

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung
Arbeitsgruppe Priv.-Doz. Dr. J. Stumpe

Lichtinduzierte Generierung und Charakterisierung optischer Anisotropie

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
"doctor rerum naturalium"
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin "Physik kondensierter Materie"

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Carl Christoph Jung

Potsdam, den 18. April 2004

Meinen Eltern

Lichtinduzierte Generierung und Charakterisierung optischer Anisotropie

1. Einleitung: Photoinduzierte Anisotropie

<u>1.1. Anwendungsaspekte</u>	1
<u>1.2. Photoorientierung azobenzehaltiger Polymeren und Photoselektion zimsäurehaltiger Polymere</u>	2
<u>1.3. Bestimmung der dreidimensionalen Struktur der photoinduzierten Ordnung</u>	5
<u>1.4. Aufgabenstellung</u>	8

2. Material und Methoden

2.1. Materialien

2.1.1. Fluoreszenzfarbstoffe	9
2.1.2. Polymere	
2.1.2.1. Azobenzehaltige Polymere	12
2.1.2.2. Zimsäurehaltige Polymere	15
2.1.2.3. Polyimid	15

2.2. Methoden

2.2.1. Spin-Coating	16
2.2.2. Polarisierete und unpolarisierte UV/Vis-Spektroskopie	16
2.2.3. Prismenkoppler	17
2.2.4. Aufbau eines Nullellipsometers	19
2.2.5. Spektroskopische Ellipsometrie und Reflexionsellipsometrie	20
2.2.6. Differenzleistungs-Scanning-Kalorimetrie	21
2.2.7. Polarisierete IR-Spektroskopie	21
2.2.8. Polarisierete Fluoreszenz-Spektroskopie	23
2.2.9. Polarisationsmikroskopie	24
2.2.10. Bestrahlung	24
2.2.11. Rasterkraftmikroskopie	24
2.2.12. Gelpermeationschromatographie	25
2.2.13. Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie	25
2.2.14. Röntgenuntersuchungen	25
2.2.15. Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analytik	26

2.2.16. Strecken und Messen von Polyethylenfolien mit Fluoreszenzfarbstoffen	26
2.2.17. Flüssigkristallzellen	27
2.2.18. Reaktives Mesogen mit Verkippungsgradienten.	27

3. Ergebnisse

3.1. Richtung von Übergangsmomenten als molekulare Grundlage für Dichroismus

3.1.1. Betrachtungen zur Bestimmung der innermolekularen Lage von Übergangsmomenten aus der Fluoreszenzanisotropie	28
3.1.2. Quantenchemische Berechnung von Absorptionswellenlängen und Übergangsmomenten	
3.1.2.1. Berechnungen am starren Molekül	35
3.1.2.2. Abschätzung des Einflusses von Schwingungen	42
3.1.2.3. Berechnung der in den verwendeten Polymeren vorkommenden Chromophore	43

3.2. Versuche zur experimentellen Bestimmung von Übergangsmomenten

3.2.1. LC-Mischung mit Fluoreszenzfarbstoffen	45
3.2.2. Gestrecktes Polyethylen mit Fluoreszenzfarbstoffen	48

3.3. Theoretische Bestimmung der optischen Anisotropie des Brechungsindex

3.3.1. Theoretischer Zusammenhang von 3D- Doppelbrechung und 3D- Dichroismus	50
3.3.2. Quantenchemische Berechnung von Polarisierbarkeitsanisotropien	52

3.4. Experimentelle Bestimmung des Brechungsindexellipsoids durch Wellenleiterspektroskopie für dicke Filme

3.4.1. Theorie	
3.4.1.1. Inhomogene Filme (Gradient)	54
3.4.1.2. Verkippete Brechungsindexellipsoide	59
3.4.2. Experimentell bestimmte Ordnungen in amorphen und flüssigkristallinen Polymeren	
3.4.2.1. Konventionelle Photoorientierung von Azobenzopolymeren und Verstärkung der photogenerierten Ordnung	62
3.4.2.2. Photoorientierung mit rotem Licht von Azobenzopolymeren	72
3.4.2.3. Zimtsäurecopolymer	73
3.4.2.4. Charakterisierung von Proben mit Verkippungsgradienten (reaktives Mesogen)	77

