass die Orientierung der Seitengruppen, welche die licht-sensitive Zimtsäureestereinheit enthalten, photochemisch initiiert wird. Um die Anisotropie in den nicht-photosensitiven Cyanobiphenyl-Seitengruppen zu überprüfen, wurde die Winkelabhängigkeit der Cyanostreckschwingung und der blauen Fluoreszenz des Fragments untersucht.

In der Absorptionsbande bei 293 nm eines **ZimCP**-Filmes wurde nach dem photochemischen und thermischen Zwei-Schritt-Orientierungsprozess ein Dichroismus von $D_{293} = 0,59$ bzw. ein dichroitisches Verhältnis der Extinktion von $R = 3,9$ gemessen. Die winkelabhängige Messung der Cyanostreckschwingung am Cyanobiphenyl ergab ein dichroitisches Verhältnis von $R_{IR} = 7,6$ (Abb. 5-9). Die Anisotropie dieser Gruppe scheint damit deutlich höher zu sein, als aus den UV/Vis-Extinktionswerten folgt. Das ist verständlich, da zum UV-Dichroismus bei 293 nm alle Seitengruppen mit unter Umständen verschiedenen Anteilen beitragen.

Ein bei 311 nm angeregter Film zeigt eine Fluoreszenzanisotropie bei winkelabhängiger Anregung mit einem dichroitischen Verhältnis von $R_{flu} = 2,9$ (Abb. 5-10). Verglichen mit diesem Wert ist das dichroitische Verhältnis der Cyanostreckschwingung mit $R_{IR} = 7,6$ deutlich höher. Zu beachten ist aber, dass die Anisotropie der winkelselektiv angeregten Fluoreszenz im Gegensatz zum UV-Dichroismus oder der Anisotropie der Cyanostreckschwingung nicht nur stoffspezifisch ist, sondern entscheidend von der jeweiligen optischen Dichte abhängt. Ist die optische Dichte an der Anregungswellenlänge hoch, kann aufgrund des „inneren Filtereffektes“, d. h. durch die Abschwächung des anregenden Lichts in der Probe, nur noch ein Teil der Fluorophore angeregt werden, so dass sich Fluoreszenz und Extinktion nicht proportional zueinander verhalten. Das hat drastische

Auswirkungen in orientierten **ZimCP**-Filmen, da sich in Orientierungsrichtung ein Großteil der Cyanobiphenyleinheiten angereichert haben und diese daher eine deutlich höhere Absorption aufweisen als senkrecht dazu. Aus diesem Grund kann das dichroitsche Verhältnis R_{flu} , vor allem in Filmen mit hoher Absorption ($>0,9$), lediglich zu qualitativen Betrachtungen genutzt werden. Eine Berechnung des korrigierten Verhältnisses der Fluoreszenzen, R_{kor} nach Gleichung 3-4 aus Kapitel 3.2.8, ist nicht möglich, da die Extinktion des untersuchten Filmes an der Bestrahlungswellenlänge mit $A_{\text{II}} = 1,2$ zu hoch war und zudem partiell von nicht-fluoreszierenden Zimtsäureestergruppen herrührt.

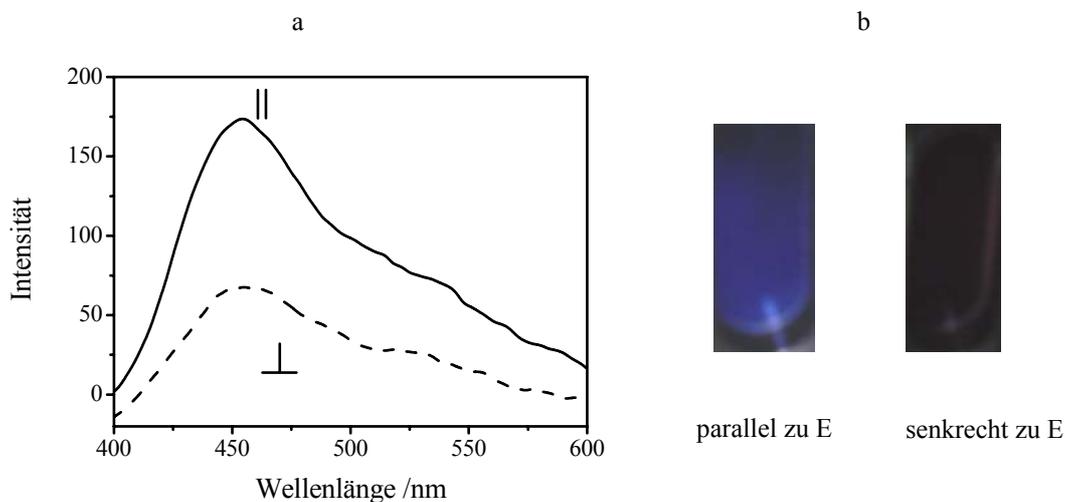


Abbildung 5-10: Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}}=311$ nm) (a) und Emission (b) eines orientierten **ZimCP-Filmes bei Anregung parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung.**

Aufgrund der spektralen Separierung zwischen lichtsensitiven und mesogenen Gruppen kann das photochemische und thermische Verhalten der einzelnen Chromophoren in **ZimNCP** auch durch UV/Vis-Spektroskopie detailliert verfolgt werden. Werden Filme aus **ZimNCP** linear-polarisiert bei 365 nm bis zu einem Photoabbau der Zimtsäureesterbande von 10-40% bestrahlt, bildet sich in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis eine optische Anisotropie mit einer maximalen Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor aus, welche wie bei **ZimCP** thermisch entwickelt werden kann. So zeigt ein Film aus **ZimNCP**, der 2 min lang bis zu einem Photoabbau von 13,6% bestrahlt wurde, einen Dichroismus von $D_{371} = 0,05$ am Zimtsäureester. Der Photoabbau und der induzierte Dichroismus können aufgrund der spektralen Trennung beider Gruppen ausschließlich an der Extinktion des Zimtsäureesters gemessen werden und beide Werte sind damit höher als bei **ZimCP**. Die Extinktion der Biphenylgruppen bleibt unter Bestrahlung konstant. Die „thermische

Entwicklung“ des Filmes bei 92°C resultiert in einen Dichroismus des Zimtsäureesters von $D_{371} = 0,34$ und der Biphenylgruppen von $D_{292} = 0,53$ mit einer Ausrichtung der Einheiten parallel zum E-Feld-Vektor (Abb. 5-11). **ZimNCP** Filme verhalten sich also wie die von **ZimCP**. Die Ergebnisse bestätigen die bereits für **ZimCP** nachgewiesene Kooperativität der thermischen Selbstorganisation auf beide Seitengruppen.

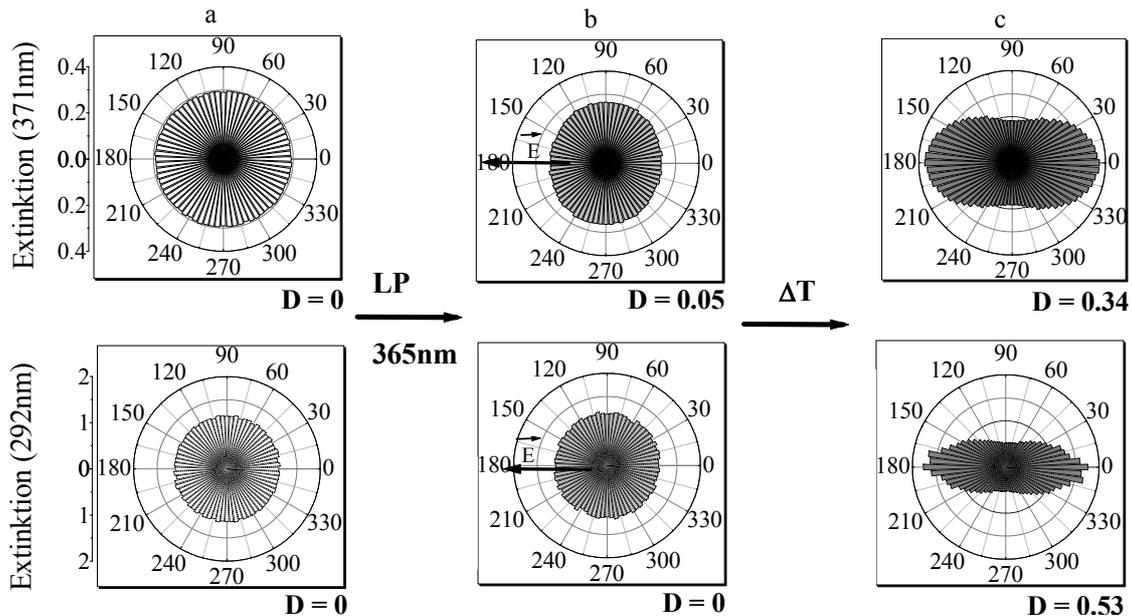


Abbildung 5-11: Winkelabhängige Extinktion bei 371 nm (oben) und 292 nm (unten) von ZimNCP
a) unbestrahlter Film b) nach LP-Bestrahlung für 2 min bei 365 nm c) nach
thermischer Behandlung für 3 Tage bei 92°C.

5.1.5 Stabilität der orientierten Filme

Die orientierten Filme zeigen eine hohe Langzeitstabilität. Bei einer Lagerung über 14 Monate bei Raumtemperatur konnte keine Veränderung der Extinktion und der Anisotropie beobachtet werden. Ein kurzzeitiges Erhitzen der orientierten **ZimCP**-Filme auf 138°C, oberhalb der Isotropisierungstemperatur T_i des Ausgangspolymers, bewirkt ebenfalls keine Änderung der Anisotropie. Die hohe Stabilität wird durch die irreversible photochemische Vernetzungsreaktion erreicht. Im Gegensatz dazu ist die Photoreaktion von Azobenzen reversibel und kann nur wie in **AzoCP** (Kapitel 4) durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden.

Abbildung 5-12 zeigt, dass bei unpolarisierter Bestrahlung mit 365 nm die Extinktion der orientierten Einheiten parallel zum E-Feld-Vektor des LP-Lichtes aus dem Orientierungsschritt ebenso wie die mittlere in-plane Extinktion drastisch abnimmt, während die Extinktion senkrecht zu E annähernd gleich bleibt. Das Experiment zeigt, dass durch

unpolarisierte UV-Bestrahlung die verbliebenen Zimtsäureestereinheiten unter Abbau der Ordnung weiter reagieren. Daher ist es möglich, definierte Dichroismuswerte bei 293 nm durch einen nachträglichen Bestrahlungsschritt mit unpolarisiertem Licht einzustellen.

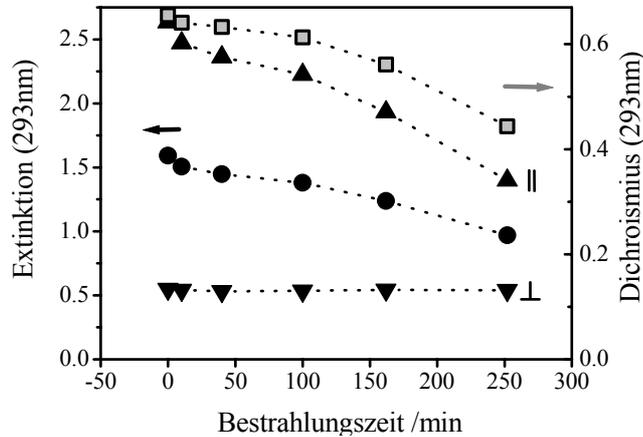


Abbildung 5-12: Veränderung der mittleren in-plane Extinktion (●), der Extinktion parallel (▲) und senkrecht (▼) zum E-Feld-Vektor des LP-Lichtes (aus Orientierungsschritt) und des Dichroismus (■) bei unpolarisierter Bestrahlung eines orientierten ZimCP-Filmes mit 365 nm.

5.1.6 Pixelierung

Die Filme lassen sich durch wiederholte LP-Bestrahlung unter Verwendung einer verschiebbaren Maske in Pixel orientieren. Dabei wird ein Pixelsatz linear-polarisiert mit einer und ein anderer Pixelsatz mit einer anderen Richtung bestrahlt. Abbildung 5-13a zeigt die mittels eines Mikroskopspektrometers aufgenommene winkelabhängige Extinktion zweier im gleichen Film orientierter Pixel bei 296 nm, die zueinander im Winkel von 90° mit $D = 0,55$ bzw. $D = 0,59$ orientiert wurden.

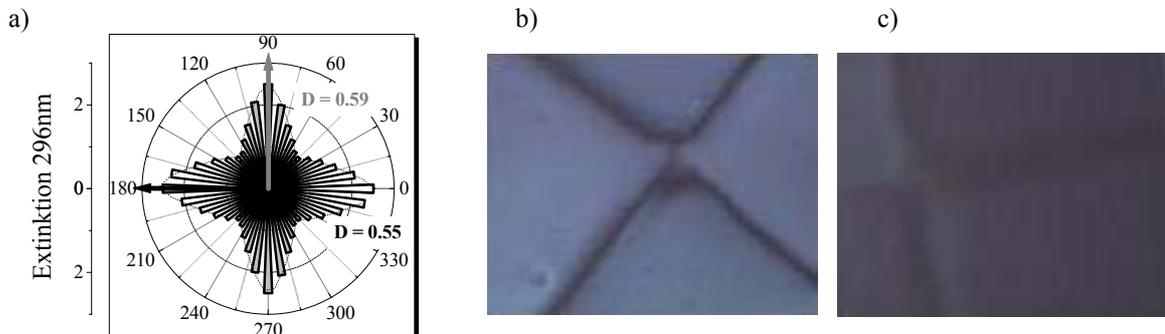


Abbildung 5-13: Winkelabhängige Extinktion zweier orientierter Pixel eines ZimCP-Filmes (a) und Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren in Helllage bei 45° (b) und Dunkellage bei 0° (c).

Am Polarisationsmikroskop ist zwischen gekreuzten Polarisatoren die Helllage bei 45° (Abb. 5-13b) und die Dunkellage bei 0° (Abb. 5-13c) zu sehen, was auf eine Ausrichtung der Pixel bei 0° oder 90° , also parallel zu den Substratkanten, hinweist.

5.2 Bulk-Orientierung fluoreszierender Terpolymere

In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, dass die mesogene Seitengruppen thermisch an den winkel-selektiv vernetzten Zimtsäureesterseitengruppen orientiert werden können. Gleichzeitig erfolgt eine kooperative thermische Orientierung der photosensitiven, nicht-flüssigkristallinen Einheiten. Dieser Effekt ist wichtige Voraussetzung zur Orientierung nicht-photosensitiver und nicht-mesogener Seitengruppen in Terpolymeren.

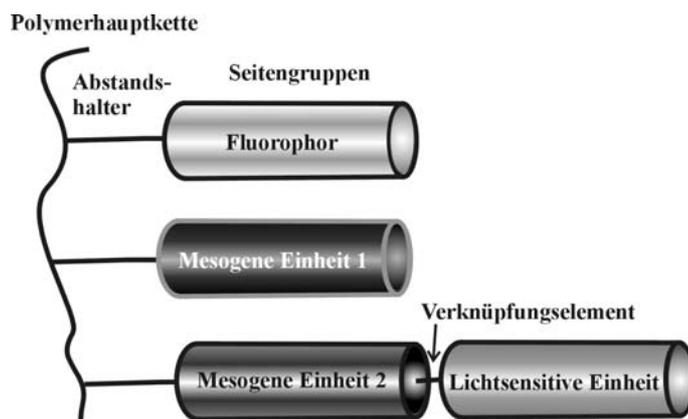


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung eines für die Bulk-Orientierung funktionalisierten Seiten-gruppenpolymers mit photovernetzbaeren Einheiten und Fluoreszenzfarbstoff.

Im Gegensatz zu Azobenzen löschen herkömmliche Zimtsäureester die Fluoreszenz nicht; durch eine kooperative Orientierung von Fluorophoren kann so eine anisotrope Fluoreszenz erzielt werden. Aus diesem Grund wurde in Analogie zu den bereits vorgestellten Zimtsäureestercopolymeren ein Polymersystem entwickelt, bei welchem als zusätzliche Gruppe ein anisometrischer Fluoreszenzfarbstoff als Seitengruppe im Polymer-system enthalten ist (Abb. 5-14). Dadurch ist ein solches Polymer neben seinen photo-sensitiven und flüssigkristallinen Eigenschaften durch eine weitere Eigenschaft, der Fluoreszenz, gekennzeichnet.

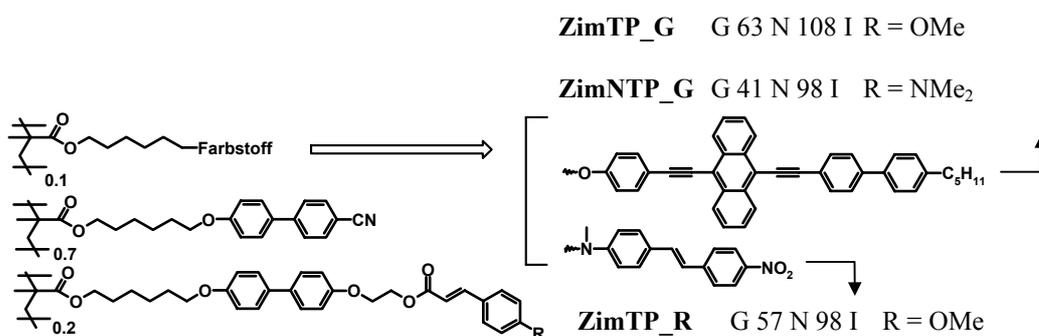


Abbildung 5-15: Struktur und thermische Eigenschaften der untersuchten Zimtsäureesterterpolymere.

Es wurden drei verschiedene Terpolymere untersucht, welche in Analogie zu den bisher beschriebenen Polymeren mit **TP** für Terpolymer bezeichnet wurden. Der Zusatz **_G** oder **_R** verweist in Analogie zu den Azobenzenterpolymeren (Kapitel 4.2) auf die Farbstoffgruppe, welche in den Polymeren eine deutliche grüne (**_G**) oder rote (**_R**) Fluoreszenz bewirkt. In Abbildung 5-15 sind die Struktur und das thermische Verhalten der untersuchten Polymere dargestellt. Die Terpolymere bestehen zu 70% aus einer 4-Cyano-4'-hexyloxy-biphenylgruppe und zu 20% aus einer photosensitiven Seitengruppe, wobei eine 4-Methoxyzimtsäureestereinheit (**Zim**) oder 4-Dimethylaminozimtsäureestereinheit (**ZimN**) über eine Ethylgruppe mit 4-Ethoxy-4'-hexoxybiphenyl verbunden ist. In **ZimTP_R** ist als Fluorophor **R** 4-Nitro-4'-dialkylaminostilben und in **ZimTP_G** und **ZimNTP_G** das Fluorophor **G** 9-Phenylethynyl-10-biphenylethynyl-anthrazen zu 10% enthalten.ⁱ Alle Polymereⁱⁱ bilden eine nematische Phase aus.

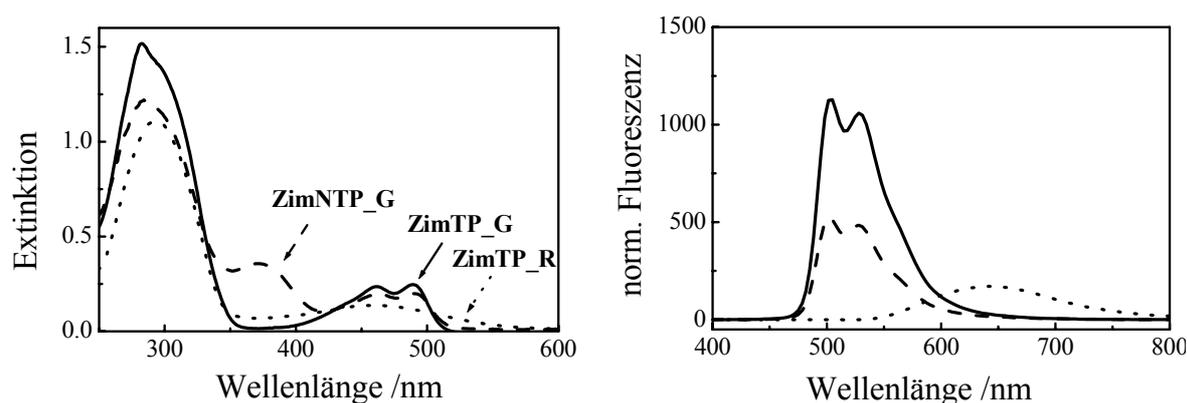


Abbildung 5-16: UV/Vis-Spektren der Filme (links) und Emissionspektren in THF (rechts) der untersuchten Polymere **ZimTP_G** (—), **ZimNTP_G** (---) und **ZimTP_R** (----).

In Abbildung 5-16 sind die UV/Vis-Spektren der Polymerfilme und die Emissionspektren (Anregung 450 nm) in THF zu sehen. Charakteristisch ist dabei die Extinktion der in den Polymeren enthaltenen Farbstoffe zwischen 400 nm und 500 nm, wobei das Absorptionsmaximum des Farbstoffes in **ZimTP_R** bei 460 nm liegt und in **ZimTP_G** und **ZimNTP_G** bei 462 und 489 nm. **ZimTP_R** fluoresziert bei 643 nm und **ZimTP_G** und **ZimNTP_G** bei 501 nm und 524 nm. Die Fluoreszenzintensität in THF ist dabei im Polymer mit dimethylamino-substituiertem Zimtsäureester nur halb so groß wie im Polymer mit dem alkoxy-substituierten Zimtsäureester. Dieses Verhalten ist ein Hinweis

ⁱ IUPAC Namen in Kapitel A.3.

ⁱⁱ In **ZimTP_G** wurde zwischen 63°C und 95°C die Ausbildung kristalliner Bereiche beobachtet.

auf eine mögliche Fluoreszenzlöschung durch die Dimethylaminogruppe des Zimtsäureesters.

Um das Anthrazenderivat **G** vor unerwünschter Photooxidation zu schützen, wurden die **ZimTP_G**-Filme vor der Bestrahlung mit Polyvinylalkohol (PVA) überdeckt.