<u>3.5. Konventionelle Ellipsometrie für dünne Filme</u>	
3.5.1. Theorie und Stand der Forschung	80
3.5.2. Reflexionsellipsometrie für biaxiale Filme	83
3.5.3. Kombinierte Reflexions-und Transmissionsellipsometrie	85
<u>3.6. Entwicklung einer neuen Methode für dünne biaxiale Filme: Immersions- Transmissions-Ellipsometrie (ITE)</u>	
3.6.1. Theorie zur Immersionsellipsometrie	89
3.6.2. Technische Realisierung der Immersions-Transmissions-Ellipsometrie (ITE)	91
3.6.3. Resultate der ITE-Untersuchung zu einem Azobenzon-HEMA-copolymer	93
3.6.4. Charakterisierung einer verkippt bestrahlten Probe des Zimtsäure- Copolymers CINZ	98
<u>3.7. Generalisierte Ellipsometrie für eine Probe mit elliptischen Eigenpolarisationen</u>	100
<u>3.8. Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Doppelbrechungen</u>	103
<u>4. Zusammenfassung</u>	105
<u>5. Literatur</u>	108

Verwendete Symbole und Abkürzungen

Es wurde der Vergleichbarkeit mit der Literatur wegen keine eigene Notation eingeführt, sondern die in der Literatur vorkommenden Konventionen beibehalten. Daraus resultieren Mehrdeutigkeiten, die jedoch im Text aufgelöst werden. Die Zahlen in Klammern bedeuten den Abschnitt, in dem die andere Bedeutung gilt.

Die Abkürzungen für Farbstoffe und Polymere sind in Abschnitt 2.1.1 bzw. 2.1.2 erläutert. Hier wurde ebenfalls keine eigene Notation eingeführt, sondern die Vergleichbarkeit innerhalb der Arbeitsgruppe und mit anderen Gruppen wurde der primäre Name beibehalten.

A	Azimut des Analysators oder Fourier-Koeffizient (3.7)
a	Normalisierter Fourier-Koeffizient
\vec{a}	Richtungsvektor des Übergangsmoments der Absorption
B	Fourier-Koeffizient
b	Normalisierter Fourier-Koeffizient
C	Azimut des Kompensators
c	Konzentration
D	Ordnungsparameter (Gl. 3.7) oder Wignersche Rotationsmatrix (Gl. 3.19) oder Dichroismus $D = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + E_{\perp}}$
d	Schichtdicke
DSC	Differenz-Scanning-Kalorimetrie
E	Extinktion oder elektrische Feldstärke (3.4) oder Einheitsmatrix (3.6.4)
\vec{e}	Richtungsvektor des Übergangsmoments der Emission
EI	Elektronenstoßionisation
F	Fluoreszenzintensität oder konfluente hypergeometrische Funktion (3.4.1.1)
G	Glaszustand
GC	Gas-Chromatographie
HeCd	Helium-Cadmium- (Laser)
HeNe	Helium-Neon- (Laser)
I	Intensität
i	Isotrop
ITE	Immersions-Transmissions-Ellipsometrie

IR	Infrarot- (Strahlung)
K	Extinktionskoeffizient (2.2) oder Imaginärteil des komplexen Brechungsindex (3.3) oder Wellenzahl (3.4.1)
LC	Flüssigkristall
lc	Flüssig-kristallin
LCD	Flüssigkristall-Display
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex oder nematisch
NMR	Kernmagnetische Resonanz
P	Azimut des Polarisators
P_n	Legendre-Polynom n-ter Ordnung
Q	Ungenauigkeits-Parameter des Kompensators
R	Dichroitisches Verhältnis oder Korrelationskoeffizient (Gl. 3.23) oder Reflexionskoeffizient (3.5.1)
\mathfrak{R}	Rotationsmatrix
r	Reflexionskoeffizient einer Grenzfläche oder Ungenauigkeits-Parameter eines Kompensators (3.7)
S	Ordnungsgrad (oder –parameter) oder Stokes-Parameter (3.7)
s	Smektisch oder Wellennormale (3.4.2.4) oder Ungenauigkeitsparameter des Kompensators (3.7)
T	Transmission oder Transmissionskoeffizient (3.5.1) oder Transfermatrix (3.6.4) oder Jones-Matrix (3.7)
t	Transmissionskoeffizient einer Grenzfläche
T_g	Glastemperatur
TE	Transversal-elektrisch oder Transmissions-Ellipsometrie (3.6)
THF	Tetrahydrofuran
TM	Transversal-magnetisch
UHMW-PE	Ultrahochmolekulargewichts-Polyethylen
UV	Ultra-Violett-(Strahlung)
Vis	Sichtbare (Strahlung)
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
x, y, z	Laborachsen (3.1.1: z parallel zum Direktor) oder (3.4 - 3.6: x parallel zum elektrischen Feldstärkevektor des Bestrahlungslichts und z senkrecht zur Schichtebene)

x', y', z'	Molekülfeste Achsen (3.1.1) oder Hauptachsen einer Unterschicht (3.4.2.4)
α	Azimutwinkel
β	Polarwinkel oder Phasendicken (Gl. 3.47)
γ	Rotationswinkel oder Dämpfungskonstante (3.3)
Δ	Ellipsometrischer Messparameter (Phasenunterschied von p- und s-Licht) oder Exponentialmatrix nach [M. Schubert, 1996]
ε	Dielektrizitätstensor oder Elliptizität von polarisiertem Licht (3.7)
θ	Brechungswinkel (zum Lot auf eine Grenzfläche) oder Azimut des Polarisationszustandes von Licht (3.7)
Δn	Doppelbrechung (erster Index minus zweiter Index)
λ	Wellenlänge
μ	Übergangsmoment der Absorption
ρ	Komplexer ellipsometrischer Messparameter (2.2.4)
φ	Polarisationswinkel (2.2.2) oder Verkippungswinkel
φ_a, φ_f	Einfallswinkel (zum Lot) in Umgebung (a) und Substrat (f)
χ	Dielektrische Suszeptibilität oder Polarisationsvariable (3.7)
Ψ	Ellipsometrischer Messparameter (arc tan des Amplitudenverhältnisses von p- und s-Licht)
ω	Frequenz

1. Einleitung: Photoinduzierte Anisotropie

1.1. Anwendungsaspekte

Dünne Schichten, deren physikalische (optische, elektrische, thermische u. a.) Eigenschaften in den drei Raumrichtungen verschieden sind, die also anisotrop sind, sind für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse [R. H. Berg *et al.*, 1995]. Dies trifft in besonderem Maße auf anisotrope optische Eigenschaften zu, wie Dichroismus, Doppelbrechung oder anisotrope Emission. Eine Nutzung der optischen Anisotropie dünner Schichten ist vor allem für die Displaytechnologie, die optische Datenspeicherung [T. Fuhrmann und J. H. Wendorff, 1997] und für optische Sicherheitselemente [Moia *et al.*, 2000] von hoher Bedeutung. Aber auch in anderen Bereichen, wie in der Nanotechnologie sind wesentliche Anwendungen denkbar.

In der Displaytechnologie kommen Anwendungen als optische Komponenten in Frage [D. J. Broer *et al.*, 2001]. Hierbei kann unterschieden werden zwischen aktiven optischen Komponenten, wie anisotropen fluoreszierenden Polymerschichten [R. Rosenhauer *et al.*, 2004] und passiven optischen Komponenten, wie Polarisationsfiltern [H.-W. Schmidt, 1989] und Kompensatoren [H. Seiberle *et al.*, 2003]. Auch von polarisationsselektiven Reflektoren wurde berichtet [D. J. Broer *et al.*, 1995]. Diese optischen Schichten, inklusive der Farbfilter, verursachen über 50 % der Kosten von Flüssigkristall-Displays (LCDs). Sie sind eine wesentliche Ursache für die Fortschritte auf dem Gebiet der LCDs der letzten Jahre.