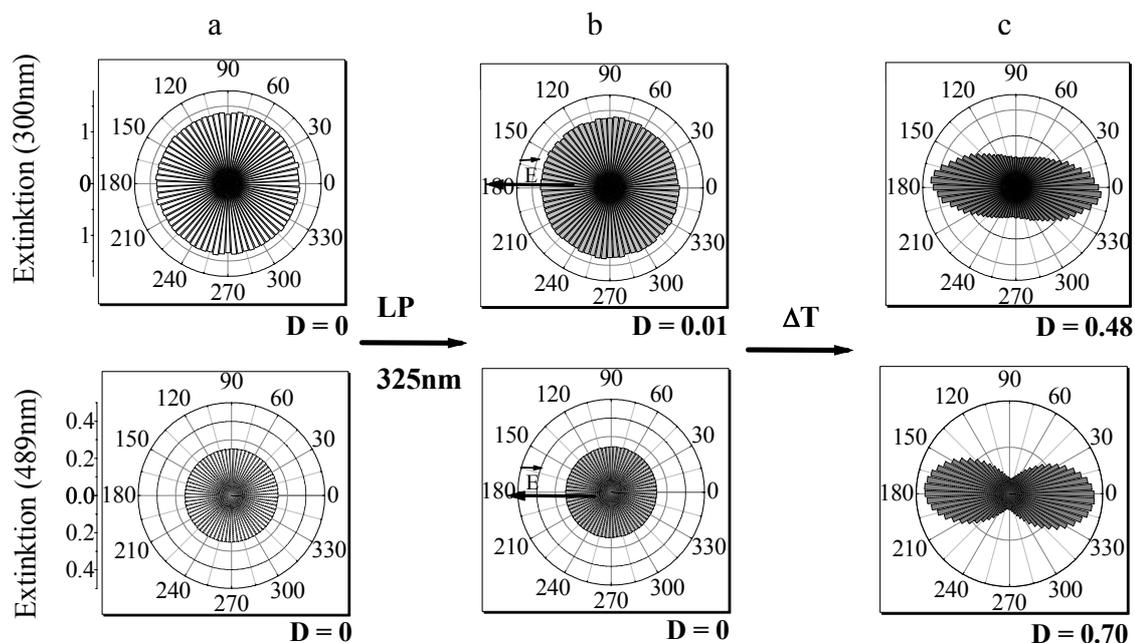


Abbildung 5-17: Winkelabhängige Extinktion bei 300 nm (oben) und bei 489 nm (unten) in **ZimTP_G**
a) unbestrahlter Film b) nach LP-Bestrahlung für 1 min bei 325 nm c) nach
thermischer Behandlung für 1 Tag bei 100°C.

Durch linear-polarisierte Bestrahlung bei 325 nm wird analog zum Copolymer ein winkelabhängiger Photoabbau der Zimtsäureestereinheiten bewirkt, welcher sich in einer geringen optischen Anisotropie von $D_{300} = 0,01$ mit einer maximalen Extinktion senkrecht zur Ebene des eingestrahlt Lichtes zeigt. In der Farbstoffbande bei 489 nm bleibt die Extinktion über alle Winkellagen konstant. Die Ordnung kann auch im Terpolymer **ZimTP_G** thermisch entwickelt werden. Nach Tempern der Filme auf 100°C für 1 Tag wurde bei 300 nm ein Dichroismus von $D_{300} = 0,48$ und am Anthrazenfluorophor von $D_{489} = 0,70$ (Abb. 5-17) gemessen.

Der Dichroismus in **ZimTP_G** bei 300 nm ist geringer als in orientierten **ZimCP**-Filmen. Das wird dadurch verursacht, dass sich die Extinktion bei 300 nm jeweils aus den Chromophoren Biphenyl und Zimtsäureester und zusätzlichen Übergängen der Ringe des Anthrazensystems zusammensetzt und damit winkelunabhängige Übergänge oder Übergänge geringerer Orientierung aufweist. Diese verursachen eine geringere optische Anisotropie im relevanten Wellenlängenbereich. Gezeigt werden kann dies durch

Untersuchen des monomeren Farbstoffes **G** in einer mit ZLI 1167 (Merck) gefüllten Kieselglaszelle, welche beidseitig mit Orientierungslayern aus geriebenem Polyimid versehen wurde. Die Reiberichtung ist parallel zur Substratlängsachse, gekennzeichnet durch die Winkellage 90° in Abbildung 5-18 (links). Sowohl Kieselglas, als auch der Flüssigkristall absorbieren nicht im untersuchten Wellenlängenbereich.

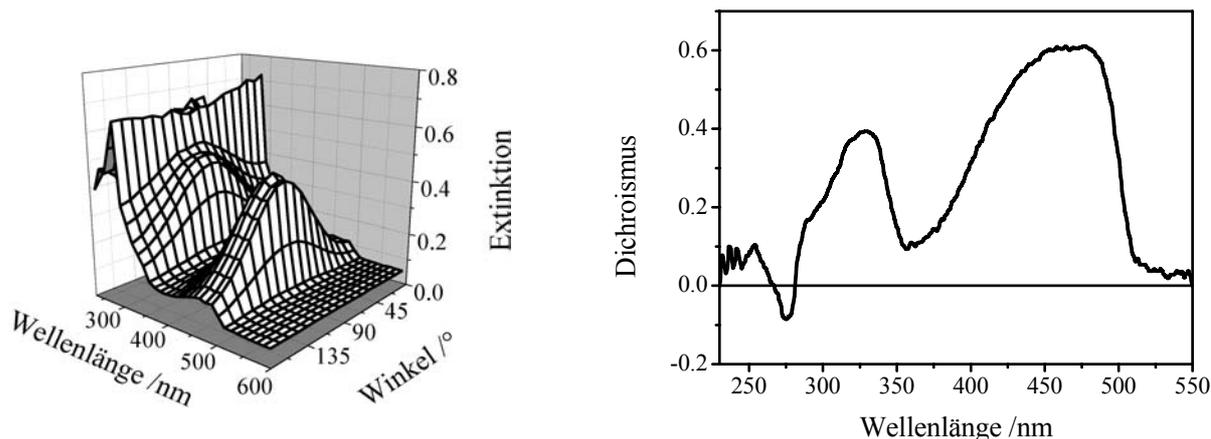


Abbildung 5-18: Winkelhabhängiges UV/Vis-Spektrum des monomeren Farbstoffes **G in orientiertem niedermolekularem Flüssigkristall (links) und der resultierende Dichroismus bei verschiedenen Wellenlängen (rechts).**

In Abbildung 5-18 ist das winkelhabhängige Spektrum und der resultierende Dichroismus zu sehen. So ist zu erkennen, dass die Ausrichtung der Einheiten in Reiberichtung erfolgt, d. h. die Orientierung erfolgt in Moleküllängsachse in Richtung des $\pi\pi^*$ -Übergang des Anthrazens in 9,10 Position. Bei 457 nm und 479 nm ist ein Dichroismus von $D = 0,61$ zu finden. Ein zusätzlicher Übergang, der den Biphenylazethylenheiten im Farbstoff zuordenbar ist, befindet sich bei 317 nm mit einem Dichroismus von $D_{317} = 0,36$. Die Extinktion bei 276 nm zeigt eine schwache Anisotropie mit einem Dichroismus von $|D_{276}| = 0,08$, wobei eine Richtungsinverson mit einer maximalen Extinktion senkrecht zur 9,10-Position der Anthrazeneinheiten gefunden wurde. Das negative Vorzeichen des Dichroismus in der Abbildung 5-18 (rechts) verdeutlicht hier die Richtungsinverson der Orientierung. Offenbar handelt es sich bei dieser Absorptionsbande hauptsächlich um die Übergänge der Anthrazenringe. Die Ordnung im orientierten **ZimTP_G**-Film bei 300 nm wird also durch zusätzliche Übergänge des Anthrazens verringert und ist daher nicht charakteristisch für die Zimtsäure- bzw. Biphenyleinheiten.

Orientierte **ZimTP_G**-Filme zeigen eine Anisotropie der Fluoreszenz bei winkelselektiver Anregung. Die Fluoreszenz ist maximal, wenn die Probe parallel zum Bestrahlungslicht angeregt wird und minimal, wenn die Anregung senkrecht dazu erfolgt. In einem orientierten Film wurde auf diese Weise ein dichroitisches Verhältnis von $R_{\text{flu}} = 8,3$ erzielt (Abb. 5-19). Bei Korrektur des Filtereffektes nach Gleichung 3-4 (Abschnitt 3.2.8) ergibt sich mit einer Extinktion von $E_{\text{II}} = 0,45$ ein korrigiertes dichroitisches Verhältnis von $R_{\text{korr}} = 12,8$. Zu beachten ist, dass die Fluoreszenz in **ZimTP_G** bei paralleler Messanordnung mit der Absorption der Filme überlappt und daher nur die bathochrome Emissionsbande messbar ist.

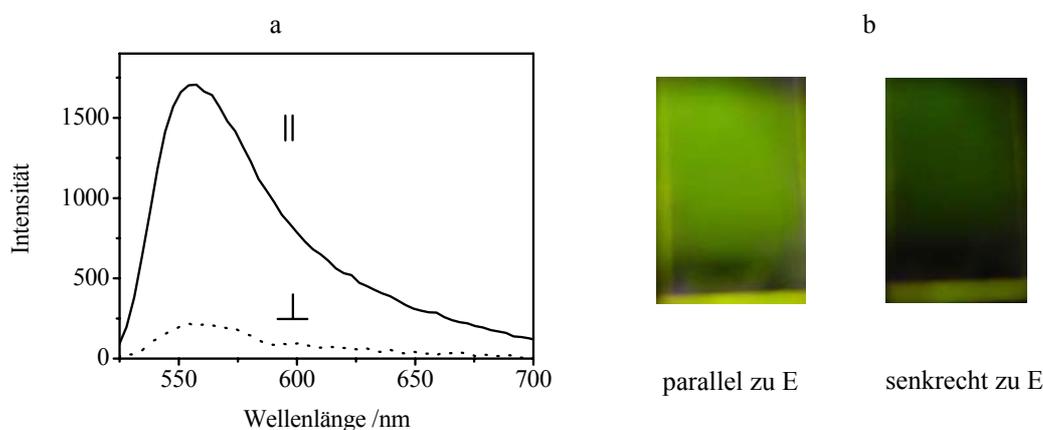


Abbildung 5-19: Fluoreszenzspektrum $\lambda_{\text{exc}} = 463 \text{ nm}$ (a) und Emission (b) eines orientierten **ZimCP_G** Filmes bei Anregung parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung.

ZimNTP_G lässt sich in gleicher Weise wie **ZimTP_G** orientieren; die Filme wurden ebenfalls zum Schutz der Anthrazeneinheit mit PVA überdeckt. Nach dem photochemischen und thermischen Zwei-Stufen-Orientierungsprozess wurde eine Anisotropie über das gesamte gemessene Spektrum erreicht. Dabei zeigte sich ein Dichroismus bei 300 nm von $D_{300} = 0,45$, in der Zimtsäureesterbande von $D_{371} = 0,32$ und in der Anthrazenbande von $D_{489} = 0,64$ (Abb. 5-20). Die Ordnung in der Zimtsäureesterbande ist dabei genauso groß, wie in orientierten **ZimNCP**-Filmen erreicht wurde. Die Orientierung in **ZimNTP_G** verläuft also mit vergleichbarer Effizienz wie im Referenz-Copolymer. Während die thermische Entwicklung der Ordnung kooperativ auf alle Seitengruppen wirkt, konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine optische Anisotropie in den nicht-photosensitiven Gruppen festgestellt werden.

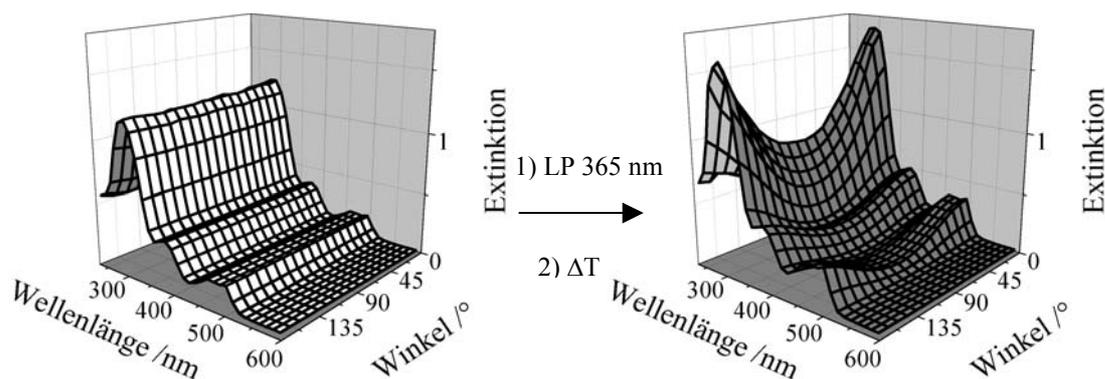


Abbildung 5-20: Winkelabhängiges UV/Vis-Spektrum von **ZimNTP_G** vor (links) und nach (rechts) der lichtinduzierten (LP 365 nm, 10 min) und thermischen (3 Tage, 80°C) Orientierung.

Bereits bei der Untersuchung der Fluoreszenz der anthrazenhaltigen Polymere in Lösung wurde eine Reduzierung der Fluoreszenzintensität von **ZimNTP_G** gegenüber **ZimTP_G** beobachtet (Abb. 5-16 rechts). In Filmen ist dieses Verhalten noch ausgeprägter. So wurde in **ZimNTP_G**-Filmen keine Fluoreszenz beobachtet. Wie bei der Fluoreszenzlöschung durch Azobenzen (Kapitel 4.3) wird ein Elektronentransfer vermutet. Mittels Cyclovoltammetrieⁱⁱⁱ konnten die Oxidations- und Reduktionspotentiale der monomeren Verbindungen (**ZimN**, **G**) ermittelt werden. Die Berechnung von ΔG zur Abschätzung eines oxidativen Elektronentransfers erfolgte nach Formel 4-2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die Energie des oxidativen Elektronentransfers liegt im gleichen Bereich wie für Azobenzen; ein solcher Prozess ist also möglich. Cyclovoltammetrische Messungen des Monomers **Zim** lieferten dagegen keinen Hinweis auf eine Reduktion der Verbindung. Dies würde die beobachtete Löschung in **ZimNTP_G**-Filmen und die Erhaltung der Fluoreszenz in **ZimTP_G**-Filmen erklären.

Tabelle 5-1: Oxidations- und Reduktionspotentiale, Energie des angeregten Zustandes und Energie des Elektronentransfers der monomeren Verbindungen.

	E_{ox} / V^a	E_{red} / V^b	E_{00} / eV	ΔG_{ox}
Zim	+ 1,22	c		
ZimN	+ 0,80, + 3,33	-1,18		
G	+ 1,20, + 1,50	-1,32	2,62	-0,24

^{a)} Bestimmt aus dem Peakpotential des Cyclovoltamogramms. Das Halbstufenpotential konnte nicht ermittelt werden, da der Prozess irreversibel war. ^{b)} Bestimmt aus dem Halbstufenpotential des Cyclovoltamogramms.

^{c)} Keine Reduktion bis -2V.

ⁱⁱⁱ Die Messungen wurden von Ana Viñuales, Universität Zaragoza, durchgeführt.

Die lichtinduzierte und thermische Orientierung von **ZimTP_R** erwies sich trotz Variation der Bestrahlungsdosis als wenig effektiv. Nach erfolgtem Zwei-Stufen-Orientierungsprozess konnte lediglich ein Dichroismus von $D_{460} = 0,21$ in der Absorptionsbande des Stilbens und von $D_{293} = 0,23$ in der Absorptionsbande der mesogenen und photoaktiven Einheiten erzielt werden (Abbildung 5-21). Die Ausrichtung der Chromophoren, bevorzugt parallel zum E-Feld-Vektor des Bestrahlungslichtes, weist aber dennoch auf die orientierende Wirkung der Zimtsäureestereinheiten hin. Da das chromophore System des Stilbens unter Bestrahlung mit 325 nm ebenfalls abgebaut wird, ist mit einer orientierenden Wirkung durch Photoabbau oder E/Z-Isomerisierung des Stilbens zu rechnen. Die Orientierung wäre aber im Gegensatz zu dem erzielten Ergebnis senkrecht zum E-Feld-Vektor. Detaillierte Untersuchungen dazu sind im nächsten Kapitel (6.1) beschrieben.

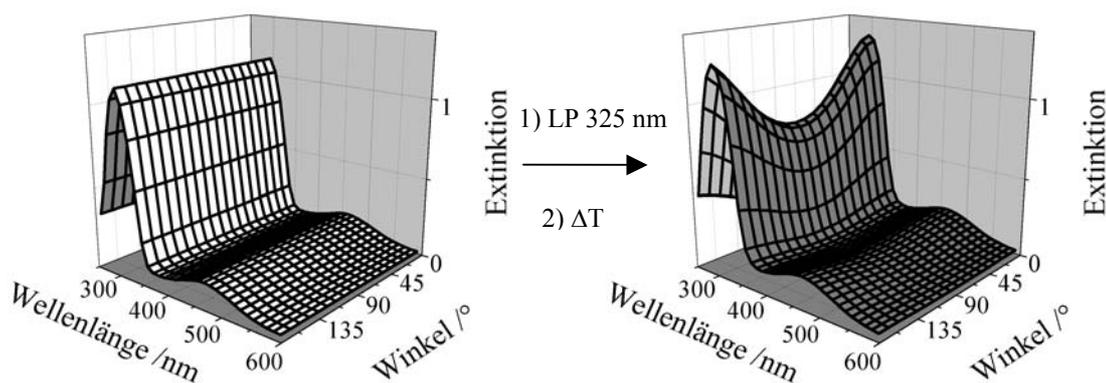


Abbildung 5-21: Winkelabhängiges UV/Vis-Spektrum von **ZimTP_R** vor (links) und nach (rechts) der lichtinduzierten (LP 325 nm, 30 s) und thermischen (1 Tag, 92°C) Orientierung.

Abbildung 5-22 zeigt die Fluoreszenz eines orientierten **ZimTP_R**-Filmes bei Anregung parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung. Am Emissionsmaximum wurde das dichroitische Verhältnis der winkelselektiv angeregten Fluoreszenz mit $R_{\text{flu}} = 1,64$ bestimmt. Bei Korrektur des Filtereffektes nach Gleichung 3-4 (Abschnitt 3.2) unter Verwendung der Extinktion von $E_{\parallel} = 0,17$ erhöht sich dieser Wert geringfügig auf $R_{\text{kor}} = 1,78$. Das dichroitische Verhältnis der Fluoreszenz liegt damit in der gleichen Größenordnung wie das dichroitische Verhältnis der Extinktion $R = 1,52$ beim Maximum der Farbstoffabsorption von 460 nm.

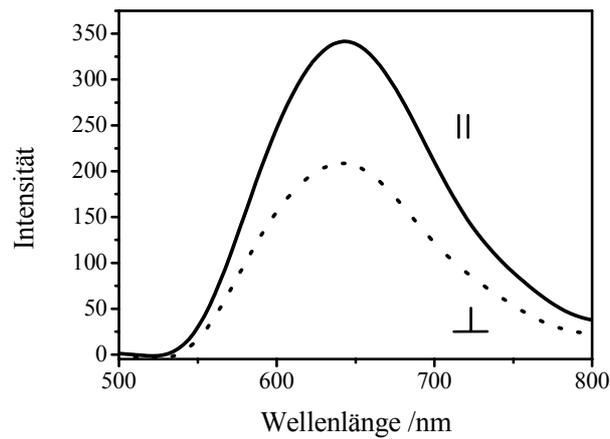


Abbildung 5-22: Fluoreszenz eines orientierten ZimTP_R-Filmes bei Anregung parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung ($\lambda_{\text{exc}} = 463$ nm).

Die geringe Fluoreszenzintensität in Abwesenheit von Fluoreszenzlöschern lässt auf eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute schließen. Es wird daher angenommen, dass das Donor-Akzeptor-substituierte Stilben **R** eine andere Art der Deaktivierung nutzt, um die Anregungsenergie abzuführen. Beschrieben wurde in Analogie zu Azobenzolen und Zimtsäureestern eine E/Z-Isomerisierung um die Doppelbindung.¹⁰¹

5.3 Ausblick und praktische Verwendung

Bisher wurde davon ausgegangen, dass für die Orientierung von photoaktiven LC-Polymeren eine durch LP-Licht erzeugte messbare Anisotropie notwendig ist, die anschließend thermisch verstärkt wird. Die Orientierung mittels [2+2]-Cycloaddition von zimtsäureesterhaltigen Seitengruppenpolymeren eröffnet dagegen neue Wege, wobei die orientierende Wirkung auf der Bildung von anisometrischen Photocycloaddukten beruht, die keine Absorption im nahen UV-oder Vis-Bereich zeigen. Die photochemische Induktion einer ausgeprägten optischen Anisotropie ist damit nicht mehr zwingend nötig. Die thermische Entwicklung der Ordnung erfolgt entlang der anisometrisch gebildeten Cycloaddukte und ist damit parallel zum E-Feld-Vektor. Dabei wurden Dichroismuswerte von bis zu $D = 0,7$ erzielt. Die thermische Entwicklung der Ordnung erfolgt kooperativ auf alle Seitengruppen. Auf diese Weise können Fluorophore in Terpolymeren orientiert werden, wobei eine anisotrope Emission der Filme mit einem dichroitischen Verhältnis von bis zu $R_{flu} = 8$ erreicht wurde. Die induzierte Ordnung ist thermisch bis zu 138°C und bei RT zeitlich über mehrere Monate stabil. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Zimtsäureester sind die Filme von Copolymeren ohne Farbstoffgruppen farbneutral oder schwach gelb.

Transparente Filme sind insbesondere für die Verwendung als optische Komponenten für Displays, wie **Phasenverschiebungselemente**, von großem Interesse. Die optische Anisotropie der Materialien ist zudem durch einen nachgelagerten Bestrahlungsschritt veränderbar. Ebenso ist eine lokale Strukturierung der Orientierung in Pixeln möglich. Im Gegensatz zu bisher bekannten niedermolekularen Materialien, wie den flüssigkristallinen reaktiven Mischungen (RMMs), ist bei den verwendeten glasbildenden polymeren Materialien eine Kontaktbelichtung möglich, die im Allgemeinen zu höheren Auflösungen führt. Außerdem kann der Orientierungslayer eingespart werden, was das Herstellungsverfahren vereinfacht und die Anzahl der optischen Schichten im Display verringert. Da die Polymere im Gegensatz zu reaktiven Mischungen unter Bestrahlung keiner Schrumpfung unterliegen und zudem gute Filmbildungseigenschaften aufweisen, zeigen diese gegenüber den niedermolekularen Verbindungen erhebliche Vorteile.