Die Kompensatoren dienen der Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit von Flüssigkristall-Bildschirmen. Ein typisches Funktionsprinzip eines solchen Bildschirms ist das des Twisted-Nematic-(TN-)Displays. Dabei wird zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehene Substrate eine nematische Flüssigkristallmischung eingebracht. Diese wird mit Hilfe von Randwechselwirkungen der Orientierungsschichten um die Substratnormale um 90° verdrillt. An beiden Seiten dieser Flüssigkristallzelle sind gekreuzte Polarisatoren angebracht. Wird Licht senkrecht zu den Substraten eingestrahlt, dann kann auf Grund der durch den verdrillten Flüssigkristall bewirkten Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, dieses durch die Anordnung hindurchtreten. Wenn nun eine Spannung so angelegt wird, dass der Flüssigkristall sich senkrecht zu den Substraten (homöotrop) ausrichtet, wird das Licht blockiert. Bei schrägem Lichteinfall ist allerdings der so erreichte Kontrast zwischen den beiden Zuständen geringer. Bei schrägem Lichteinfall werden nämlich die optischen Eigenschaften des homöotrop ausgerichteten Flüssigkristalls

senkrecht zur Schicht wichtig. Diese sind verschieden von den optischen Eigenschaften parallel zur Schicht. Damit wirkt der Flüssigkristall doppelbrechend. Bei entsprechender azimuthaler Ausrichtung führt diese Doppelbrechung dazu, dass das durch den ersten Polarisator linear polarisierte Licht zu einem Teil elliptisch polarisiert wird. Deshalb tritt durch den zweiten Polarisator Licht mit gewisser Intensität hindurch. Diese Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes kann durch Anbringen eines Kompensators mit umgekehrter Doppelbrechung teilweise kompensiert werden. Für die Eigenschaften dieses Kompensators ist eine genau definierte, dreidimensionale Anisotropie notwendig. Da es eine Vielzahl von anderen Prinzipien für Flüssig-Kristall-Bildschirme gibt, die aber alle eine Blickwinkelabhängigkeit haben, werden auch viele unterschiedliche Anforderungen an die dreidimensionale Struktur der Kompensatoren und ihre Charakterisierung gestellt.

1.2. Photoorientierung bei azobenzehaltigen Polymeren und Photoselektion bei zimtsäurehaltigen Polymeren

Durch Licht induzierbare Anisotropie hat den Vorteil, dass sie genau dosiert werden kann, und außerdem eine Strukturierung der Schichten möglich wird.

Für die optische Datenspeicherung sind reversible Speichermedien von höchstem Interesse. Eine reversible Induktion von Anisotropie durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht in Polymeren wurde von [T. Todorov *et al.*, 1983] in einer Polymethylmethacrylat-(PMMA-)Matrix, in der sich der Azofarbstoff Methylrot befand, beschrieben. In [T. Todorov *et al.*, 1984] wurde dazu eine Erklärung geliefert. Dort wird die durch polarisiertes Laserlicht der Wellenlänge 488 nm bewirkte winkelselektive E/Z-Photoisomerisierung des Azobenzene-Farbstoffs (Übersichtsartikel: [H. Rau, 2002], Abb. 1.1), gefolgt von einer thermischen Rückisomerisierung, für diese Photoorientierung verantwortlich gemacht. Die Azobenzene-Moleküle orientieren sich dabei mehrheitlich senkrecht zum Polarisationsvektor des Einstrahlungslichtes, da die Rückisomerisierung der Z-Azobenzene auch zu einer von der Ausgangsorientierung verschiedenen Orientierung der entstehenden E-Isomere führen kann. Diese können dann vom polarisierten Licht schlechter angeregt werden.