Werden zusätzlich zur photoaktiven Zimtsäureestergruppe und der mesogenen Einheit in den Polymeren geeignete Fluorophore kovalent eingebunden, zeigen diese nach erfolgter Ausrichtung an den Cycloaddukten eine anisotrope Emission. Durch eine Bulk-Orientierung ist so die Herstellung von **anisotrop emittierende Schichten** möglich, die in

Displays als farbgebende Komponenten eingesetzt werden könnten. Realisiert wurden die Farben Blau, Rot und Grün. Für die Verwendung in einem Emissionsdisplay ist die Fluoreszenzanisotropie aber noch zu gering. Bei der Wahl lichtstabiler und stark anisometrischer Fluorophore mit hoher Quantenausbeute könnten durchaus bessere Resultate erzielt werden. Das dichroitische Verhältnis der Fluoreszenz ist aber aufgrund des Auftretens des „inneren Filtereffektes“ begrenzt.

Die Orientierung anderer funktioneller Gruppen ist ebenfalls denkbar, so könnten z. B. anisotrop leitfähige Materialien auf der Basis multi-funktionaler Polymere hergestellt werden.

6. Anisotropie durch weitere winkelselektive Photoreaktionen

Polymere, die neben den flüssigkristallinen Gruppen weitere Gruppen enthalten, die unter Bestrahlung einer Photodegradation unterliegen, sollen durch LP-Bestrahlung und thermische Nachbehandlung orientiert werden. Das Ziel besteht darin, die Photoreaktionen der in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Fluoreszenzfarbstoffe und flüssigkristallinen Gruppen hinsichtlich ihres Orientierungsverhaltens einzuschätzen und gegebenenfalls als neue lichtensitive Gruppen in Polymerfilmen zu untersuchen.

6.1 Lichtinduzierte Orientierung von Stilbenpolymeren

Stilben kann wie Azobenzen und Zimtsäureester photochemisch isomerisieren, allerdings findet wie bei Zimtsäureester keine thermische Rückreaktion statt.¹⁰² Die Bestrahlung von unsubstituiertem Stilben führt, im Gegensatz zu Azobenzen, verstärkt zu einem Photoabbau.¹⁰¹ Dieser kann eine Photoorientierung der Stilbeneinheiten einschränken oder verhindern.

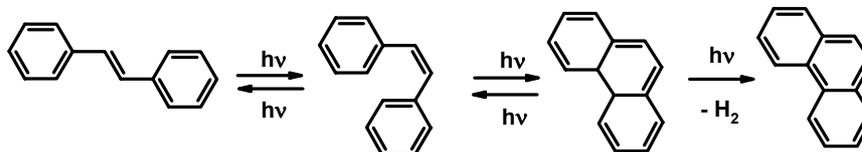


Abbildung 6-1: Photoreaktion von Stilben.

Unter fortlaufender Bestrahlung findet ein Ringschluss zu Dihydrophenanthren statt, welches irreversibel zu Phenanthren oxidiert wird. Möglicherweise wird der Cyclisierungsprozess unter den Bestrahlungsbedingungen durch die Entstehung von Singulett-Sauerstoff begünstigt (Abb. 6.2).²⁵ Bei höheren Konzentrationen, wie in Filmen, wird eine weitere Photoreaktion, die Dimerisierung durch [2+2]-Photocycloaddition, beschrieben. Da zwischen der Isomerisierung, Cyclisierung und Dimerisierung UV/Vis-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann, werden die Reaktionen im Folgenden vereinfacht als Photoabbau zusammengefasst.

Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, wird die Stabilität von Stilbenverbindungen durch eine Donor-Akzeptor-Substitution erhöht.¹⁰³ Gleichzeitig sinkt dadurch die Quantenausbeute der Fluoreszenz. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass neben der oben

beschriebenen Photoreaktion wenigstens eine weitere Reaktion stattfindet oder ein größeres Gewicht bekommt.

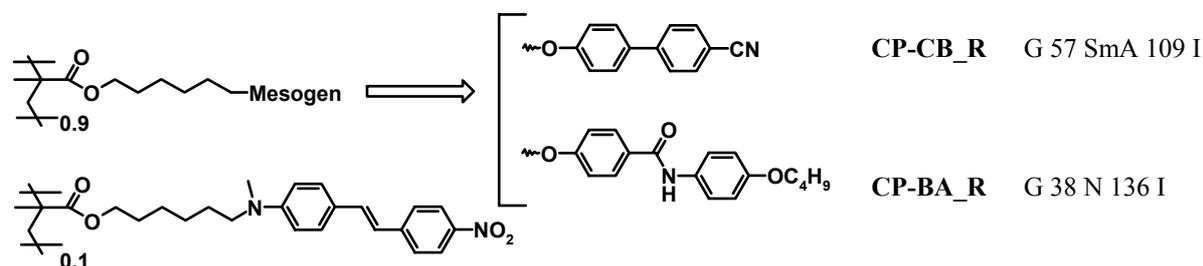


Abbildung 6-2: Struktur und Phasenübergänge der Stilben-Copolymere.

Untersucht wurde das Orientierungsverhalten von zwei Stilben-Copolymeren (**CP**), welche zu 10% aus 4-Nitro-4'-dialkylaminostilben (**_R**) und zu 90% entweder aus einer mesogenen 4-Cyano-4'-hexyloxy-biphenylgruppe (**CB**) oder einer 4-Butyloxy-4'-hexyloxybenzanilideinheit (**BA**) bestehen.ⁱ Die Polymere werden aufgrund ihrer Zusammensetzung mit **CP-CB_R** bzw. **CP-BA_R** bezeichnet. Beide Polymere sind flüssigkristallin, wobei Ersteres eine nematische und Letzteres eine smektisch-A-Phase ausbildet.

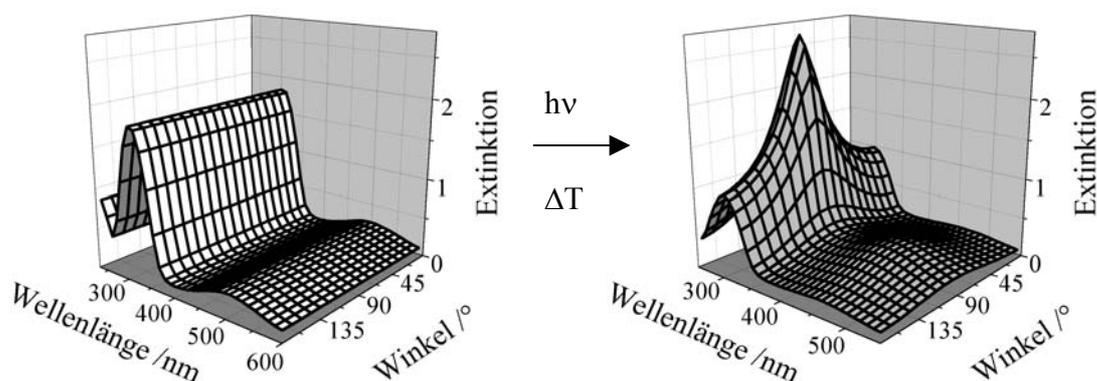


Abbildung 6-3: Winkelabhängiges UV/Vis-Spektrum von CP-CB_R vor (links) und nach (rechts) der lichtinduzierten (LP 325 nm, 135 s) und thermischen (3 Tage, 92°C) Orientierung.

Die LP-Bestrahlung und thermische Entwicklung ergibt wie bei den Azobenzopolymeren eine Orientierung senkrecht zur Ebene des eingestrahlt Lichtes. Dabei erfolgt die Induktion von Anisotropie durch winkelselektiven Photoabbau der Stilbeneinheit mit einem Dichroismus von $D_{460} = 0,03$, während die Extinktion an der

ⁱ IUPAC Namen in Kapitel A.3.

Cyanobiphenylbande konstant bleibt. Der Donor-Akzeptor-substituierte Stilbenchromophor ist also sowohl Fluorophor als auch photosensitive Einheit. Durch Tempern des Filmes auf 92°C für 3 Tage wurde die Ordnung des Stilbens auf einen beachtlichen Wert von $D_{460} = 0,48$, d. h. um den Faktor 16 verstärkt. Die Cyanobiphenylbande zeigt eine Ordnung von $D_{293} = 0,51$. Die thermische Selbstorganisation wirkt also kooperativ auf die Orientierung beider Seitengruppen. Das winkelabhängige UV/Vis-Spektrum von **CP-CB_R** vor und nach dem Bulk-Orientierungsprozess ist in Abbildung 6-3 zu sehen.

Abbildung 6-4 zeigt den Einfluss der Bestrahlungswellenlänge auf den Dichroismus nach erfolgter Bulk-Orientierung. Bei einer Bestrahlung mit 325 nm steigt der Dichroismus zunächst bis zu einem Photoumsatz von 25% auf einen Wert von 0,5 stark an, sinkt dann aber deutlich ab. Dieses Verhalten ist bekannt durch die thermische Entwicklung LP-bestrahlter Zimtsäureester-Copolymere und wurde mit einer Restriktion der flüssigkristallinen Eigenschaften durch die Photoprodukte erklärt (Kapitel 5.1). Die gebildeten Photoprodukte haben jedoch in den LP-bestrahlten **CP-CB_R**-Filmen keine orientierende Wirkung, da die Einheiten nach der thermischen Entwicklung der Ordnung senkrecht zum E-Feld-Vektor ausgerichtet sind. Eine Orientierung in diese Richtung kann nur durch winkelselektiven Photoabbau oder Photoorientierung hervorgerufen werden.

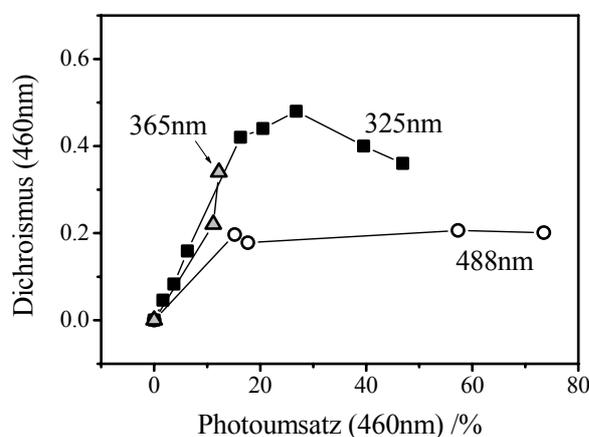


Abbildung 6-4: Dichroismus in CP-CB_R-Filmen nach photochemischer und thermischer Orientierung bei Verwendung verschiedener Bestrahlungswellenlängen: (■) 325 nm, (▲) 365 nm und (○) 488 nm.

Der stärkere Orientierungseffekt bei einer Bestrahlung mit 325 nm und 365 nm gegenüber einer Bestrahlung mit 488 nm kann damit erklärt werden, dass gleichzeitig eine photochemische E/Z- und eine Z/E-Isomerisierung stattfindet, die mit einer Lageänderung der Moleküle einhergeht, da bei dieser Wellenlänge in die Absorptionsbande der

Z-Isomere eingestrahlt wird. Tatsächlich wurde eine solche photochemische Z/E-Isomerisierung bei kurzwelliger Bestrahlung der Monomerverbindung **R** in PMMA beobachtet.¹⁰⁴ Ob es sich dabei um eine Photoorientierung, wie beim Azobenzol, handelt oder eine effizientere Isomerisierung, bei den kürzeren Bestrahlungswellenlängen, auftritt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Ein winkelselektiver irreversibler Photoabbau findet jedoch zusätzlich statt, wobei die Extinktion der Stilbeneinheiten unter Bestrahlung deutlich abnimmt und weder durch thermische Behandlung, noch durch Bestrahlung vollständig wiederhergestellt werden kann. Es wird deshalb vereinfachend davon ausgegangen, dass es sich im Fall der Orientierung des Donor-Akzeptor-substituierten Stilbens **R** um eine komplexe Photoreaktion handelt, wobei eine orientierende Wirkung auf die flüssigkristallinen Einheiten möglicherweise durch einen winkelselektiven Photoabbau erreicht wird. Zusätzliche Reorientierungseffekte wie bei einer Photoorientierung können vor allem unter einer kürzerwelligen Bestrahlung auftreten und die Orientierung verstärken.

Orientierte **CP-CB_R**-Filme zeigen eine Anisotropie der Fluoreszenz bei winkelselektiver Anregung. Die Fluoreszenz ist maximal, wenn die Probe senkrecht zur Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichtes angeregt wird und minimal, wenn die Anregung parallel dazu erfolgt. In einem orientierten Film wurde auf diese Weise ein dichroitisches Verhältnis von $R_{\text{flu}} = 2,8$ erreicht (Abb. 6-5). Bei Korrektur des Filtereffektes nach Gleichung 3-4 (Abschnitt 3.2.8) unter Verwendung der Extinktion von $E_{\text{II}} = 0,39$ erhöht sich dieser Wert auf $R_{\text{kor}} = 3,8$.

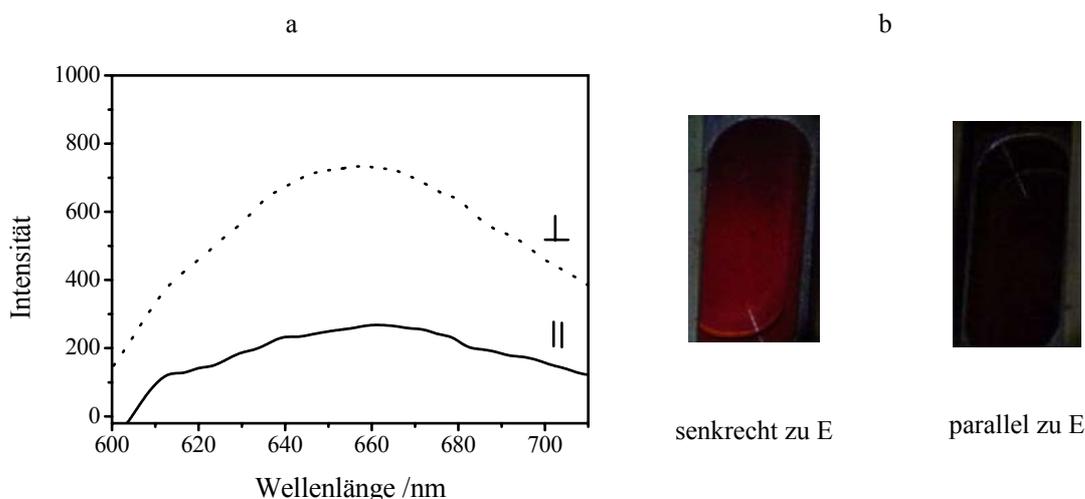


Abbildung 6-5: Fluoreszenzspektrum im Linearaufbau (a) und Emission (b) eines orientierten CP-CB_R-Filmes bei Anregung senkrecht und parallel zur Orientierungsrichtung.

Der Orientierungseffekt bei **CP-BA_R** ist gegenüber **CP-CB_R** nur geringfügig ausgeprägt. Trotz Variation der Bestrahlungsdosis und Bestrahlungswellenlänge konnte in den Filmen nur ein maximaler Dichroismus von $D = 0,13$ durch Bulk-Orientierung erreicht werden. Genau wie in **CP-CB_R** wurde aber eine Abhängigkeit des Orientierungseffektes von der Bestrahlungswellenlänge beobachtet. Abbildung 6-6 zeigt die Veränderung der winkelabhängigen Extinktion eines **CP-BA_R**-Filmes in der Stilbenbande bei 460 nm unter linear-polarisierter Bestrahlung und thermischer Behandlung in der Mesophase. Nach linear-polarisierter Bestrahlung wurde ein Dichroismus durch winkel-selektiven Photoabbau von $D_{460} = 0,01$ ermittelt, welcher auf einen Wert von $D_{460} = 0,13$ um den Faktor 13 verstärkt wurde.

Der Unterschied in der Effizienz der Orientierung von **CP-BA_R** und **CP-CB_R** ist ausschließlich auf die mesogene Gruppe zurückzuführen. So ist das Benzanilid im Gegensatz zu Cyanobiphenyl in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Diese können im Film eine Restriktion der Photoreaktion und damit eine Einschränkung der Orientierung bewirken. Tatsächlich wurden derartige Effekte beobachtet, wobei entweder eine stabile Polymermatrix aus vernetzten reaktiven Mesogenen¹⁰⁵ (RMM34; Merck) oder die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in einem gealterten benzanilidhaltigen Polymerfilm aus **AzoCP**¹⁰⁶ die Photoreaktion von lichtsensitiven Verbindungen einschränkt.

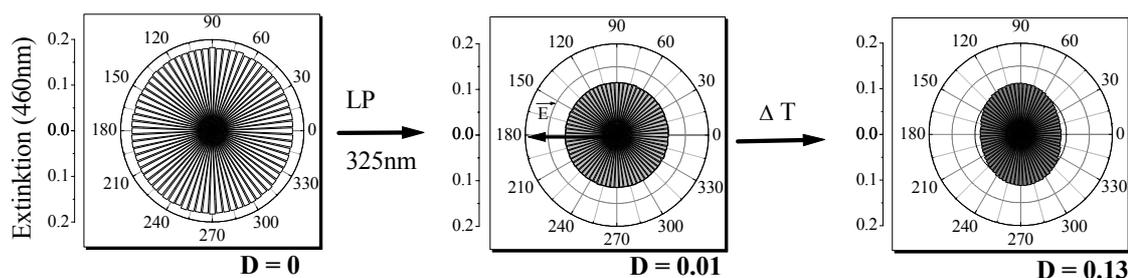


Abbildung 6-6: Winkelabhängige Extinktion eines **CP-BA_R**-Filmes im Ausgangszustand (links), nach LP-Bestrahlung mit 325 nm für 11 min (Mitte) und thermischer Behandlung bei 93°C (rechts).

6.2 Lichtinduzierte Orientierung von Anthrazenpolymeren

Die Bulk-Orientierung von Anthrazenpolymeren kann wie im Falle der Stilben-Copolymere durch eine winkelselektive Photoreaktion erfolgen. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln 4.3 und 5.2 angeführt wurde, erfährt Anthrazen unter Bestrahlung einen Photoabbau in 9,10-Position. Dabei erfolgt der Abbau des zentralen aromatischen Ringes durch Oxidation (Abb. 6-7a) oder [4+4]-Cycloaddition (Abb. 6-7b, c). Es ist deutlich zu sehen, dass weder das Oxidationsprodukt noch das Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Cycloaddukt gegenüber der Ausgangsverbindung **G** eine Verlängerung des Moleküls aufweisen. Die Photoprodukte sollten daher niedermolekulare Flüssigkristalle oder flüssigkristalline Seitengruppen nicht parallel zum E-Feld-Vektor orientieren können.

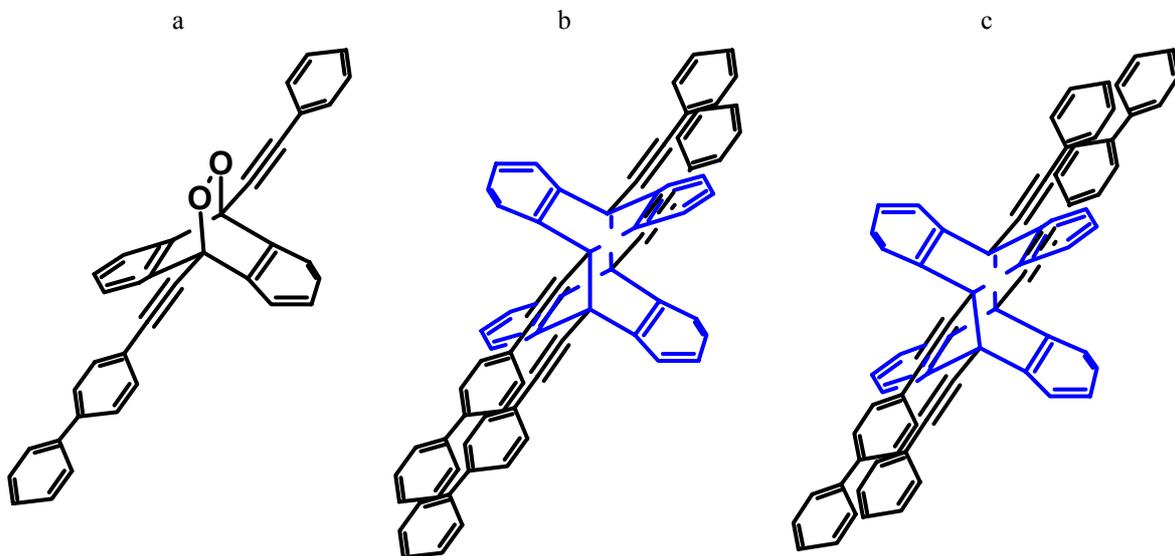


Abbildung 6-7: Photoprodukte des Anthrazens **G**: a) Oxidationsprodukt, b) [4+4]-Kopf-Kopf-Cycloaddukt, c) [4+4]-Kopf-Schwanz-Cycloaddukt.

Bei der Orientierung von **ZimTP_G**-Filmen wurde festgestellt, dass ein gravierender Unterschied im Orientierungsverhalten zwischen mit PVA-bedeckten und unbedeckten Filmen besteht. Filme, welche mit einer PVA-Deckschicht versehen wurden, orientieren sich unter LP-Bestrahlung für eine Dauer von 60 s bei 325 nm und anschließendem Tempern in der Mesophase, wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, mit $D_{489} = 0,70$ und einer Ausrichtung der Einheiten parallel zum E-Feld-Vektor, d. h. in Richtung der Photocycloaddukte des Zimtsäureesters (Abb. 6-8a). Filme ohne PVA-Deckschicht orientieren sich dagegen genauso stark mit $D_{489} = 0,70$ und einer Ausrichtung der Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor. Die Bestrahlungszeit betrug dabei mit 10 s nur

1/6 derer bedeckter Filme (Abb. 6-8b). Die Photooxidation am unbedeckten Film ist also äußerst effizient, so dass nur durch den Schutz der Anthrazengruppe eine orientierende Wirkung durch die Cycloaddukte des Zimtsäureesters erreicht werden kann (Kapitel 5.2).

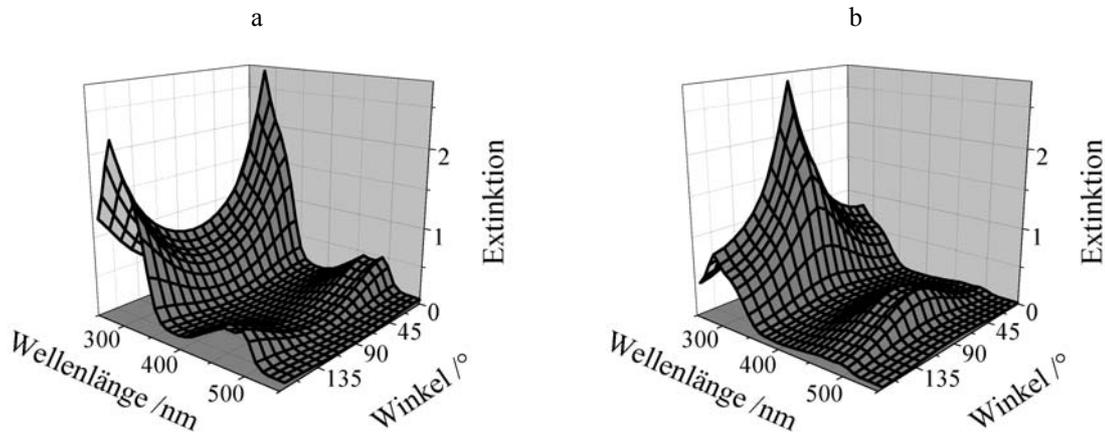


Abbildung 6-8: Winkelselektive UV/Vis-Spektren orientierter ZimTP_G-Filme: mit einer PVA-Deckschicht (a) und ohne (b). In beiden Fällen wurde bis zu einer Minute LP mit 325 nm im Winkel von 0° bestrahlt und anschließend bei 93°C thermisch behandelt.

Durch oxidativen Photoabbau orientierte **ZimTP_G**-Filme zeigen eine Anisotropie der Fluoreszenz bei winkelselektiver Anregung. Die Fluoreszenz ist maximal, wenn die Probe senkrecht zum Bestrahlungslicht angeregt wird und minimal, wenn die Anregung parallel dazu erfolgt. In einem Film wurde auf diese Weise ein dichroitisches Verhältnis von $R_{\text{flu}} = 4,1$ unter Verwendung einer Anregungswellenlänge von 463 nm erreicht (Abb. 6-9). Bei Korrektur des Filtereffektes nach Gleichung 3-4 (Abschnitt 3.2.8) unter Verwendung der Extinktion von $E_{\text{II}} = 0,38$ erhöht sich dieser Wert auf $R_{\text{korr}} = 5,7$.

Um die Orientierung durch [4+4]-Cycloaddition in **ZimTP_G** zu untersuchen, wurden Proben mit PVA abgedeckt, um die Photooxidation zu unterbinden und bei 488 nm linear-polarisiert bestrahlt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert ausschließlich die Anthrazeneinheit; eine Photoreaktion der Zimtsäure kann also ausgeschlossen werden. Die so präparierten Filme zeigen eine langsame Photoreaktion; ein Abbau des Farbstoffes um 9,3% wurde erst nach 45 min Bestrahlung erreicht. Die [4+4]-Photocycloaddition ist also so langsam, dass sie die Orientierungsreaktion bei einer Bestrahlung mit 325 nm nicht stört. Die Orientierung PVA bedeckter **ZimTP_G**-Filme in Abschnitt 5.2 ist also ausschließlich auf die Photoreaktion der Zimtsäure zurückzuführen.

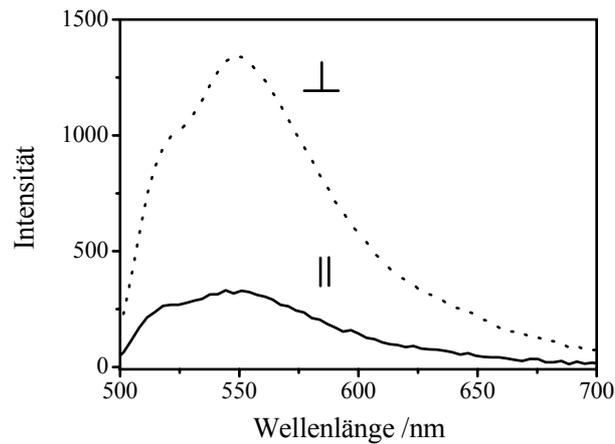


Abbildung 6-9: Fluoreszenz eines in Gegenwart von Sauerstoff orientierten ZimTP_G-Filmes bei Anregung senkrecht und parallel zur Orientierungsrichtung.

Die Ordnung in PVA-bedeckten **ZimTP_G**-Filmen, die mit 488 nm linear-polarisiert bestrahlt und anschließend getempert wurden, ist mit $D_{489} = 0,21$ geringer als die der bei 325 nm bestrahlten und thermisch behandelten unbedeckten oder bedeckten Filme. Eine Ursache könnte die Störung der flüssigkristallinen Eigenschaften aufgrund des sterisch anspruchsvollen [4+4]-Photocycloadduktes sein.

6.3 Photo-Fries-Orientierung

Wie Fluoreszenzfarbstoffe zeigen auch verschiedene mesogene Gruppen unter Bestrahlung einen Photoabbau. Gut bekannt ist dabei der Photoabbau von aromatischen Estern. Phenyl- oder Biphenylbenzoate unterliegen bei Bestrahlung der Photo-Fries-Reaktion, wobei eine Spaltung der Esterbindung und eine Anlagerung des Restes bevorzugt in ortho-Stellung erfolgt (Abb. 6-10). Eine Stabilisierung des Photoprodukts findet über die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung statt.

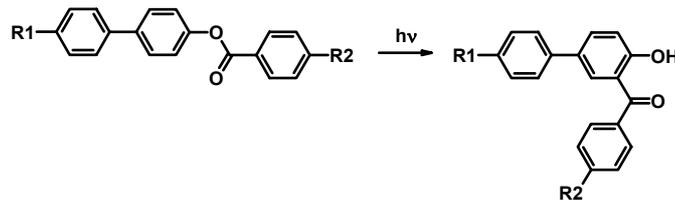
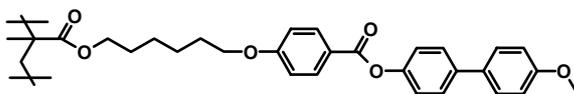


Abbildung 6-10: Photo-Fries Reaktion von Biphenylbenzoat.

Die Photo-Fries-Reaktion hängt stark von der Matrix bzw. der Art der entsprechenden Radikale ab. Sie kann in Polymerfilmen unterdrückt sein, in vielen Fällen findet sie jedoch auch in diesen statt.

Um die Auswirkung der Photo-Fries-Reaktion auf eine Bulk-Orientierung zu untersuchen, wurde ein Biphenylbenzoathomopolymer untersucht. Die 4-Methoxy-4'-hexyloxy-biphenylbenzoateinheit im untersuchten Homopolymer (Abb. 6-11) ist dabei gleichzeitig photosensitive und mesogene Einheit.



HP-BPB G 50 SmA 132 N 267I

Abbildung 6-11: Struktur und Phasenübergänge des Biphenylbenzoathomopolymers.

Wird ein **HP-BPB**-Film bestrahlt, bildet sich eine Bande aus, die dem ortho-Photo-Fries-Produkt zugeordnet werden kann und zwischen 300-350 nm absorbiert. Gleichzeitig wird die Absorptionsbande des Biphenylbenzoats mit einem Absorptionsmaximum von 267 nm abgebaut. Bei LP-Bestrahlung erfolgt der Abbau der Bande von **HP-BPB** und der Aufbau der Photo-Fries-Bande winkelselektiv. Dabei ergibt sich eine Anisotropie mit einer

maximalen Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor unterhalb 300 nm und parallel zu E oberhalb von 300 nm (Abb. 6-12).

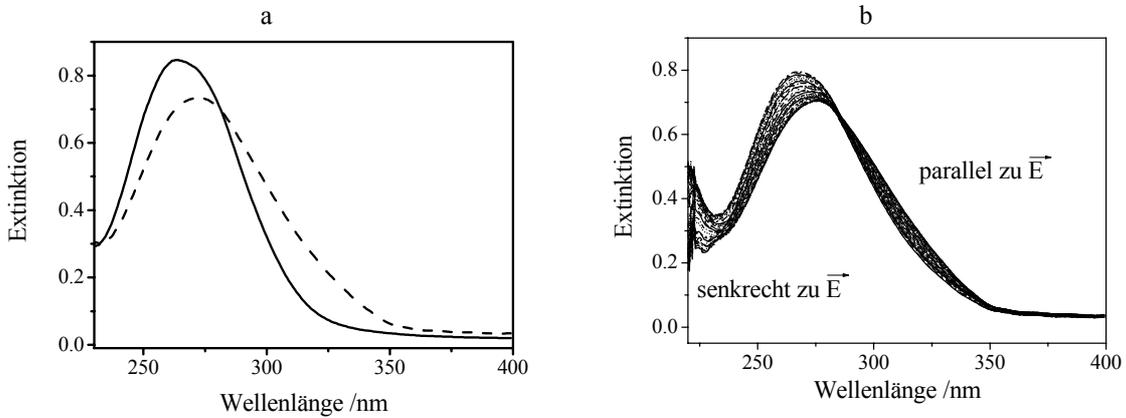


Abbildung 6-12: a) Extinktionsspektren eines HP-BPB-Filmes vor und nach LP-Bestrahlung mit 325 nm für 20 min und b) winkelahängiges Extinktionsspektrum nach Bestrahlung.

Interessanterweise orientiert sich der Film beim Tempern mit 150°C oder 200°C in der nematischen Phase parallel zu E, in Richtung der Photo-Fries-Produkte, so dass streng genommen nicht mehr von einer Orientierung durch winkelselektiven Abbau, wie in den Kapiteln 6.1 und 6.2, gesprochen werden kann. Die Orientierungsrichtung belegt, dass die Ausrichtung der LC-Einheiten durch eine winkelselektive Produktbildung erfolgt ist. Das beobachtete Phänomen wird nachfolgend als Photo-Fries-Orientierung bezeichnet.

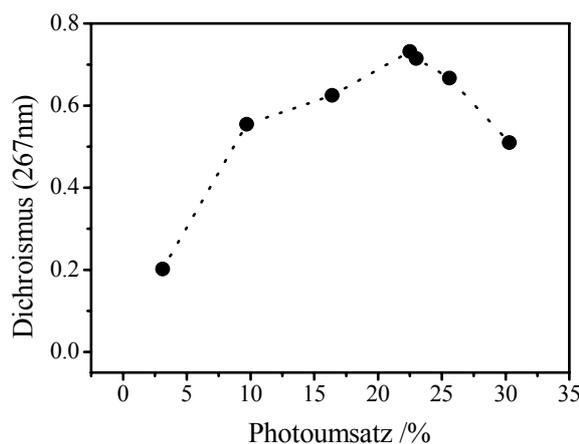


Abbildung 6-13: Dichroismus in HP-BPB-Filmen nach LP-Bestrahlung bei 325 nm und thermischer Selbstorganisation bei 200°C für 2 h.

In Abbildung 6-13 ist erkennbar, dass eine maximale Orientierung mit $D_{267} = 0,73$ durch einen Photoumsatz von etwa 20% erreicht werden kann. Unterhalb dessen wird eine Einschränkung der Orientierung beobachtet, die möglicherweise auf eine ungenügende Anzahl an anisometrischen Photoprodukten bei niedriger Bestrahlungsdosis zurückzuführen ist. Oberhalb des optimalen Photoumsatzes zeigt sich eine Limitierung der Orientierung, da möglicherweise zu viele mesogene Einheiten abgebaut wurden und dadurch keine optimale Orientierung mehr erreicht werden kann.

6.4 Ausblick und praktische Verwendung

Aufbauend auf der Erkenntnis, dass für die Orientierung flüssigkristalliner Polymere bereits kleine Anisotropien ausreichend sind, wurde der Photoabbau und die Orientierungswirkung von Fluoreszenzfarbstoffen in flüssigkristallinen Polymeren untersucht. Es wurde festgestellt, dass ein winkelselektiver Abbau von Chromophoren ebenso effektiv zur Orientierung flüssigkristalliner Systeme genutzt werden kann, wie die bereits bekannte Photoorientierung oder winkelselektive [2+2]-Photocycloadditionsreaktion. Interessant ist, dass man in den untersuchten Anthrazenterpolymeren je nach Deckschicht eine Orientierung senkrecht oder parallel zum E-Feld-Vektor erreichen kann. Dabei wird die orientierende Wirkung entweder durch winkelselektiv gebildete Photoprodukte des Zimtsäureesters oder winkelselektive Photooxidation der Anthrazeneinheiten bewirkt. Die Ordnung der Anthrazenbande ist in beiden Fällen mit $D = 0,7$ gleich groß.

Die Art des Photoabbaus ist für das Orientierungsverhalten weniger entscheidend als vielmehr die Tatsache, dass die verbleibenden Einheiten, verglichen mit den Photoprodukten, eine stärkere Anisometrie aufweisen; die Orientierung erfolgt daher in Richtung der nicht reagierten Einheiten, senkrecht zum E-Feld-Vektor des Lichtes. Dieser Mechanismus ist von entscheidender Bedeutung für die anwendungsorientierte Suche nach weiteren photosensitiven Verbindungen, wobei die Farbigkeit nach Wunsch und Verbindung wählbar ist. Eine Vielzahl nicht-photostabiler Verbindungen könnten so für Orientierungseffekte im Volumen flüssigkristalliner Polymere genutzt werden. Dabei ist es jedoch erforderlich, darauf zu achten, dass die Photoprodukte die flüssigkristalline Ordnung nicht oder nicht zu stark stören. Diese Systeme könnten sowohl als **anisotrope Absorber** als auch als **Emitter** verwendet werden.

Als Spezialfall ist die gefundene Photo-Fries-Orientierung anzusehen. Die Orientierung der flüssigkristallinen Einheiten erfolgt entlang der gebildeten Photoprodukte parallel zum E-Feld-Vektor. Die effiziente Orientierung des relativ einfach herstellbaren Materials eröffnet neue Möglichkeiten für dessen Verwendung als photosensitive Einheit. Zu bemerken ist dabei, dass bereits ein Großteil der im kommerziellen Bereich eingesetzten Flüssigkristalle aromatische Ester sind. Ebenso wie Alkoxy-substituierte Zimtsäureester sind diese Verbindungen farbneutral und deshalb für den Einsatz als optische Komponenten, z. B. als **Phasenverschiebungselemente** in Displays, geeignet. Wie bei allen anderen untersuchten photosensitiven Systemen ist aufgrund der lichtinduzierten Orientierung eine strukturierte, pixelweise Ausrichtung möglich.

7. Donor-Akzeptor-substituierte Ethene

Basierend auf den bisher vorgestellten Ergebnissen wurde nach farbneutralen Substanzen gesucht, die bei linear-polarisierter Bestrahlung wie Azobenzen eine reversible Photoorientierung zeigen. Ziel ist es, eine Verbindungsklasse mit diesem Eigenschaftsprofil zu entwickeln und deren Orientierungsverhalten in flüssigkristallinen Polymeren zu untersuchen.

7.1 Donor-Akzeptor-substituierte Ethene in PMMA

Wie bei Azobenzen ist für eine solche Verbindung eine Doppelbindung erforderlich, um eine lichtinduzierte Rotation zu gewährleisten, so dass eine Isomerisierung oder eine andere Konfigurationsveränderung eintritt. Die Ausgangshypothese besteht darin, dass für die Photoorientierung kein stabiles Photoprodukt erforderlich ist, sondern dass ein metastabiler Zustand oder nur lichtinduzierte Dynamik im Sinne einer Rotation ausreicht. Im letzten Kapitel und in Abschnitt 4.2 wurde beschrieben, dass eine Donor-Akzeptor-Substitution einen Photoabbau verhindern oder einschränken kann. Eine starke Donor-Akzeptor-Substitution am Stilben ergibt jedoch eine starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, so dass die Verbindungen farbig werden. Es wurde deshalb ein Ethen gewählt, welches an der Doppelbindung Donor-Akzeptor-substituiert ist (Abb. 7-1). Als Donor wirkt ein Dischwefelfünf- oder -sechsring und als Akzeptor eine Cyano- und eine Estergruppe. Aufgrund der enthaltenen Doppelbindung, wird angenommen, dass die Verbindungen bei Anregung um die Doppelbindung rotieren können. Belegt wird diese Annahme durch Untersuchungen von Feringa, van Delden, Koumura und Geertsema,¹⁰⁷⁻¹¹⁰ welche die Rotation um die Doppelbindung von Donor-Akzeptor-substituierten Ethenen, die sperrige Reste enthalten, nachgewiesen haben.

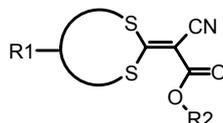


Abbildung 7-1: Photosensitive Gruppe der entwickelten Verbindungsklasse.

Bei geeigneter Substitution der Einheit durch R1 und R2 kann das Molekül verlängert werden, so dass bei einer lichtinduzierten Rotation um die Doppelbindung eine verstärkte Wechselwirkung mit der Matrix stattfindet. Je stärker die Wechselwirkung mit der Matrix,

umso größer ist der erwartete Orientierungseffekt. Bei Raumtemperatur findet keine thermische Rotation statt. So wurde bei Verbindungen dieser Art eine thermische Rotationsbarriere von ca. 100°C ermittelt.¹¹¹ Eine Rotation um die Doppelbindung kann also ausschließlich unter Bestrahlung stattfinden. Der Chromophor bleibt unabhängig von der Rotationsbewegung immer der Gleiche, es findet also keine Veränderung am π -System statt. Die Verbindung ist damit nicht photochrom.

Es wurden verschiedene Strukturtypen (Abb.7-2a) realisiert, die bei Typ 1 im zentralen Chromophor einen in 4-Position-substituierten Dischwefelsechsring (**M2-M7**, **M10**) oder bei Typ 2 in 3-Position-substituierten Dischwefelsechsring (**M15**, **M16**) oder bei Typ 3 einen Dischwefelfünfring (**M9**, **M11-M14**) enthalten.ⁱ Typ 1 wurde zusätzlich in Typ 1a und Typ 1b unterteilt, wobei Typ 1a durch eine und Typ 1b durch eine fehlende Methylengruppe zwischen Cyclohexylring und Carboxylgruppe gekennzeichnet ist. Die verschiedenen Typen zeichnen sich durch verschiedene Geometrien aus. Während die hypothetische Rotation um die Doppelbindung bei Typ 1 kaum eine Änderung bewirkt, zeigen sich bei Typ 2 und Typ 3 starke geometrische Unterschiede zwischen zwei sich bildenden Isomeren.

Als Beispiel wird zunächst Verbindung **M11** vorgestellt. Wie in Abbildung 7-2b zu sehen ist, besteht **M11** aus einer zentralen Donor-Akzeptor-substituierten Etheneinheit und ist durch einer Hexylgruppe (R1) mit dem Dischwefelfünfring verknüpft und mit einer Bicyclohexylgruppe an der anderen Seite verestert (R2).

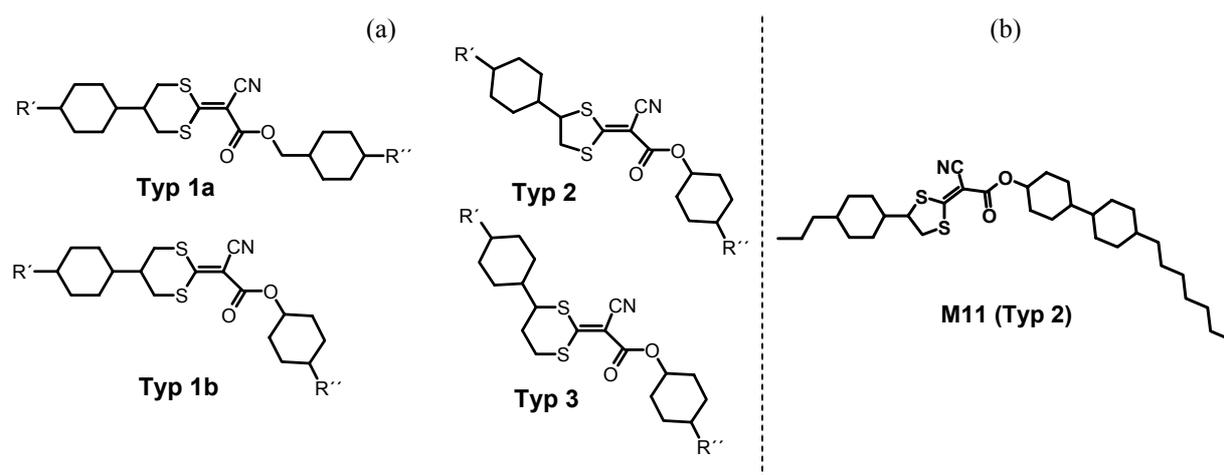


Abbildung 7-2: Strukturtypen der Donor-Akzeptor-substituierten Ethene (a) und Beispiel M11 (b).

ⁱ Formeln der Verbindungen siehe Kapitel 3.1, Tabelle 3.3.

Dass eine effektive lichtinduzierte Orientierung erfolgt, belegt die linear-polarisierte Bestrahlung der Verbindung **M11** in PMMA (Abb. 7-3). Dabei wurde nach einer LP-Bestrahlung mit einer Dosis von 252 J/cm^2 am Absorptionsmaximum ein Dichroismus mit $D_{320} = 0,18$ und eine Ausrichtung der Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor erreicht. Die Induktion ist mit einer Abnahme der mittleren in-plane Extinktion verbunden. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht mit Sicherheit geklärt; es wird jedoch vermutet, dass sich ein Teil der Chromophore während der Photoreaktion out-of-plane orientiert. Eine weitere Photoreaktion neben einer Isomerisierung bzw. Photoorientierung kann aber nicht ausgeschlossen werden.