Eine Orientierung von Azobenzene-Chromophoren flüssig-kristalliner Copolymere gelang schon in [M. Eich *et al.*, 1987] und [K. Anderle *et al.*, 1989]. Wie auch in [J. Stumpe *et al.*, 1991] erläutert, kann die durch Bestrahlungslicht ebenfalls bewirkte Z/E-Photoisomerisierung (je nach Wellenlänge) im Verbund mit Rotationsdiffusion wie die thermische Z/E-Isomerisierung zu einer solchen Umorientierung der winkelselektiv

isomerisierten E-Azobenzene führen. In der gleichen Arbeit wurden flüssig-kristalline Seitenketten-Copolymere mit Azobenzene-Chromophoren durch polarisiertes Licht mit Intensitäten um 1 mW/cm^2 reversibel orientiert. Dabei wurde auch eine Kooperativität der zweiten verwendeten Benzanilid-Seitengruppe vermutet, um die hohen Werte der eingeschriebenen Ordnung zu erklären. Von [L. Läscher *et al.*, 1994] wurde diese Kooperativität mit Hilfe von polarisierter UV/Vis-Spektroskopie bei ähnlichen flüssig-kristallinen, azobenzenehaltigen Copolymeren direkt nachgewiesen. Da die Bestrahlung weit unter der Glas temperatur stattfand, ist zu vermuten, dass die Kooperativität dieser Orientierung auch im Glaszustand dieser Copolymere wirkt.

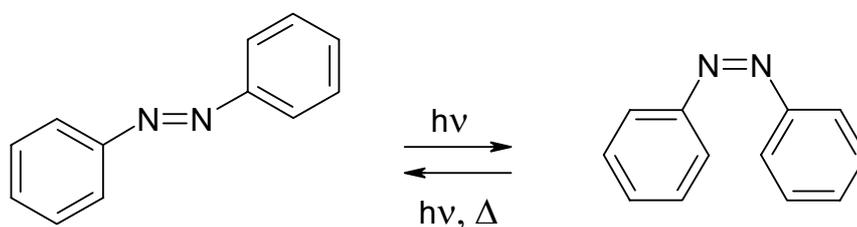


Abb. 1.1. Isomerisierung von Azobenzene. Links: E-Isomer. Rechts: Z-Isomer.

Im Gegensatz zu amorphen Polymeren ist bei dünnen Schichten von flüssig-kristallinen Polymeren auch eine Verstärkung der in der Schichtebene lichtinduzierten Anisotropie durch Erhitzen in die flüssig-kristalline Phase möglich [D. Haarer *et al.*, 1994]. Kürzere Bestrahlungszeiten sind deshalb möglich. Wie in [T. Fischer *et al.*, 1997] gezeigt, ist die durch das Verstärken erreichte Ordnung in weiten Grenzen unabhängig von der Größe der lichtinduzierten Ordnung. In [M. Han *et al.*, 2000] wird sogar von einer Verstärkung der in der Ebene induzierten Ordnung durch nachfolgendes Tempern schon knapp unter der Glas temperatur berichtet.

Eine Verstärkung bereits während der polarisierten Induktion von Anisotropie durch Bestrahlen bei Temperaturen in der flüssig-kristallinen Phase berichten [J. Stumpe *et al.*, 1996] und [Y. Wu *et al.*, 1999]. In beiden Arbeiten wurden auch kinetische Untersuchungen zur lichtinduzierten Generierung von Anisotropie durchgeführt. Dabei wurde in beiden Untersuchungen das Auftreten einer schnellen und einer langsamen Phase festgestellt.

Eine Orientierung und nachfolgende Verstärkung von Azobenzene-Chromophoren in flüssigkristallinen Polymeren durch aufeinanderfolgende Bestrahlung mit unpolarisiertem UV/Vis-Licht und polarisiertem rotem Licht parallel zum Polarisationsvektor des roten Lichts ist ebenfalls möglich, was in [C. Kempe *et al.*, 2003] und [I. Zebger *et al.*, 2003] beschrieben wird. Die durch einen solchen Zwei-Schritt-Prozess induzierte, parallele Orientierung wurde

auch schon von [Ch. Kulinna *et al.*, 1994] realisiert. In den Arbeiten von [M. Rutloh *et al.*, 1998] und [C. Kempe *et al.*, 2003] ist gezeigt, dass bei längerer Bestrahlungsdauer das polarisierte rote Licht bei manchen Polymeren auch zu einer Orientierung senkrecht zum Polarisationsvektor des roten Lichtes führen kann.