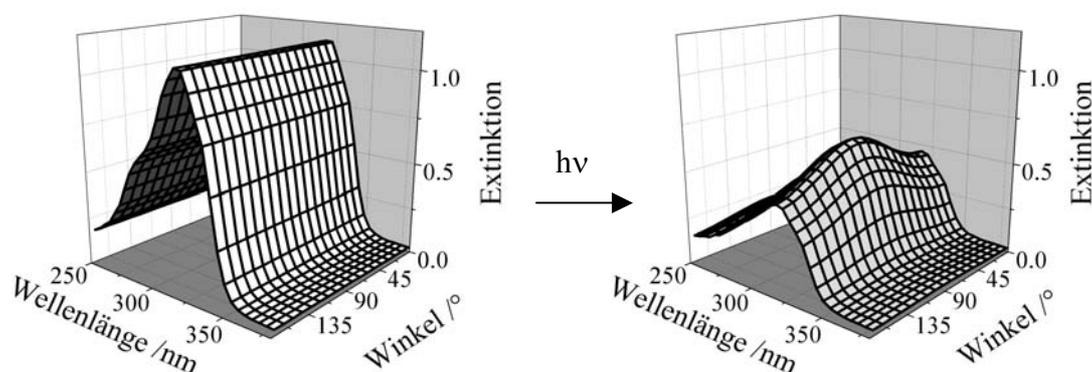


Abbildung 7-3: Winkelabhängige Extinktion von **M11** in PMMA vor (links) und nach (rechts) der LP-Bestrahlung mit 325 nm und einer Dosis von 252 J/cm^2 .

Im Gegensatz zu **M11** (Typ 2) ist die Orientierung der Verbindungen des Typs 1, der bei Rotation um die Doppelbindung nur eine geringe oder keine Änderung der Geometrie bewirkt, mit $D_{332} < 0,05$ sehr klein. Die Orientierungseffizienz ist dabei in Verbindungen von Typ 1b (ohne Methylengruppe) etwas stärker ausgeprägt als bei Verbindungen von Typ 1a (mit Methylengruppe). Exemplarisch ist die Induktionskurve der Verbindungen **M4** (Typ 1a) und **M5** (Typ 1b), in Abbildung 7-4 zu sehen. Verglichen mit den Verbindungen des Typs 1 zeigen die stärker gewinkelten Verbindungen **M11** (Typ 2) und **M16** (Typ 3) eine deutlich ausgeprägtere Effizienz der Orientierungsreaktion. Die Abhängigkeit der Effizienz der Orientierung von der Winkeländerung bei Rotation um die Doppelbindung und die vergleichsweise hohe Ordnung bei Ausrichtung der Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor, sprechen klar für einen Photoorientierungsmechanismus.

Es wurde beobachtet, dass die Abnahme der mittleren in-plane Extinktion der Dischwefel-sechsringverbindungen des Typs 1 und 3 bei Bestrahlung in PMMA nicht so stark ausgeprägt sind wie bei den Dischwefelfünfringverbindungen. Bei Bestrahlung der

Sechsringverbindungen in Lösung zeigte sich keine Abnahme der Extinktion. Es wird deshalb vermutet, dass die Sechsringverbindungen in PMMA unter der Bestrahlung stabil sind und ausschließlich eine Photoorientierung ähnlich wie bei Azobenzen erfolgt. Da die Reaktion im Gegensatz zu letzteren nur auf photochemischem Weg erfolgt und keine Photochromie beobachtet wird, kann bei diesen Verbindungen von reinen Photorotoren gesprochen werden.

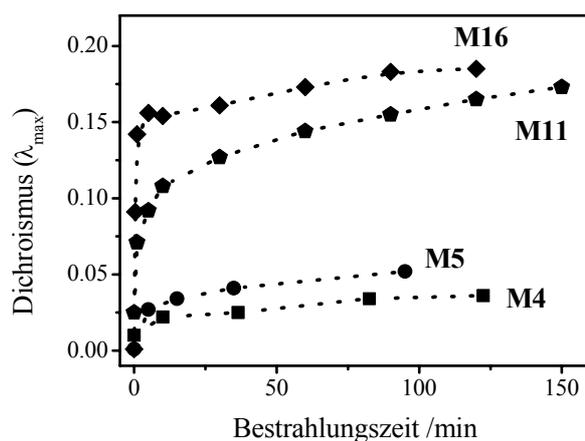


Abbildung 7-5: Photochemisch induzierter Dichroismus bei LP-Bestrahlung bei 325 nm in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

In Tabelle 7-1 sind der Dichroismus der verschiedenen Verbindungen in PMMA, die mit 325 nm und einer Dosis von 108 J/cm² linear-polarisiert bestrahlt wurden, und deren Absorptionsmaxima zusammengefasst. Bemerkenswert ist, dass die Verbindungen des Typs 2 gegenüber den Verbindungen des Typs 1 eine hypsochrome und die Verbindungen des Typs 3 eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums aufweisen. Die Unterschiede in den UV-Spektren bei ansonsten identischer photosensitiver Gruppe sind somit auf die verschiedenen Geometrien der einzelnen Verbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur zurückzuführen.

Tabelle 7-1: Dichroismus und Absorptionsmaxima der Monomere nach LP-Bestrahlung in PMMA.

Eintrag	Typ	$A_{\max}^{\text{a)}$	$D^{\text{b)}$	Eintrag	Typ	$A_{\max}^{\text{a)}$	$D^{\text{b)}$
M1	c)	332	0,006	M10	1b	333	0,094
M2	1	332	0,026	M11	2	320	0,155
M3	1a	332	0,035	M12	2	316	0,152
M4	1a	332	0,034	M13	2	318	0,216
M5	1b	332	0,052	M14	2	318	0,228
M6	1a	334	0,026	M15	3	329	0,093
M7	1b	332	0,056	M16	3	339	0,183
M8	c)	333	0,069	M17	c)	359	0,028
M9	2	320	0,146				

^{a)} Absorptionsmaximum der monomeren Verbindung in PMMA (Angabe in nm).

^{b)} Dichroismus nach linear-polarisierter Bestrahlung bei 325 nm mit einer Dosis von 108 J/cm² in PMMA.

^{c)} Typ nicht zuordenbar.

Zur Untersuchung in flüssigkristallinen Polymeren wurde eine Verbindung des Typs 1b (**M10**) und eine Verbindung des Typs 2 (**M14**) ausgewählt. Beide Verbindungen sind in der Tabelle markiert.

7.2 Lichtinduzierte Orientierung und Re-Orientierung in LC-Polymeren

Um die Effizienz der Orientierung und die thermischen Selbstorganisationsprozesse in flüssigkristallinen Polymeren zu studieren, wurden Polymere entwickelt, welche die monomeren Verbindungen **M10** und **M14** und eine flüssigkristalline Komponente enthalten.ⁱ

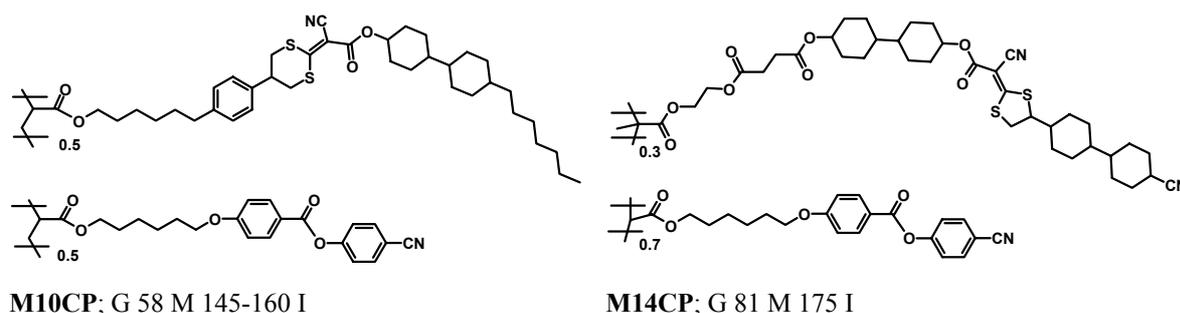


Abbildung 7-6: Strukturen ausgewählter flüssigkristalliner Copolymere.ⁱⁱ

Die erhaltenen Copolymere **M10CP** und **M14CP** bestehen aus 50% bzw. 30% der photosensitiven Gruppe **M10** bzw. **M14** und 50% bzw. 70% eines mesogenen Phenylbenzoats RM23 (Abb. 7-6). In den Copolymeren ist die photosensitive Gruppe mit dem Dischwefelfünfring über die Carbonylgruppe mit einer Bicyclohexylgruppe und einem flexiblen Spacer an der Polymerhauptkette angebunden (**M14CP**), wohingegen die photosensitive Gruppe von **M10CP** über den Dischwefelsechsring mit einer Phenylgruppe und einem Alkylspacer mit der Polymerhauptkette verbunden ist. Beide Polymere sind flüssigkristallin.

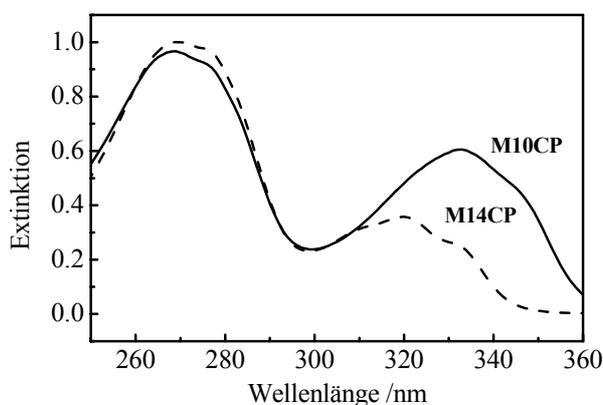


Abbildung 7-7: UV-Spektren von Copolymer M10CP und M14CP in THF.

ⁱ Die Synthese wurde von D. Prescher, IDM Teltow, durchgeführt.

ⁱⁱ Die flüssigkristalline Phase M ist nicht eindeutig charakterisiert.

Wie in Abbildung 7-7 zu sehen, ist die mesogene Gruppe mit einem Absorptionsmaximum bei 267 nm spektral deutlich von der photosensitiven Gruppe mit einem Absorptionsmaximum von 320 nm (**M14CP**) bzw. 332 nm (**M10CP**) getrennt. Damit können bei der Bestrahlung der photosensitiven Gruppe unerwünschte photochemische Reaktionen der mesogenen Einheit, wie z. B. die Photo-Fries-Reaktion, vermieden werden. Analog zu den UV-Spektren der Verbindungen mit dem Dischwefelfünfring und Dischwefelsechsring in PMMA zeigt die stärker gewinkelte photosensitive Gruppe von **M14CP** eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.

Wird ein **M10CP**-Film für die Dauer von 90 min bei 325 nm linear-polarisiert bestrahlt, so wird in der Matrix des Copolymers eine Anisotropie mit einem resultierenden Dichroismus von $D_{333} = 0,13$ und einer Ausrichtung der Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor erreicht. Der Dichroismus ist deutlich höher als der, der durch Bestrahlung des analogen Monomers **M10** in PMMA, erzielt wurde. Solch eine hohe lichtinduzierte Anisotropie in dünnen Filmen ist bisher nur von Azobenzopolymeren bekannt, die unter linear-polarisierter Bestrahlung Photoorientierung zeigen, wobei wiederholte Photo-selektionsprozesse im photostationären Gleichgewicht stattfinden. Wird der Film anschließend 3 Tage lang bei 85°C in der flüssigkristallinen Phase getempert, wird die Ordnung auf einen Wert von $D_{333} = 0,55$ um den Faktor 4,2 verstärkt (Abb. 7-8).

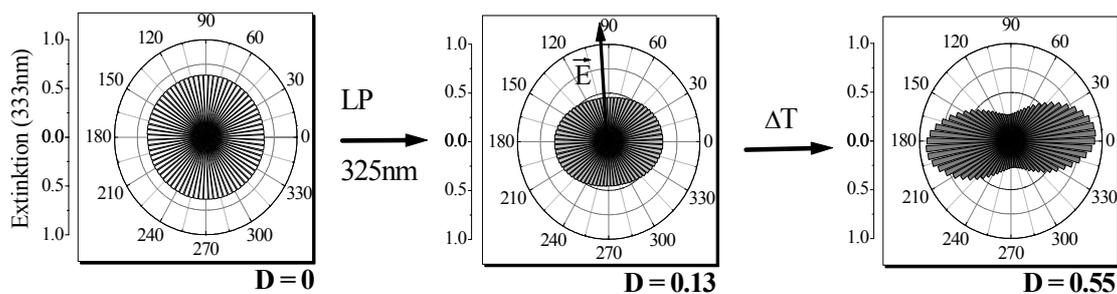


Abbildung 7-8: Winkelabhängige Extinktion bei 333 nm eines **M10CP**-Filmes vor der Bestrahlung (links), nach LP-Bestrahlung für 90 min bei 325 nm (Mitte) und nach Erwärmen auf 85°C für 3 Tage (rechts).

Die Anisotropie kann durch polarisierte Absorptionsmessungen an beiden Seitengruppen ermittelt werden, wobei deutlich wird, dass die Orientierung kooperativ erfolgt und sich damit über den gesamten Polymerfilm erstreckt. So beträgt der lichtinduzierte Dichroismus an der Phenylbenzoatseitengruppe $D_{270} = 0,09$ und wird durch Tempern auf den Wert $D_{270} = 0,48$ verstärkt.

Wird die mittlere in-plane Extinktionⁱⁱⁱ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Dauer der thermischen Behandlung bei 85°C dargestellt (Abb. 7-9), wird erkennbar, dass die Extinktion unter LP-Bestrahlung deutlich abnimmt, während gleichzeitig eine optische Anisotropie induziert wird. Dieses Verhalten wurde bei Azobenzen ebenfalls beobachtet und kann mit einer E/Z-Isomerisierung und der Induktion einer oblaten Ordnung erklärt werden. Im Gegensatz zu Azobenzen ist in **M10CP**-Filmen die photochemische Induktion (Kapitel 4.1) von Anisotropie nicht nur mit einem Verlust an mittlerer in-plane Extinktion verbunden, sondern gleichzeitig mit einer Abnahme an Extinktion, die sowohl senkrecht als auch parallel zum E-Feld-Vektor erfolgt. Da in der untersuchten photosensitiven Gruppe die Rotation um die Doppelbindung UV/Vis-spektroskopisch nicht erfasst werden kann, erklärt sich die Abnahme der mittleren in-plane Extinktion nur mit Orientierungsphänomenen im dreidimensionalen Raum, wie beispielsweise die Induktion einer oblaten Ordnung. Dafür spricht, dass bei der thermischen Behandlung die mittlere in-plane Extinktion wieder auf einen Wert von 94% der Ausgangsextinktion ansteigt, wobei die Extinktion senkrecht zum E-Feld-Vektor beim Tempern stark ansteigt und parallel dazu absinkt, wobei sich eine hohe optische Anisotropie ausbildet. Dies lässt auf eine Verstärkung der Ordnung in der Substratebene schließen.

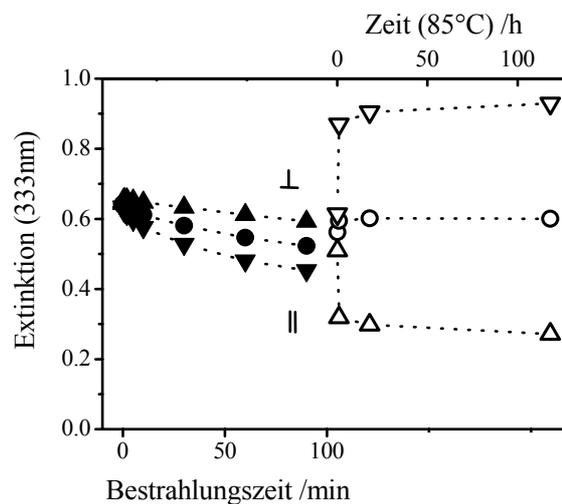


Abbildung 7-9: Zeitlicher Verlauf der mittleren in-plane Extinktion (●), den Extinktionen parallel (▼) und senkrecht (▲) zum E-Feld-Vektor bei Bestrahlung (gefüllte Symbole) und thermischer Behandlung bei 85°C (ungefüllte Symbole).

ⁱⁱⁱ Berechnung von A_{ip-av} nach Formel A-19; siehe Kapitel A.2.

Der Verlauf der Extinktion bei 333 nm in **M10CP** unter LP-Bestrahlung und thermischer Behandlung ist ein weiteres Indiz dafür, dass keine irreversiblen Photoreaktionen stattfinden und dass das Orientierungsverhalten auf einem Photoorientierungsmechanismus beruht. Sowohl die lichtinduzierte als auch die thermische Orientierung verläuft kooperativ auf die jeweils andere funktionale Gruppe.

Im Polymer **M14CP**, welches eine stärker gewinkelte Verbindung des Typs 2 mit Dischwefelfünfring **M14** enthält, ist die lichtinduzierte Orientierung noch deutlicher ausgeprägt. Durch linear-polarisierte Bestrahlung wird ein Dichroismus von bis zu $D_{320} = 0,27$ erreicht, wobei die Induktion der Ordnung zunächst schnell, dann aber langsamer erfolgt. Gleichzeitig zeigt sich, wie bei **M10CP**, eine Abnahme der Extinktion (Abb. 7-10), die jedoch bei der stärker gewinkelten Verbindung noch deutlicher ausgeprägt ist. Die Induktionskurve des Dichroismus weist eine starke Ähnlichkeit mit der des Azobenzens auf. Eine orientierende Wirkung auf Grundlage einer winkelselektiven Cycloaddition (vgl. Kapitel 5) oder eines winkelselektiven Abbaus (vgl. Kapitel 6) kann aufgrund der hohen lichtinduzierten Ordnung und der Richtung der orientierten Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor nach dem thermischen Orientierungsschritt ausgeschlossen werden.

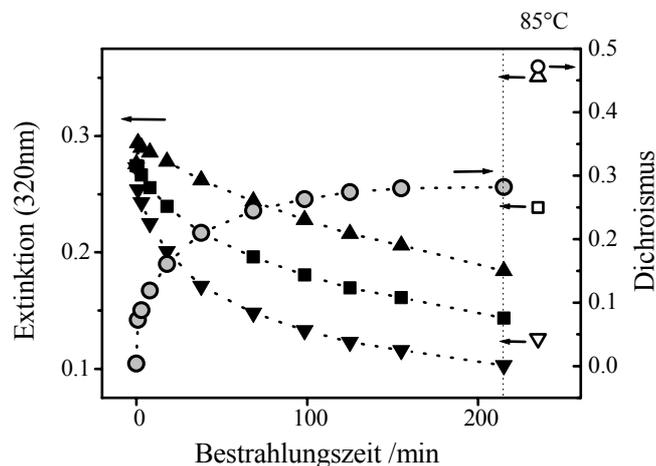


Abbildung 7-10: Mittlere in-plane Extinktion (■), Extinktionen senkrecht (▲) und parallel (▼) zum E-Feld-Vektor und Dichroismus (●) eines M14CP-Filmes unter LP-Bestrahlung mit 325 nm (gefüllte Symbole) und thermischer Verstärkung bei 85°C für 1 Tag (ungefüllte Symbole).

Beim Tempern in der flüssigkristallinen Phase des Polymers zeigte sich, wie bei azobenzehaltigen flüssigkristallinen Polymeren, eine Zunahme der mittleren in-plane Extinktion, der in **M14CP** auf 87% des Ausgangswertes steigt. Gleichzeitig erfolgt eine

Verstärkung des Dichroismus auf einen Wert von $D_{320} = 0,47$. Der Verlauf der mittleren in-plane Extinktion unter LP-Bestrahlung und thermischer Behandlung lässt vermuten, dass neben einer reversiblen Orientierungsreaktion, einer Photoorientierung, ein weiterer Photoprozess stattfindet. Belegt wird diese Vermutung dadurch, dass bei Bestrahlung mit geringer Dosis ($2,4 \text{ J/cm}^2$) und einer geringen lichtinduzierten Ordnung von $D_{320} = 0,06$ eine thermische Orientierung der Einheiten parallel zum E-Feld-Vektor bewirkt werden kann (Abb. 7-11a). Wie in Abbildung 7-11b zu sehen, ist der erzeugte Dichroismus dabei mit $D_{320} = 0,47$ genau so hoch wie nach einer Bestrahlung mit hoher Dosis (108 J/cm^2), wobei die lichtinduzierte Ordnung in diesem Fall 3,3mal so hoch war. In beiden Fällen wurde durch Bestrahlung eine Orientierung senkrecht zum E-Feld-Vektor erzeugt. Die Aufklärung der Art des Photoproduktes, das die parallele Orientierung bewirkt, erfordert weitergehende Untersuchungen. Die Richtung der Orientierung weist jedoch klar auf eine winkelselektive Produktbildung hin. Möglich wäre zum Beispiel ein Orientierungsverhalten ähnlich dem bei 633 nm LP-bestrahlter Azobenzeneinheiten, bei welchen winkelselektiv das gebogene Z-Isomer in die gerade E-Form überführt wird. Da in **M14** im Ausgangszustand ein Gemisch zwischen beiden Formen vorliegt,¹¹² ist es möglich, dass in **M14CP** bei kurzen Bestrahlungszeiten zunächst eine Veränderung der Zusammensetzung mit einem höheren Anteil der geraden Verbindung entsteht, wohingegen bei langen Bestrahlungszeiten die Photoorientierung klar dominiert.

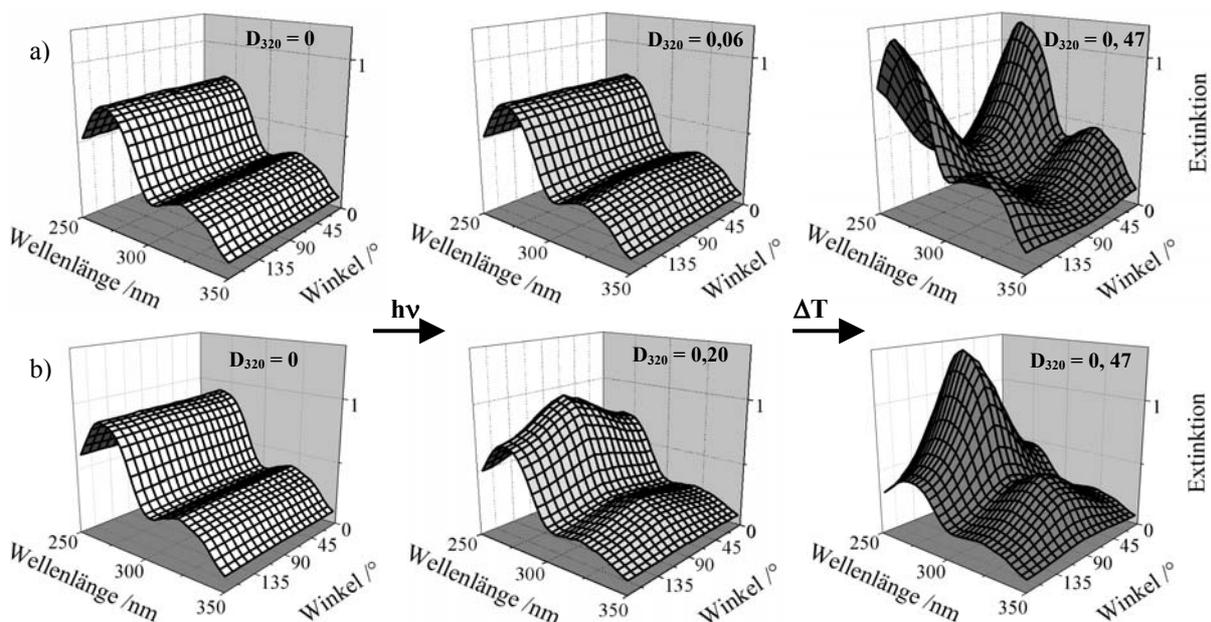


Abbildung 7-11: Winkelabhängige Extinktion von M14CP-Filmen vor (links) und nach LP-Bestrahlung (Mitte) mit einer Dosis $2,4 \text{ J/cm}^2$ (a) bzw. 108 J/cm^2 (b) und thermischer Behandlung (rechts). E-Feld-Vektor bei 0° .

Wird ein **M14CP**-Film unter Änderung der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes linear-polarisiert bestrahlt, erfolgt in Abhängigkeit vom einfallenden Licht eine Umorientierung mit hoher Effizienz, während eine erneute Ausrichtung der photosensitiven Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor stattfindet (Abb. 7-12). Die Re-Orientierung ist wie die Orientierung mit einem Verlust an Anisotropie und Extinktion verbunden. Re-Orientierungseffekte vergleichbarer Größenordnung wurden bisher nur bei Azobenzolen beobachtet. Die Ordnung kann bei einmaliger Re-Orientierung thermisch auf einen Dichroismus von $D_{320} = 0,47$ verstärkt werden. Eine Verstärkung nach dem zweiten Re-Orientierungsschritt führt zu einer homöotropen Orientierung des Filmes.

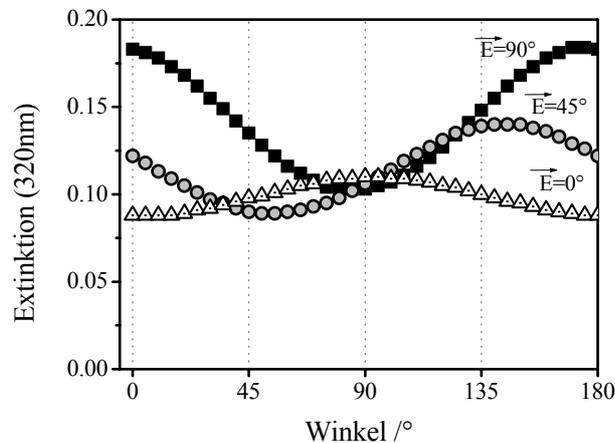


Abbildung 7-12: Re-Orientieren eines M14CP-Filmes durch stufenweise Bestrahlung unter Drehung der Polarisationsrichtung; $D = 0,28$ bei Polarisationsrichtung 90° (■), $D = 0,22$ bei Polarisationsrichtung 45° (●) und $D = 0,14$ bei Polarisationsrichtung 0° (△).

Der Re-Orientierungseffekt kann für die Einstellung einer lokalen Orientierungsverteilung durch pixelweises Bestrahlen genutzt werden. Dabei wurde zunächst ein **M14CP**-Film für 30 min im Winkel von 0° zur Substratlängsachse bei 325 nm linear-polarisiert bestrahlt und nach Aufbringen einer Schachbrettmaske mit 1 mm großen Bereichen unter Drehen der Probe um einen Winkel von 50° für 60 min erneut LP-bestrahlt. Die Anisotropie in den verschiedenen Pixeln wurde durch Tempern bei 85°C jeweils senkrecht zum Einstrahlwinkel verstärkt. Dabei entstanden 1 mm große quadratische Bereiche, die schachbrettartig jeweils im Winkel um 50° zueinander orientiert sind.

Die Doppelbrechung kann an einem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren gezeigt werden (Abbildung 7-13). Im linken Bild erscheinen die im ersten Orientierungsschritt orientierten Pixel hell (1) und die re-orientierten dunkel (2), während

im rechten Bild die zuerst orientierten Pixel dunkel und die re-orientierten hell erscheinen. Die Ränder sind scharf voneinander abgegrenzt, was auf eine effiziente Re-Orientierung und thermische Selbstorganisation mit hoher Anisotropie schließen lässt.



Abbildung 7-13: Bild eines M14CP-Filmes am Polarisationsmikroskop bei Lage der Probe bei 90° (links) und 140° (rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren nach Pixelierung durch 1) 30 min LP-Bestrahlung bei Polarisationsrichtung 0° und 2) Re-Orientierung mit einer 1 mm-Schachbrettmaske durch 60 min LP-Bestrahlung bei Polarisationsrichtung 50° und anschließendem Tempern für 1 Tag bei 85°C .

Die Fähigkeit der photosensitiven Gruppe zur Re-Orientierung ist ein weiteres Indiz für einen stattfindenden Photoorientierungsmechanismus. Alle anderen zumeist irreversiblen Photoreaktionen, wie Cycloaddition, Umlagerungen oder Photoabbau sind nicht in der Lage, winkelselektiv einen derart hohen Dichroismus einzuschreiben und eine Re-Orientierung zu bewirken.

7.3 Ausblick und praktische Verwendung

Es ist gelungen, eine neue lichtensitive Gruppe auf der Basis vom Donor-Akzeptor-substituierten Ethenen zu entwickeln, die einerseits wie Azobenzen ein gutes Orientierungs- und Re-Orientierungsverhalten unter linear-polarisierter Bestrahlung zeigt und andererseits farbneutral ist. Durch Kombinieren von Bestrahlung und thermischer Selbstorganisation wurde in flüssigkristallinen Polymeren ein Dichroismus von bis zu $D = 0,5$ erreicht. Aufgrund des Re-Orientierungsverhaltens der Gruppe können die Filme durch mehrfache Bestrahlung in Pixeln verschiedener Ausrichtung orientiert werden.

Es wird postuliert, dass die lichtinduzierte Anisotropie durch Photoorientierung der Doppelbindungssysteme verursacht wird, wobei durch die winkelselektive Anregung eine Lageänderung aus der Polarisationssebene heraus senkrecht zum E-Feld-Vektor erfolgt. Dies könnte durch eine lichtinduzierte Rotation um die Doppelbindung, verbunden mit einer Änderung der Wechselwirkung der angeregten Chromophore mit der Matrix erklärt werden. Belegt wird der Mechanismus durch die Re-Orientierbarkeit der Verbindungen und die hohe lichtinduzierte Anisotropie, welche in LCPs kooperativ auf die flüssigkristallinen Seitengruppen wirkt. Aufgrund des orientierenden Verhaltens bei fehlender Photochromie wird weiterhin angenommen, dass die Verbindungen reine Photorotoren sind. Einschränkend muss jedoch hinzugefügt werden, dass bei den Fünfringverbindungen eine weitere Photoreaktion auftritt. Belegt wird das durch die Orientierung von flüssigkristallinen Polymeren parallel zum E-Feld-Vektor bei der Verwendung kurzer Bestrahlungszeiten. Aufgrund der Orientierungsrichtung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Reaktion um eine winkelselektive Produktbildung handelt.

Der Vorteil der Verbindungsklasse liegt in deren Farbneutralität, so dass die Photoreaktion ausschließlich unter UV-Licht stattfindet. Eine eingeschriebene Ordnung kann daher nicht durch sichtbares Licht verändert werden. Es ist zu erwarten, dass die durch diese Verbindungen verursachten Orientierungen eine höhere Stabilität als die von Azobenzen aufweisen und damit vielseitiger einsetzbar sind. Die Farbneutralität wirkt sich zusätzlich günstig auf die Verwendung der Verbindungen als optische Komponenten, wie z. B. als **Phasenverschiebungselemente** in Displays, aus.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt die Entwicklung und Optimierung multi-funktionaler Seitengruppenpolymere vor, die für die Herstellung optischer Filme auf Polymerbasis genutzt werden können. Die Verwendung von multi-funktionalen Polymeren ist u. a. für mobile Displayanwendungen von Vorteil, da Polymere sich durch ein geringes Gewicht auszeichnen, gute Filmbildung zeigen und verschiedene Funktionen in einem Material integriert werden können.

Die untersuchten Polymere tragen mindestens zwei verschiedene funktionelle Gruppen, wobei die eine lichtsensitiv und die andere flüssigkristallin ist. Grundlage für die Orientierung derartiger Polymerfilme bildet die Wechselwirkung von linear-polarisiertem Licht mit den lichtsensitiven Gruppen, wobei an diesen eine richtungsabhängige photochemische Reaktion erfolgt. Die durch die richtungsabhängige Photoreaktion vorgegebene Ordnung wird durch Erwärmen in der Mesophase auf die flüssigkristallinen Einheiten übertragen, und ergibt eine makroskopische Orientierung der Filme durch Selbstorganisation und führt zu einem Dichroismus von bis zu $D = 0,74$. Dabei kann die lichtinduzierte Ordnung verschwindend klein oder UV/Vis-spektroskopisch nicht messbar sein. In allen untersuchten Polymeren konnten lichtinduzierte Orientierungstendenzen beobachtet werden. Einen Überblick darüber gibt Tabelle 8-1.

Tabelle 8-1: Anisotropie in orientierten LC-Polymeren bei optimierten Bedingungen.

Eintrag	Mesogen	Photosensitive Einheit	Farbstoff	D	R_{fu}
AzoCP	BA	Azo	-	0,74 ^{a)}	-
ZimCP	CB	Zim	-	0,65 ^{b)}	2,9
ZimNCP	CB	ZimN	-	0,53 ^{c)}	-
M10CP	RM23	M10	-	0,55 ^{a)}	-
M14CP	RM23	M14	-	0,48 ^{a)}	-
CP-CB_R	CB	R	R	0,48 ^{d)}	2,8
CP-BA_R	BA	R	R	0,13 ^{d)}	e
AzoTP_B	BA	Azo	B	0,68 ^{d)}	-
AzoTP_R	BA	Azo	R	0,59 ^{d)}	-
AzoTP_G	BA	Azo	G	0,67 ^{d)}	-
ZimTP_R	CB	Zim	R	0,21 ^{d)}	1,6
ZimTP_G	CB	Zim	G	0,70 ^{d)}	8,3
ZimNTP_G	CB	ZimN	G	0,64 ^{d)}	-
HP-BPB	BPB	BPB	-	0,73 ^{b)}	-

^{a)} Dichroismus gemessen am Absorptionsmaximum der photoaktiven Einheit. ^{b)} Dichroismus gemessen am Absorptionsmaximum. ^{c)} Dichroismus gemessen am Absorptionsmaximum der mesogenen Einheit. ^{d)} Dichroismus gemessen am Absorptionsmaximum des Farbstoffes. ^{e)} Nicht messbar.

Die in einem Zwei-Stufen-Prozess durch photochemische und thermische Behandlung erhaltene Anisotropie ist abhängig vom jeweiligen Polymersystem, der Bestrahlungsdosis, der Bestrahlungswellenlänge, der Schichtdicke, der Bestrahlungstemperatur und der Art der Photoreaktion der photosensitiven Gruppe. Durch die Optimierung der Bestrahlungsbedingungen wurde es möglich, mit relativ geringem Energieaufwand eine hohe Anisotropie in den flüssigkristallinen Polymerfilmen zu erzielen. In der Arbeit wurde gezeigt, dass verschiedene Photoreaktionen eine effiziente Orientierung im Volumen flüssigkristalliner Polymere bewirken, wobei neben der bereits bekannten reversiblen Photoisomerisierungsreaktion von Azobenzolen und irreversiblen [2+2]-Photocycloaddition von Zimtsäureestern, als Beispiel winkelselektiver Produktbildung, erstmalig äußerst effiziente Orientierungen durch winkelselektiven Abbau erhalten wurden. Während bei bifunktionalen Azobenzolenpolymeren die Orientierungseffizienz hauptsächlich unabhängig von der Bestrahlungsdosis ist, zeigt sich bei zimtsäureesterhaltigen Polymeren eine starke Abnahme der Orientierungseffizienz bei hohem Photoumsatz. Dieses Verhalten wurde der Restriktion der flüssigkristallinen Eigenschaften des Systems bei fortschreitender Photovernetzung zugeschrieben. Abhängig von der Art der Photoreaktion erfolgt eine Orientierung der flüssigkristallinen Einheiten senkrecht zum E-Feld-Vektor, wie z. B. bei der Photoorientierung der Azobenzoleinheiten oder Orientierung durch winkelselektiven Abbau, und parallel zu E, wenn, wie z. B. bei Zimtsäureestern, winkelselektiv Photoprodukte in Richtung des E-Feld-Vektors gebildet werden.

Der Einsatz von Zimtsäureestern als lichtsensitives Material ist von Vorteil, wenn das verwendete Material farbneutral sein soll und eine hohe Stabilität der Ordnung erwünscht ist. Andererseits ist die Überlappung der Zimtsäureabsorption mit der Absorption des Mesogens oft unvorteilhaft. Aus diesem Grund wurde durch eine Dimethylamino-Substitution am Zimtsäureester dessen Absorption bathochrom verschoben. Es wurde festgestellt, dass die Substitution zwar einen Einfluss auf die Farbigkeit des Polymers ausübt, sich aber nicht ungünstig auf die Orientierungseigenschaften auswirkt.

Gezeigt werden konnte außerdem, dass die lichtinduzierte Orientierung durch Bestrahlung bei der Verwendung von unterschiedlichen Wellenlängen realisiert werden kann. Verwendet wurden dabei 365 nm und 488 nm für die Orientierung von azobenzolenhaltigen Polymeren, während bei zimtsäureesterhaltigen Polymeren die Bestrahlung mit 325 nm und 365 nm erfolgreich war. Stilbene konnten durch Bestrahlung mit 325 nm, 365 nm und 488 nm orientiert werden. Das in den Funktionspolymeren enthaltene Stilben wirkt dabei

sowohl gleichzeitig als photosensitive Gruppe als auch als Fluoreszenzfarbstoff. Die Anthrazeneinheiten zeigen sowohl bei 488 nm als auch bei 325 nm eine winkelselektive Photoreaktion, die zu einer effizienten Orientierung der flüssigkristallinen Polymerfilme führt.

Erstmalig wurde entdeckt, dass die Photo-Fries-Produkte von Biphenylbenzoaten, die häufig als LC-Materialien verwendet werden, eine starke orientierende Wirkung in flüssigkristallinen Polymeren ausüben. In Funktionspolymeren ist damit die mesogene Gruppe gleichzeitig photosensitiv. Auf diese Weise können Homopolymere, welche ausschließlich aus farbneutralen aromatischen Estern bestehen, mit einem Dichroismus von bis zu $D = 0,73$ orientiert werden.

Es wurde eine neue photosensitive Substanzklasse entwickelt, welche wie Azobenzene eine reversible Orientierung zeigt, sich aber durch Farbneutralität auszeichnet. Die Substanzklasse ist aus einer zentralen Donor-Akzeptor-substituierten Etheneinheit aufgebaut, welche durch Cyclohexylgruppen substituiert ist. Durch linear-polarisierte Bestrahlung kann die Doppelbindung zur Rotation angeregt werden, so dass eine Photoorientierungsreaktion stattfinden kann wie bei Azobenzenen. Vorteil der Verbindung ist dessen Farbneutralität und dass die Rotation um die Doppelbindung aufgrund des chromophoren Systems ausschließlich photochemisch erfolgen kann. Wie bereits zuvor bei Azobenzenen wurde ein hoher lichtinduzierter Dichroismus erzielt und die Fähigkeit zur Re-Orientierung bei erneuter Bestrahlung mit einer anderen Polarisationsrichtung des Lichtes gefunden.

Wichtig war der Nachweis der Kooperativität der einzelnen Orientierungsschritte auf die jeweils anderen funktionalen Gruppen. So wurde nachgewiesen, dass die Photoorientierung von lichtsensitiven Gruppe orientierend auf die mesogenen Einheiten wirkt und umgekehrt, bei einer thermischen Behandlung neben den mesogenen gleichzeitig die lichtsensitiven Einheiten orientiert werden, auch wenn diese selbst nicht mesogen sind. Diese Erkenntnis lieferte die Grundlage zur Entwicklung von multi-funktionalen Polymeren, die neben den beiden für die Orientierung notwendigen Gruppen mit einer dritten fluoreszierenden Einheit ausgestattet sind. Diese Polymere zeichnen sich neben photosensitiven und flüssigkristallinen Eigenschaften durch zwei weitere, Farbigkeit und Fluoreszenz aus. Erstmalig erfolgte damit die kooperative Orientierung von Fluorophoren in photosensitiven, flüssigkristallinen Polymeren. Die Fluoreszenz wurde von einigen photosensitiven Gruppen effizient gelöscht, so dass wahlweise anisotrop emittierende

und / oder anisotrop absorbierende Filme hergestellt werden konnten. Bemerkenswert ist die orientierende Wirkung der Fluoreszenzfarbstoffe selbst. So konnten, sowohl durch die Photoreaktion der Stilbeneinheiten als auch durch Photooxidation von Anthrazen, effiziente Orientierungen erhalten werden, ohne dass eine weitere photosensitive Gruppe im Polymer erforderlich war.

Gezeigt wurde, dass die lichtsensitiven Polymere durch Bestrahlung von definierten Bereichen unter Zuhilfenahme von Masken in Pixeln orientierbar sind und die Ordnung durch nachträgliche Bestrahlung veränderbar ist.

Die Variation der spektralen Eigenschaften der Filme in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung eröffnet neue Möglichkeiten für eine Vielzahl von Anwendungen vor allem im Displaybereich. So könnten orientierbare farbneutrale Polymere auf der Basis von Zimtsäureestern, aromatischen Estern oder Donor-Akzeptor-substituierten Ethenen als Phasenverschiebungselemente in Displays eingesetzt werden. Ferner wird es mit Hilfe der Bulk-Orientierungsmethode möglich, aus azobenz- und farbstoffhaltigen LC-Polymeren anisotrope Absorber herzustellen. Die Orientierung von fluorophorhaltigen und photosensitiven LC-Polymeren in Abwesenheit von fluoreszenzlöschenden Gruppen ergibt anisotrop emittierende Filme. Für eine Anwendung muss die Photostabilität der Farbstoffe in den Polymeren jedoch weiter erhöht werden. Außerdem limitiert der „innere Filtereffekt“ das dichroitische Verhältnis der Fluoreszenz. Die untersuchten Verbindungen sind in diesem Sinne als Modellverbindungen zu verstehen, die zeigen, dass der Orientierungsprozess in derartigen multi-funktionalen Materialien funktioniert. Die gewonnenen Erkenntnisse können so zur Entwicklung und Orientierung von Polymeren genutzt werden, die andere Funktionsgruppen enthalten.

9. Literatur

- 1 O. Parry; Merck, NBSC, U. K., persönliche Mitteilung.
- 2 C. H. Gooch, H. A. Tarry; J. Phys. D.: Appl. Phys. **2**, 41, 1975.
- 3 M. Schadt, W. Helfrich; Appl. Phys. Lett. **18**, 12, 1971.
- 4 T. J. Scheffer, J. H. Nehring; Appl. Phys. Lett. **45**, 1021, 1984.
- 5 P. G. de Gennes; Clarendon Press, Oxford, 1974.
- 6 P. van de Witte, S. Stallinga, J. A. M. M. van Haaren ; Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **39**, 101, 2000.
- 7 M. Schadt, K. Schmidt, V. Kozinkhov, V. Chigrinov; Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2155, 1992.
- 8 M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster; Nature, **381**, 212, 1996.
- 9 P. J. Shannon, W. M. Gibbons, S. T. Sun, Nature **368**, 532, 1994.
- 10 K. H. Yang; Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1603, 1992.
- 11 T. Bachels, J. Fünfschilling, H. Seiberle, M. Schadt, G. Gomez, E. Criton; Journal of the SID, **11/3**, 2003.
- 12 R. Kiefer, B. Weber, F. Windscheid, G. Baur; Proc. Japan Display **92**, 547, 1992.
- 13 H. Seiberle, M. Schadt; Asia Display 98, digest, 193, 1998.
- 14 www.pctechguide.com
- 15 W. A. Crossland, I. D. Springle, A. B. Davey; SID international symposium, digest of technical papers, California: Society for Information Displays **XXVIII**, 837, 1997.
- 16 S. L. Njo, R. van Asselt, D. J. Broer, C. M. R. de Witz; SID international symposium: digest of technical papers **XXXI**, 343, 2000.
- 17 D. J. Broer; J. Lub; G. N. Mol; Nature, **378**, 467, 1995.
- 18 D. L. Wortman; Proceedings of the 17th international display research conference, California: Society for Information Displays, M-99, 1997.
- 19 H. Jagt, Y. Dirix, R. A. M. Hikmet, C. W. M. Bastiaansen; Advanced Materials **10**, 934, 1998.
- 20 D. J. Broer, J. A. M. M. van Haaren, C. W. M. Bastiaansen; e-Polymers **023**, 1, 2001.
- 21 J. N. Sandoe; SID international symposium: digest of technical papers **XXIX**, 293, 1998.
- 22 N. Y. Young; J. Soc. Inf. Displays **5**, 275, 1997.

-
- 23 www.research.philips.com
- 24 H. Kelker, R. Hatz; *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1980.
- 25 H. G. O. Becker (Ed.); *Einführung in die Photochemie*, DVW, Berlin, 1976.
- 26 C. B. McArdle (Ed.); *Applied Photochromic Polymer Systems*, N. Y.: Blackie & Son Ltd. 1992.
- 27 M. Obi, S. Morino, K. Ichimura; *Macromol. Rapid. Commun.* **19**, 643, 1998.
- 28 F. Weigert; *Z. Phys. Chem.* **3**, 377, 1929.
- 29 F. Weigert; *Naturwiss.* **9**, 583, 1929.
- 30 J. Michl, E. W. Thulstrup; *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, New York, 1996.
- 31 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova; *Appl. Optics* **23**, 4309, 1984.
- 32 M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf; *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **8**, 59, 1987.
- 33 Kozak, G. Williams; *Mol. Phys.* **67**, 1065, 1989.
- 34 J. Michl; "Photochromism by Orientation" in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds.), *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 35 V. Shibaev, I. Yakovlev, S. Kostromin, S. Ivanov, T. Zverkova; *Vysokomol. Soed.* **A32**, 1552, 1990.
- 36 J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 81, 1991.
- 37 S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, V. Shibaev, L. Läscher, J. Stumpe, D. Kreysig; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 709, 1991.
- 38 S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon; *Chem. Mater.* **5**, 403, 1993.
- 39 L. Läscher, T. Fischer, J. Stumpe, S. Kostromin, S. Ivanov, V. Shibaev, R. Ruhmann; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246**, 347, 1994.
- 40 N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted; *Opt. Lett.* **21**, 902, 1996.
- 41 A. Reiser, P. Egerton; *Photographic Sci. and Ing.* **23**, 144, 1979.
- 42 D. Greed, A. C. Griffin, C. E. Hoyle, K. Venkatarm; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4049, 1990.
- 43 K. Wolf; Dissertation Humboldt-Universität Berlin, 1962.
- 44 M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, St. M. Kelly; *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 764 und 3240, 1995.

- 45 M. Schadt; Phys. Bl. **52**, 695, 1996.
- 46 K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudu, Y. Hayashi; Macromol. **30**, 903, 1997.
- 47 B. Sapich; Dissertation, Universität Potsdam, 2001.
- 48 J. Stumpe, O. Zaplo, D. Kreysig, M. Niemann, R. Ritter; Macromol. Chem. **193**, 1567, 1992.
- 49 N. Kawatsuki, S.-I. Sakashita, K. Takatani, T. Yamamoto, O. Sengen; Macromol. Chem. Phys. **197**, 1919, 1996.
- 50 K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki; Langmuir **4**, 1214, 1988.
- 51 K. Ichimura, T. Seki, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, M. Sauragi, T. Tamaki; "Photocontrols of Liquid Crystal Alignment by Command Surfaces" M. Irie (Ed.) *Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memories*, Elsevier, 1994.
- 52 V. P. Vorlusev, H.-S. Kitzerow, V. G. Chigrinov; Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3240, 1995.
- 53 W. Gibbons, P. J. Shannon, S. Sun, B. J. Swetlin; Nature **351**, 49, 1991.
- 54 A. Dyadyusha, T. Marnsii, Y. Resnikov, A. Khizhnyak, V. Resheknjak; JEPT Lett. **56**, 17, 1992.
- 55 T. Hashimoto; Digest SID **95**, 877, 1995.
- 56 H. T. Kim, J. W. Lee, S. J. Sung, J. K. Park; Liquid Crystals **27** (10), 1343, 2000.
- 57 N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto, O. Sengen; Macromol Rapid. Commun. **17**, 703, 1996.
- 58 N. Kawatsuki, H. Ono, H. Takatsuka, T. Yamamoto, O. Sengen; Macromolecules **30**, 6680, 1997.
- 59 D. L. West, X. D. Wang, Y. Li, J. R. Kelly; Proc. SID **26**, 703, 1995.
- 60 M. Hasagawa, Y. Taira; J. Photopolym. Sci. Tech. **8**, 703, 1995.
- 61 X. D. Wang, D. Subacius, O. Lavrentovich, J. L. West, Y. Reznikov; Proc. SID **27**, 654, 1996.
- 62 N. Kawatsuki, T. Arita, Y. Kawakami, T. Yamamoto; Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5943, 2000.
- 63 I. Janossy; Phys. Rev. E. **49** (N4), 2957, 1994.
- 64 M. Obi, S. Morino, K. Ichimura; Chem. Mater. **11**, 1293, 1999.

-
- 65 V. G. Syromyatnikov, L. O. Vretik, O. V. Yaroshchuk, Y. A. Zakrevskyy, T. M. Kim, J. H. Jo, J. Y. Kim, S. H. Kim; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **368**, 543, 2001.
- 66 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomotova; *Opt. Commun.* **41**, 123, 1983.
- 67 H. Anneser, F. Feiner, A. Petri, C. Bräuchle, H. Leigeber, H.-P. Weitzel, F.-H. Kreuzer, O. Haak, P. Boldt; *Adv. Mater.* **5**, 556, 1993.
- 68 Z. Sekkat, M. Büchel, H. Orendi, H. Menzel, W. Knoll; *Chem. Phys. Lett.* **220**, 497, 1994.
- 69 L. Onsager; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627, 1949.
- 70 P. J. Flory, A. Abe; *Macromolecules* **11**, 119, 1987.
- 71 G. Friedel; *Ann. Physique* **18**, 273, 1922.
- 72 H. R. Kricheldorf, S. Thomsen; *Macromol. Chem.* **193**, 2467, 1992.
- 73 T. Fischer, J. Stumpe, L. Läscher, S. Kostromin; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **80**, 453, 1994.
- 74 R. Ruhmann, V. Tschuppe, M. Dittmer, D. Wolff; *Macromol. Chem.* **193**, 3073, 1992.
- 75 V. P. Shibaev; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 201, 1994.
- 76 J. Stumpe, L. Läscher, T. Fischer, S. Kostromin, R. Ruhmann; *Thin Solid Films* **284**, 252, 1996.
- 77 T. Fischer, L. Läscher, S. Czaplá, J. Rübner, J. Stumpe; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **297-298**, [489]/ 213, 1997.
- 78 T. Fischer, L. Läscher, M. Rutloh, S. Czaplá, J. Stumpe; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 293, 1997.
- 79 J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G Meier; *Proc. SPIE* **3800**, 150, 1999.
- 80 T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Wiswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy; *Macromolecules* **33**, 4220, 2000.
- 81 M. Han, S. Morino, K. Ichimura; *Macromolecules* **33**, 6360, 2000.
- 82 I. Janossy, A. D. Lloyd, B. S. Wherrett; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **179**, 1, 1990.
- 83 L. M. Blinov, M. I. Barnik, A. Mazzula, C. Umeton; *Mol. Mat.* **5**, 237, 1995.
- 84 M. I. Barnik, A. S. Zolot'ko, V. G. Romyantsev, D. B. Terskov; *Crystallography Reports* **40**, 746, 1995.
- 85 M. Rutloh, I. Zebger, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler; *Polymer Preprint* **39**, 324, 1998.

- 86 I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted; *Macromolecules* **36**, 9373, 2003.
- 87 N. Kawatsuki, Ch. Suehiro, T. Yamamoto; *Macromolecules*, **31**, 5984, 1998.
- 88 R. Date, A. H. Fawcett, J. Haferkorn, J. Stumpe; *Macromolecules*, **31**, 4935, 1998.
- 89 T. Fischer, H. Menzel, J. Stumpe; *Supramolecular Science* **4**, 543, 1997.
- 90 H. Menzel, M. Rüther, J. Stumpe, T. Fischer; *Supramolecular Science* **5**, 49, 1998.
- 91 J. Stumpe, T. Fischer, H. Menzel; *Macromolecules*, **29**, 2831, 1996.
- 92 T. Fischer; Fraunhofer IAP Potsdam, persönliche Mitteilung.
- 93 C. C. Jung; Dissertation Universität Potsdam 2004.
- 94 J. Suermann; Merck Darmstadt, persönliche Mitteilung.
- 95 T. Fischer; Fraunhofer IAP Potsdam, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 96 C. Kempe; Diplomarbeit, Potsdam 2001.
- 97 T. Förster; *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951.
- 98 T. Sander, H.-G. Löhmannsröben, H. Langhals; *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **86**, 103, 1995.
- 99 N. J. Turro; *Modern molecular photochemistry*. Benjamin/Cummings Publ. Co. Inc. Menlo Park, California, 1978.
- 100 *Molecular Fluorescence* by B. Valeur Ed.; Wiley-VCH, Weinheim 2002
- 101 T. O. Fuhrmann; Dissertation, Universität Marburg 1997.
- 102 M. Calvin, H.W. Alter; *J. Chem. Phys.* **19**, 768, 1951.
- 103 T. Fuhrmann, M. Kunze, I. Lieker, A. Stracke, J. H. Wendorff; In *Proc. SPIE* **2852**, 42, 1996.
- 104 V. V. Zakarychev, R. Rosenhauer; Fraunhofer IAP Potsdam, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 105 T. Fischer; Fraunhofer IAP Golm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 106 R. Rosenhauer, T. Fischer, S. Czapla, J. Stumpe, A. Viñuales, M. Piñol and J. L. Serrano; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 295-304, 2001.
- 107 B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema; *Chem. Rev.* **100**, 1789, 2000.

- 108 N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa; *JACS* **122**, 12005, 2000.
- 109 R. A. van Delden, N. Koumura, N. Harada, B. L. Feringa; *Proc. Nat. Acad. Sci USA* **99**, 4945, 2002.
- 110 R. A. van Delden, M. B. van Gelder, N. P. M. Huck, B. L. Feringa; *Adv. Funct. Mater* **13**, 319, 2003.
- 111 M. Klein; Merck KGaA Darmstadt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 112 M. Klein; Merck KGaA Darmstadt, persönliche Mitteilung.

A Anhang

A.1 Berechnungen

Bestimmen der Extinktionskoeffizienten

Nach Lambert-Beer ergibt sich die Extinktion A einer Lösung aus deren Konzentration c , der Dicke der durchstrahlten Probe d und einem stoffspezifischen Extinktionskoeffizienten ε :

$$A = c \cdot d \cdot \varepsilon \quad (\text{A-1})$$

Aus der gemessenen Extinktion bei einer definierten Wellenlänge kann daher einfach der Extinktionskoeffizient einer Verbindungen in Lösung bestimmt werden. Auf der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes beruhen alle im Folgenden durchgeführten Berechnungen.

Die Extinktionskoeffizienten der unbestrahlten (ε_{azo}) und mit 365 nm und einer Leistungsdichte von $P = 24 \text{ mW/cm}^2$ bis ins photostationäre Gleichgewicht bestrahlten ($\varepsilon_{\text{azo}^*}$) monomeren Verbindung 4-Cyano-4'-hexyloxyazobenzene bei 450 nm und 365 nm wurde in Lösung bei bekannter Konzentration mit

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{azo}}(450\text{nm}) &= 1613 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} & \varepsilon_{\text{azo}}(365\text{nm}) &= 32225 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \\ \varepsilon_{\text{azo}^*}(450\text{nm}) &= 2644 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} & \varepsilon_{\text{azo}^*}(365\text{nm}) &= 1812 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

bestimmt. Die Messwellenlänge ist in Klammern angegeben.

Die Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe aus **AzoTP_B** (ε_{B}), **AzoTP_R** (ε_{R}) und **AzoTP_G** (ε_{G}) bei 365 nm und am Maximum sind:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{B}}(365\text{nm}) &= 4127 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} & \varepsilon_{\text{B}}(336\text{nm}) &= 16461 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \\ \varepsilon_{\text{R}}(365\text{nm}) &= 6445 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} & \varepsilon_{\text{R}}(450\text{nm}) &= 11545 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \\ \varepsilon_{\text{G}}(365\text{nm}) &= 3260 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} & \varepsilon_{\text{G}}(474\text{nm}) &= 41687 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

Abschätzen des Z-Anteiles in bestrahlten AzoCP-Filmen

Das Abschätzen des Z-Anteils in bestrahlten **AzoCP**-Filmen geschieht unter den Voraussetzungen, dass

- 1) ein photochemischer Umsatz bei unpolarisierter Bestrahlung des Monomers 4-Cyano-4'-hexyloxyazobenzen bei 365 nm von der E- zur Z-Form in Lösung zu 100% erfolgt,
- 2) dass das unbestrahlte und im Dunkeln aufbewahrte Monomer 4-Cyano-4'-hexyloxyazobenzen sowie der gleiche Chromophor in **AzoCP** überwiegend aus E-Isomer bestehen,
- 3) keine out-of-plane Orientierung der Azobenzeneinheiten im Film unter Bestrahlung stattfindet,
- 4) keine Aggregation im Film auftritt.

Unter diesen Vereinfachungen kann man aus den Extinktionen der Filme vor A_{365} und nach der Bestrahlung A_{365^*} und aus den Extinktionen in Lösung, zugänglich aus Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{azo(365nm)}$ (E-Isomer) und $\varepsilon_{azo^*(365nm)}$ (Z-Isomer) des Azobenzeneinmonomers 365 nm, den E- und Z-Anteil im bestrahlten Film erhalten.

$$Z \cdot \varepsilon_{azo^*(365nm)} + E \cdot \varepsilon_{azo(365nm)} = \frac{A_{365^*}}{c \cdot d} \quad (\text{A-2a})$$

$$Z \cdot \varepsilon_{azo(365nm)} + E \cdot \varepsilon_{azo(365nm)} = \frac{A_{365}}{c \cdot d} \quad (\text{A-2b})$$

Durch Einsetzen ergibt sich folgende Gleichung, wobei die Summe aus E-Anteil und Z-Anteil immer 100% ergeben:

$$Z = \frac{\varepsilon_{azo(365nm)} \cdot (A_{365^*} - A_{365}) \cdot 100}{(\varepsilon_{azo^*(365nm)} - \varepsilon_{azo(365nm)}) \cdot A_{365}} \quad (\text{A-2})$$

Mit Gleichung A-2 wurden für Filme, die mit LP-Licht eines Lasers bei 488 nm und 365 nm bis ins photostationäre Gleichgewicht bestrahlt wurden, folgende Werte errechnet:

$Z_{UV} = 51,4\%$ bei LP-UV-Bestrahlung mit 365 nm

$Z_{Vis} = 20,8\%$ bei LP-Vis-Bestrahlung mit 488 nm.

Berechnen der absorbierten Energie (E_{abs})

Unter Bestrahlung kann an einer definierten Wellenlänge (λ_{max}) die in der Probe absorbierte Energie aus der mittleren Extinktion zwischen Ausgangsextinktion und Extinktion ΔA_{dif} im bestrahlten Zustand berechnet werden. Dabei setzt sich absorbierte Energie linear aus Bestrahlungszeit (t), Leistungsdichte (P) und mittlerer Absorption ($1-10^{-\Delta A_{dif}}$) zusammen:

$$E_{abs} = t \cdot P \cdot \left(1 - 10^{-\Delta A_{dif}} \right) \quad (A-3)$$

Die Gleichung A-3 gilt unter der Voraussetzung, dass die Photoprodukte nicht an der Testwellenlänge λ_{max} absorbieren. E_{abs} kann bei vergleichbaren Extinktionswerten als Bezugsgröße für die Untersuchung von lichtinduzierten Extinktionsänderungen unterschiedlicher Verbindungen verwendet werden.

Abschätzen des Extinktionsverlustes von Benzoxazol in AzoTP_B unter LP-UV - Bestrahlung

Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion der monomeren Komponenten in Lösung bestimmt:

$$\varepsilon_{azo(365nm)} = 32225 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$\varepsilon_B(365nm) = 4127 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}.$$

Das Verhältnis der Extinktion von Benzoxazol A_B und Azobenzen A_{azo} im Film von **AzoTP_B** entspricht dem der Extinktionskoeffizienten bei einer definierten Wellenlänge, da die Konzentration beider Gruppen im Polymer identisch ist:

$$\frac{A_{azo}}{A_B} = \frac{\varepsilon_{azo}}{\varepsilon_B} \quad (A-4)$$

Daher kann auf den Anteil beider Gruppen /B/ und /azo/ auf die Gesamtextinktion ($A_{azo}+A_B$) bei 365 nm geschlossen werden.

$$\frac{(\varepsilon_{azo} + \varepsilon_B)}{100\%} = \frac{\varepsilon_B}{/B/\%} = \frac{\varepsilon_{azo}}{/azo/\%} \quad (\text{A-5})$$

$$/azo/ = 88,65 \%$$

$$/B/ = 11,35 \%$$

Die Extinktion bei 365 nm setzt sich aus 88,65% Azobenzen und 11,35% Benzoxazol zusammen. Wie in Tabelle A-1 zu sehen ist, wird jedoch unter Bestrahlung eine Abnahme der Extinktion ΔA_{prak} bei 365 nm um 22% beobachtet. Das ist fast das Doppelte des Anteils der Extinktion des Benzoxazols in **AzoTP-B**. Die Abnahme der Extinktion muss also entscheidend von der E/Z-Isomerisierung des Azobenzens bestimmt werden. Wie Untersuchungen an der monomeren Verbindung **B** zeigten ist der Farbstoff unter den Bestrahlungsbedingungen weitgehend stabil.

Die Abnahme der Extinktion durch die E/Z-Isomerisierung kann auch bei gleichen Bestrahlungsbedingungen durch das Verhalten des Terpolymers **AzoTP_R**, einem Polymer mit gleichem Azobenzengehalt, belegt werden.

Der Stilbenfarbstoff trägt in **AzoTP_R** mit einem Extinktionskoeffizienten von

$$\varepsilon_{R(365nm)} = 6445 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \quad (\text{ca. } 20\% \varepsilon_{azo(365nm)} \text{ in } \mathbf{AzoTP_R})$$

$$\varepsilon_{R(450nm)} = 11545 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \quad (\text{ca. } 98\% \varepsilon_{azo(450nm)} \text{ in } \mathbf{AzoTP_R})$$

zu beachtlichen 20% zur Extinktion bei 365 nm des Polymerfilmes bei. Da der Farbstoff Unter Bestrahlung an seinem Maximum bei 450 nm bis zu 30% abgebaut wird, wird unter der Annahme, dass der Abbau bei 365 nm prozentual der Gleiche ist wie bei 450 nm, dieser Abbau als *Degr* berücksichtigt. Der Anteil der Extinktion des Stilbens in **AzoTP_R** beträgt bei 450 nm vor der Bestrahlung 98,6% und aufgrund der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten des Azobenzens unter Bestrahlung 97,7%. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung des Abbaus des Stilbens im Polymer *PA* bei 365 nm wie folgt:

$$PA = 0,20 \cdot 0,98 \cdot Degr \quad (\text{A-6a})$$

Die Änderung der Extinktion des Azobenzens ΔA_{azo} in **AzoTP_R** ist direkt aus der gemessenen Änderung der Extinktion des Polymers ΔA_{AzoTP_R} bei 365 nm und dem Photoabbau des Stilbens *PA* wie folgt berechenbar:

$$\Delta A_{azo} = \frac{(\Delta A_{AzoTP_R} - PA)}{0,8} \quad (\text{A-6b})$$

Unter der Voraussetzung, dass die Polymere **AzoTP_R** und **AzoTP_B** aufgrund des gleichen Azobenzenteils unter vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen eine gleiche Kinetik aufweisen, kann die theoretische Abnahme der Extinktion durch die E/Z-Isomerisierung ΔA_{theo} in beiden Polymeren als gleich angesehen werden. Die theoretische Abnahme der Extinktion ΔA_{theo} durch Isomerisierung in **AzoTP_B** berechnet sich unter Berücksichtigung des Azobenzens-Anteil der Extinktion von 88,65% mit:

$$\frac{\Delta A_{azo} \cdot 88,6}{100} = \Delta A_{theo} \quad (\text{A-6c})$$

Tabelle A-1: Abschätzen des Extinktionsverlustes von Benzoxazol.^{a)}

E_{abs} J/cm ²	Degr aus AzoTP_R^{b)}	PA aus AzoTP_R^{b)}	ΔA_{AzoTP_R} AzoTP_R^{c)}	ΔA_{azo} AzoTP_R^{c)}	ΔA_{theo} AzoTP_B^{c)}	ΔA_{prak} AzoTP_B^{c)}
1,78	1,76	0,35	26,04	32,11	28,44	21,5
9,50	13,65	2,67	30,56	34,86	30,88	20,7
27,84	29,05	5,69	39,06	41,71	36,95	22,5

^{a)} Alle Angaben in %. ^{b)} Ermittelt bei 450 nm. ^{c)} Ermittelt bei 365 nm.

Der gemessene Extinktionsverlust ΔA_{prak} bei 365 nm in **AzoTP_B** ist kleiner als der berechnete. Die Differenzen zwischen theoretischem und praktischem Extinktionsverlust sind damit zu begründen, dass die Kinetik von **AzoTP_B** und **AzoTP_R** nicht vergleichbar sind. Es kann aber aufgrund der relativ kleinen Werte davon ausgegangen werden, dass der Farbstoff **B** in **AzoTP_B** unter den Bestrahlungsbedingungen kaum eine oder keine Änderungen der Extinktion erfährt, so dass der gefundene Extinktionsverlust bei 336 nm hauptsächlich von der Isomerisierung der Azobenzeneinheiten stammt.

Abschätzen der Extinktionsänderung am $n\pi^*$ -Übergang durch die EZ-Isomerisierung des Azobenzens in AzoTP_R und AzoTP_G unter LP-UV-Bestrahlung

Da **AzoTP_B** den gleichen Azobenzengehalt wie **AzoTP_R** und **AzoTP_G** aufweist, aber keine Farbstoffabsorption am $n\pi^*$ -Übergang des Azobenzens zeigt, kann vereinfachend die

Zunahme der Extinktion A aus **AzoTP_B** zur Korrektur der Extinktion des Farbstoffes in den anderen beiden Polymeren herangezogen werden. Ermittelt wurde im photostationären Gleichgewicht folgende Zunahme an Extinktion bei vergleichbarer Bestrahlungsdosis:

$$A_{452} = 0,025 \text{ für AzoTP_R}$$

$$A_{462} = 0,011 \text{ für AzoTP_G}$$

Die Werte wurden bei der Berechnung des Farbstoffabbaus von der gemessenen Extinktion an der jeweiligen Wellenlänge abgezogen.

Berechnen der z-Extinktion und des Winkels zur Substratebene in unterschiedlich dicken Filmen von AzoTP_R bei 365 nm

Die Extinktion in z-Richtung A_z wurde aus Extinktionswerten bei 365 nm parallel A_y und senkrecht A_x zum E-Feld-Vektor nach dem thermischen Orientierungsschritt und der Ausgangsextinktion $A_{isotheo}$ unter der Annahme berechnet, dass

- 1) die Ausgangsverteilung der Extinktion isotrop ist,
- 2) vor und nach der Orientierung der gleiche Anteil E und Z an Azobenzol-Isomeren vorliegt und
- 3) dass die Summe der x-, y- und z-Extinktionen nach der Orientierung konstant bleibt:

$$A_z = 3 \cdot A_{iso} - A_x - A_y \quad (\text{A-7})$$

Da die Extinktion bei 365 nm zu 20% aus Stilben besteht (siehe Verhältnis der Extinktionskoeffizienten), muss die Extinktion im Ausgangszustand um den tatsächlichen Extinktionsverlust: $K = 0,2 \cdot Degr$, der unter Bestrahlung auftritt, korrigiert werden A_{iso} .

$$A_{iso} = A_{isotheo} - A_{isotheo} \cdot \frac{K}{100} \quad (\text{A-8})$$

Tabelle A-2: Ermitteln der Ausgangsextinktion nach Bestrahlung von AzoTP_R.

$d^{a)}$	$E_{abs}^{b)}$	$Degr^{c)}$	Korrekturfaktor $K^{d)}$	$A_{isotheo}$	A_{iso}
146	12,4	16,4	3,3	0,198	0,191
450	9,2	13,6	2,7	0,638	0,621
771	6,9	11,0	2,2	1,148	1,123

a) Angabe in nm. b) Angabe in J/cm² c) Abbau am Farbstoff. Angabe in %. d) Angabe im %.

Die Extinktion in eine Raumrichtung ist definiert durch das Übergangsdipolmoment M und dem Kosinus des Winkels φ , der sich zwischen der Moleküllage und der Labor-koordinate befindet. Wenn z dabei die Raumrichtung ist, die senkrecht auf der Substratebene x - y steht, so ist γ der Winkel, den das Molekül zur Substratebene einnimmt.

$$A_z = M \cos^2 \varphi = M \sin^2 \gamma \quad (\text{A-9})$$

Im dreidimensionalen Raum ist das Übergangsdipolmoment M direkt aus der Summe der x -, y - und z -Extinktion zugänglich.

Wird von einer gleichsinnigen Orientierung aller Moleküle nach dem photochemischen und thermischen Orientierungsprozess ausgegangen, kann der Winkel zwischen dem Vektor der x -, y - und z -Extinktion und der Substratebene direkt aus den Extinktionen berechnet werden.

$$\sin \gamma = \sqrt{\frac{A_z}{(A_x + A_y + A_z)}} \quad (\text{A-10})$$

Folgende Werte wurden ermittelt:

Tabelle A-3: Ermitteln der Raumdiagonale und des Winkels des Extinktionsvektors zum Substrat.

A_{iso}	A_x	A_y	A_z	γ
0,191	0,293	0,113	0,175	33,3
0,621	0,862	0,343	0,659	36,5
1,123	1,098	0,615	1,617	44,2

A.2 Definitionen und Abkürzungen

Absorption

siehe Extinktion.

Anisotropie

ist die Richtungsabhängigkeit von Eigenschaften. Die optische Anisotropie zeigt sich bei Filmen in einer richtungsabhängigen Extinktion. Systeme mit optischer Anisotropie sind dichroitisch und doppelbrechend.

Anisometrie

ist die Richtungsabhängigkeit der Form (Formanisotropie) einer Verbindung.

Bulk-Orientierung

ist ein Zwei-Stufen-Orientierungsprozess im Volumen von flüssigkristallinen und photosensitiven Polymeren. In Analogie zum Oberflächen-Photoalignment werden zunächst photochemisch eine Anisotropie oder anisometrische Photoprodukte im Volumen der Filme erzeugt, an welchen anschließend durch thermische Selbstorganisation in der Mesophase eine Orientierung erfolgt.

D

siehe Dichroismus.

DSC

bedeutet Differential Scanning Kalorimetrie.

Dichroismus

ist ein Maß für die optische Anisotropie in Molekülen. Der Dichroismus wird nach der Formel 3-2 berechnet. Im Gegensatz zum spektroskopischen Ordnungsgrad, bei dem von einer prolaten Orientierung in der Ebene ausgegangen wird, ist der Dichroismus allgemeinerer Art. Beim Dichroismus wird davon ausgegangen, dass die gemessene x-y-Extinktion lediglich in die x-y-Ebene projiziert wird. Bei partieller homöotroper Orientierung in z-Richtung kann deshalb, im Gegensatz zu Ordnungsgrad, ein Wert für D angegeben werden. Da in photochemisch und / oder thermisch orientierten Filmen die

Orientierung in z-Richtung in der Regel nicht bekannt ist, bietet sich hier die Verwendung des Dichroismus zur Beschreibung der Ordnung an. Ein Index verweist auf die Wellenlänge, an welcher der Dichroismus ermittelt wurde.

Dichroitische Verhältnisse

ergeben sich aus den Quotienten der richtungsabhängigen Eigenschaft bei 0° und 90° zur Moleküllängsachse (siehe Formeln 3-3 und 3-4).

Doppelbrechung (Δn)

Wie der Dichroismus ist diese Größe ein Maß für die optische Anisotropie einer Probe (siehe Formel 3-5). Im Unterschied zum Dichroismus wird bei der Doppelbrechung die optische Anisotropie im gesamten Spektralbereich berücksichtigt. Doppelbrechende Filme sind an der Auslöschung zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren erkennbar.

E, E-Feld-Vektor

ist der elektrische Feld Vektor des linear-polarisierten Lichtes.

Extinktion (A)

ist ein Maß für die optische Dichte eines Materials. Sie ergibt sich aus der Abschwächung der Ausgangsintensität I_0 des Lichtes nach Durchdringen des Materials I :

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg T = -\lg(1 - Abs) \quad (\text{A-16})$$

T , die Transmission, ist dabei das direkte Verhältnis beider Größen. Abs ist die Absorption. Beide Größen sind aus der Extinktion nach Formel A-16 errechenbar. A_{max} und A_{min} sind winkelabhängige Extinktionen, wobei sich in orientierten Filmen beide jeweils im Winkel von 90° zueinander befinden.

G

ist der Glasübergang in Polymeren (siehe Tg).

Homöotrop

bedeutet aufgerichtet, die Chromophoren sind um bis zu 90° zur Substratoberfläche in z-Richtung orientiert. Über die Abnahme der mittleren in-plane Extinktion (siehe in-plane) von Filmen unter bestimmten Voraussetzungen kann auf eine homöotrope Orientierung geschlossen werden.

I

bedeutet Isotropisierung von flüssigkristallinen Materialien bei der Isotropisierungstemperatur T_i (siehe LC).

In-plane

bedeutet in der Ebene (aus dem Engl.). Bleibt die mittlere Extinktion von Filmen im Verlauf einer thermischen Behandlung gleich, kann auf eine in-plane Orientierung geschlossen werden, (siehe mittlere Extinktion).

IR

ist der infrarote Spektralbereich. FTIR Messungen wurden im Bereich der –CN-Streckschwingung zwischen 2200-2300 cm^{-1} durchgeführt.

Isomerisierung

ist die Drehung einer chemischen Verbindung um ihre Doppelbindung, wobei je nach Zustand der Drehung zwei Verbindungen gleicher Zusammensetzung und Summenformel, das E- und das Z-Isomer, zu unterscheiden sind. Man spricht deshalb von einer E/Z-Isomerisierung, wobei beim E-Isomer die längeren Substituenten durch die Doppelbindung getrennt sind und sich schräg gegenüber stehen, während sich diese beim Z-Isomer auf der gleichen Seite befinden.

LC

bedeutet flüssigkristallin (aus dem Engl.; liquid crystalline). Flüssigkristallinität ist eine Eigenschaft von Mesogenen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen zeigen unter Erwärmen entweder die Ausbildung einer smektisch A (SmA) oder nematischen Phase (N). Bei Erwärmen über eine bestimmte Temperatur T_i , die sogenannte

Isotropisierungstemperatur, bricht die flüssigkristalline Phase aufgrund starker Molekularbewegungen zusammen und die Probe wird isotrop.

LCP

bedeutet flüssigkristallines Polymer.

LCD

bedeutet Flüssigkristalldisplay.

LP

bedeutet linear-polarisiert.

Mesophase

ist die flüssigkristalline Phase siehe LC.

Mesogen

ist ein Molekül mit flüssigkristallinen Eigenschaften.

mesogen

bedeutet flüssigkristallin.

Mittlere Extinktion

Die Werte für die über alle Winkellagen gemittelte Extinktion A_{av} wird bei polaren UV/Vis-Messungen über die Summe der Extinktionen $\sum A_i$ und die Anzahl n der Messungen bei allen Winkellagen nach Gleichung A-17 gemittelt.

$$A_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (\text{A-17})$$

Im Gegensatz dazu wird die Extinktion bei unpolaren UV-/Vis-Messungen A_{Tav} aus allen Transmissionswerten $\sum T_i$ laut Gleichung A-18 erhalten.

$$A_{Tav} = -\lg\left(\frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n}\right) \quad (\text{A-18})$$

Da sich Transmission und Extinktion logarithmisch zueinander verhalten, sind beide Werte in Abhängigkeit von der Extinktion nicht identisch. Die Differenz steigt mit zunehmender Extinktion und damit auch mit zunehmender Anisotropie der Probe.

Um eine einheitliche Vergleichsgröße zu erhalten, welche unter der Voraussetzung, dass die Summe der Extinktion in allen drei Raumrichtungen konstant bleibt, die Abnahme der mittleren Extinktion als homöotrope Orientierungstendenzen in z-Richtung beschreibt, wurde die mittlere in-plane Extinktion A_{ip-av} eingeführt.

Die mittlere in-plane Extinktion beschreibt den Mittelwert der Extinktion in der x-y Ebene parallel zur Substratoberfläche nach Gleichung A-19. A_{max} und A_{min} sind dabei die Extinktionswerte senkrecht und parallel zum E-Feld-Vektor, welche idealerweise durch Anpassen an eine Fitfunktion (Gleichung 3-1) erhalten wurden.

$$A_{ip-av} = \frac{(A_{max} + A_{min})}{2} \quad (\text{A-19})$$

Unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Ausgangsverteilung der Extinktion A_{iso} und unter Ausschluss der Bildung von Aggregaten mit veränderten Extinktionsverhältnissen kann über die Abnahme von A_{ip-av} bei thermischer Behandlung analog zu Gleichung A-7 auf die z-Extinktion und damit auf homöotrope Orientierungstendenzen geschlossen werden.

Out-of-plane

siehe homöotrop.

Photoabbau

ist der Abbau oder die Verkürzung eines chromophoren π -Systems durch die Einwirkung von Licht, welche sich durch eine Abnahme der Absorption bemerkbar macht. Dabei wird die Art der Photoreaktion nicht klar definiert. Es kann sich dabei also um E/Z-Isomerisierung, Cyclisierung, Umlagerung, Dimerisierung etc. oder eine Kombination aus mehreren Photoreaktionen handeln.

Photosensitiv

Als photosensitiv oder lichtsensitiv werden alle Substanzen bezeichnet, die unter Bestrahlung eine Photoreaktion zeigen. Dabei wird nicht unterschieden, ob es sich um Isomerisierung, Umlagerung, Cycloaddition oder einen nicht näher definierten Photoabbau handelt. Alle photosensitiven Verbindungen sind in der Lage durch linear-polarisierte Bestrahlung eine winkelselektive Photoreaktion einzugehen und sind dadurch potentielle Kandidaten für Bulk- oder Grenzflächen-Orientierung.

Photochromie

ist die Veränderung der Absorption einer Verbindung unter Einwirkung von Licht.

Photoorientierung

findet unter linear-polarisierter Bestrahlung von in einer Matrix eingebundenen, anisometrischen photoisomerisierbaren Verbindungen statt, die eine Rückreaktion zeigen. Dabei erfolgt die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen E- und Z-Isomeren. Unter Durchlauf mehrerer Isomerisierungszyklen erfahren die photosensitiven Einheiten im photostationären Gleichgewicht eine Lageänderung. Da die Anregungswahrscheinlichkeit parallel zum E-Feld-Vektor des linear-polarisierten Lichtes am höchsten ist, werden die Einheiten mit entsprechend günstiger Lage bevorzugt zur Isomerisierung und damit zur Lageänderung angeregt, wobei durch die Wiederholung der winkelselektiven Anregung der Isomere im photostationären Gleichgewicht der Photoreaktion zahlreiche Photoselektionszyklen und damit eine kontinuierliche Re-Orientierung der photochromen Gruppe senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichtes bewirkt wird. Photosensitive Gruppen in E-Feldrichtung werden also "abgereichert" und simultan in der Richtung senkrecht zu E "angereichert", wobei sich ihre Gesamtzahl nicht ändert. Bisher ist die Photoorientierung nur für Azobenzen bekannt. Ein Sonderfall stellt die Photoorientierung mit Photorotoren dar, bei welchen das Auftreten von Isomeren nicht zwingende Voraussetzung ist.

Photorotor

ist eine Verbindung, die lichtinduziert eine Rotation um eine Doppelbindung ausführen kann, wobei sich ihre Absorption nicht ändert. Die Verbindung ist damit zwar photosensitiv, muss aber nicht photochrom sein. Eine Anregung führt damit zur Auslösung von

rein photochemisch initiierten Rotationszyklen. Verbindungen dieser Art wurden gemeinsam mit „Merck KGaA, Darmstadt“, entwickelt.

PVA

bedeutet Polyvinylalkohol.

PMMA

bedeutet Polymethylmethacrylat.

Polymerblend

ist eine Guest-Host-Schicht, bei der eine oder mehrere monomere Verbindungen zu einer oder mehreren Polymermatrices zugesetzt wurden.

Retarder

sind einerseits Phasenverschiebungselemente, durch welche die Polarisation der einfallenden Lichtwelle geändert wird. Sie bestehen aus einem uniaxial optisch anisotropen Material. $\lambda/4$ -Retarder wandeln linear-polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes und umgekehrt um. Als Retarder werden auch Kompensationselemente bezeichnet, die sich durch eine negative Doppelbrechung auszeichnen und aus geordnetem biaxialen Material bestehen.

RMM

ist eine Reaktive-Mesogen-Mischung, die aus Flüssigkristallen, welche photochemisch vernetzt werden können, besteht.

RT

Raumtemperatur.

Tg

Glastemperatur. Das Auftreten von Tg ist allen Glasbildnern eigen und besonders charakteristisch für Polymere. Die Glastemperatur wird im DSC durch das Auftreten einer Stufe identifiziert. Andere Übergänge zeichnen sich durch Maxima aus.

THF

Tetrahydrofuran.

T_i

Isotropisierungstemperatur (siehe LC).

Transmission

siehe Extinktion.

UV

Ultraviolett. Der ultraviolette Spektralbereich erstreckt sich zwischen 1 nm-400 nm. Dabei befindet sich zwischen 1 nm–200 nm der ferne und zwischen 200 nm-400 nm der nahe UV-Bereich. In der vorliegenden Arbeit ist mit UV immer der nahe UV-Bereich gemeint.

Vis

visuell, sichtbar. Gemeint ist der sichtbare Spektralbereich zwischen 400 nm-800 nm.

A.3 IUPAC Namen der in den Polymeren enthaltenen Verbindungenⁱ

B: 4-(5-Hexoxy-1,3-Benzoxazol-2-yl)Benzonitril

R: *N,N*-Dialkyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(4-Nitrophenyl)vinyl]phenyl} Amin

G: 9-(4-Methoxy-Phenylethynyl)-10-(4'-Methyl-Biphenyl-4-ylethynyl)-Anthrazen

Azo: 4-[(*E*)-(4-Methoxyphenyl)diazenyl]Benzonitril

BA: *N*-(4-Butoxyphenyl)-4-Hexoxybenzamid

Cin: 2-(4-Hexoxybiphenoxy)ethyl (2*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)Acrylat

CinN: 2-(4-Hexoxybiphenoxy)ethyl (2*E*)-3-[4-(Dimethylamino)phenyl]Acrylat

CB: 4'-Hexoxy-1,1'-Biphenyl-4-Carbonitril

BPO: 4-Methoxybiphenyl-4-Hexoxybenzoat

RM23: 4-Cyanophenyl-4-Hexoxybenzoat

M10: 4-Propylbicyclohexyl-cyano-[5-(4-Hexylphenyl)-1,3-Dithian-2-ylidene]Acetat

M14: 4-[(Acetyloxy)alkyl]bicyclohexyl-(2*E*)-Cyano {4-[4'-Cyano-1,1'-Bi(cyclohexyl)-4-yl]-1,3-Dithiolan-2-ylidene} Acetat

ⁱ Bezeichnungen ohne polymerisierbare Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

A.4 Veröffentlichungen

Patente

E. Poetsch, T. Jacob, J.-L. Serrano, M. Piñol, R. Giménez, J. Stumpe, T. Fischer, R. Rosenhauer: “Polymerizable, Luminiscent Compounds and Mixtures, Luminiscent Polymer Materials and their use”, **WO 2004/003103 A1**, 2004.

E. Poetsch, T. Jacob, J.-L. Serrano, M. Piñol, R. Giménez, J. Stumpe, T. Fischer, R. Rosenhauer: “Polymerizable, Luminiscent Compounds and Mixtures, Luminiscent Polymer Materials and their use”, **WO 2004/003102 A2**, 2004.

M. Klein, R. Rosenhauer, E. Poetsch, J. Stumpe, B. Sapich: „Verbindungen und Verfahren zur Erzeugung von Anisotropie“, **I 04/067**, eingereicht 08/2004.

Publikationen

J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G. Meier: „Photoinduced alignment of LC polymers by the combination of photo-orientation and thermotropic self-organization”, In Proc. SPIE Liquid Crystals III; Iam-Choon Khoo, Ed. **3800**, 150, 1999.

R. Rosenhauer, T. Fischer, S. Czaplá, J. Stumpe, A. Viñuales, M. Piñol and J. L. Serrano: „Photo-Induced Alignment of LC Polymers by Photoorientation and Thermotropic Self-Organization”, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **364**, 295, 2001.

R. Rosenhauer, T. Fischer, J. Stumpe, R. Giménez, M. Piñol, J. L. Serrano: „Light-induced orientation of dyes in azobenzene containing LC polymers“, In Proc. SPIE Liquid Crystals VI; Iam-Choon Khoo, Ed., **4799**, 121, 2002.

R. Rosenhauer, M. W. Kozlovsky, J. Stumpe: „Photo-induced anisotropy in spin-coated films of chiral smectic copolymethacrylates containing azobenzene side groups“, J. Phys. Chem. A. **107(9)**, 1441, 2003.

R. Rosenhauer, T. Fischer, J. Stumpe: „Light-induced anisotropy in polymers and its thermal development“, In Proc. SPIE Liquid Crystals VII; Iam-Choon Khoo, Ed., **5213**, 169, 2003.

J. Stumpe, T. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. C. Jung, C. Kempe, O. Kulikovska: „Anisotropic films and holographic gratings for advanced displays”, Proc. 18th Electronic Displays, 110-116, 2003.

J. Stumpe, T. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. Kempe, K. Gharagozloo-Hubmann, O. Kulikovska: „Orientation and Diffusion Processes for Advanced Displays“, SID Digit ASID'04, 118, 2004.

R. Rosenhauer, J. Stumpe: „Photo-Induced Bulk-Alignment of LC Polymers Containing Cinnamoyl and Fluorescent Dye Side Groups“, Proc. der 32. Arbeitstagung Flüssigkristalle, 32, 1-4, 2004.

R. Rosenhauer, T. Fischer, J. Stumpe, R. Giménez, M. Piñol, J. L. Serrano, A. Viñuales, D. Broer: „Light-Induced Orientation of Liquid Crystalline Terpolymers containing Azobenzene and Dye Moieties”, Macromolecules, in press 2005.

C. C. Jung, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. Kempe, J. Stumpe: „Angular selective photoproduct formation of the generation of three-dimensional anisotropies in annealed thin polymer films” Macromolecules, in press 2005.

R. Giménez, M. Millaruelo, M. Piñol, J. L. Serrano, A. Viñuales, R. Rosenhauer, T. Fischer, J. Stumpe: “Synthesis and photophysical behavior of liquid crystalline terpolymers containing azobenzene and dye moieties”, J. Mat. Chem., eingereicht 2005.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung einen Beitrag zur Fertigstellung dieser Arbeit geleistet haben.

Im Besonderen danke ich

... Herrn Dr. habil. J. Stumpe, für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Überlassung des Aufgabengebietes, für die intensive Betreuung der Arbeit, für seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen und die vielen aufmunternden Worte.

... Herrn Prof. J.-L. Serrano, Frau Dr. M. Piñol, Frau A. Viñuales, Frau R. Giménez und Frau M. Millaruelo von der Universität Zaragoza für die Synthese und Charakterisierung der azobenzon-, fluorophor- und zimtsäureesterhaltigen Polymere im Rahmen des EU-Projektes „Photoflu“. Die Untersuchungen an diesen Polymeren sind Hauptbestandteil dieser Arbeit.

... Herrn Prof. D. Broer, Herrn Dr. E. Peeters und Frau Dr. B. van der Zande von Philips Research Eindhoven für die gute Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen.

... Herrn Dr. E. Poetsch und Herrn Dr. M. Klein von Merck Darmstadt für die konstruktive und unkomplizierte Zusammenarbeit und die vielen Ideen, die im Rahmen des „Push-Pull“ Projektes entstanden und realisiert worden sind. Herr Dr. D. Prescher vom IDM Teltow synthetisierte die Polymere im Rahmen dieses Projektes. Auch ihm sei herzlichst gedankt.

... Herrn Prof. V. Shibaev, Frau Dr. N. Boiko und Herrn Dr. A. Bobrovsky von der Lomonosov Universität Moskau und Herr Dr. F. Kamounah und Prof. K. Schaumburg von der Roskilde-Universität für neue Ideen und die schnelle Umsetzung der Strukturvorschläge im EU Projekt „In-cell“ sowie die Charakterisierung der Polymere.

... den Mitstreitern aus meiner Arbeitsgruppe Polymerphotochemie am Fraunhofer IAP, insbesondere Herrn T. Fischer für die vielen Diskussionen, Ideen und vorbereitenden Arbeiten zum Projekt „Photoflu“ und Frau Dr. B. Sapich für die tatkräftige Unterstützung in den Projekten „Push-Pull“ und „In-cell“. Herzlichen Dank auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die mich freundlich aufgenommen und begleitet haben.

Für die Durchsicht der Arbeit danke ich Dr. C. C. Jung, K. Rosenhauer, M. Müller, F. Keil und Dr. B. Sapich.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich keiner anderen als der von mir angegebenen Quellen und Hilfen bedient habe. Die experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen der EU-Projekte „Photoflu“ und „Incell“ und des Merck-Projektes „Push-Pull“ durchgeführt.

Kooperationen mit anderen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern und bereits publizierte Teilergebnisse der Dissertation sind in der Arbeit aufgeführt.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form an keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Potsdam, 20. September 2004

Regina Rosenhauer