Bei zimtsäurehaltigen Polymeren führt die Bestrahlung mit polarisiertem Licht der geeigneten Wellenlänge neben einer Photoisomerisierung zu einer winkelselektiven Photoreaktion, der Photocycloaddition [B. Sapich, 2001 und darin zitierte Arbeiten]. Die so entstandenen Photoadditionsprodukte sind mit ihrer Längsachse bevorzugt parallel zu dem Polarisationsvektor des Bestrahlungslichts orientiert. Eine Ausnutzung solcher Materialien für das Photoalignment (s. vierter Absatz, diese Seite) gelang in [M. Schadt *et al.*, 1992] und [A. G. Dyadyusha *et al.*, 1992].

Diese lichtinduzierte Orientierung kann bei dünnen Schichten von zimtsäurehaltigen, flüssig-kristallinen Copolymeren ebenfalls durch Erhitzen in die flüssig-kristalline Phase verstärkt werden, wie in [N. Kawatsuki *et al.*, 1998] und [R. Rosenhauer, 2004] gezeigt. In dieser kürzlich publizierte Arbeit wurde auch gezeigt, dass eine lichtinduzierte, kooperative Orientierung von fluoreszierenden Seitengruppen unter Erhalt der Fluoreszenz möglich ist.

Übersichtsartikel über die lichtinduzierte Orientierung in Polymeren wurden von [K. Ichimura, 2000], [V. Shibaev *et al.*, 2003], [V. Shibaev *et al.*, 1996] und [A. Natansohn und P. Rochon, 2002] veröffentlicht.

Das Photoalignment [K. Ichimura *et al.*, 1989] ist eine weitere Methode der lichtinduzierten Induktion von Anisotropie. Dabei wird die lichtinduzierte Anisotropie von Grenzflächen ausgenutzt, um entweder niedermolekulare Flüssigkristalle in Displays zu orientieren, oder um anisotrope Komponenten auf Basis photopolymerisierbarer Flüssigkristalle herzustellen [H. Seiberle *et al.*, 2003].

Phasenübergänge in azobenzehaltigen flüssig-kristallinen Polymeren, die durch Bestrahlung mit Licht induziert wurden, konnten unter anderem von [T. Ikeda, 1992] und [C. Sanchez *et al.*, 2003] beobachtet werden. Dies ist möglicherweise auf eine Erwärmung beim Bestrahlen, wie sie von [A. Petri, 1993] bei azobenzehaltigen Polysiloxanen beobachtet wurde, zurückzuführen.

Alternative Mechanismen zur Orientierung von Flüssigkristallen mit Licht sind in der Literatur zu finden. Darunter befindet sich die orientierende nichtlineare Selbstbeugung, die durch Laserstrahlen hoher Intensität induziert werden kann, wie es in [L. B. Au *et al.*, 1991] und [J. H. Wendorff und M. Eich, 1989] für niedermolekulare Flüssigkristalle beschrieben ist. Ein entsprechender Effekt wurde in einem flüssig-kristallinen Seitenkettenpolymer in seiner

isotropen Phase beobachtet, aber aus verschiedenen Gründen thermischen Ursachen zugeschrieben [M. Eich *et al.*, 1985].

Niedermolekulare Flüssigkristalle zeigen eine Fülle weiterer größerer, lichtinduzierter Orientierungseffekte, wenn sie mit Farbstoffen dotiert werden, so z. B. [O. Francescangeli *et al.*, 1999] oder [I. Jánossy und A. D. Lloyd, 1991]. Für Azofarbstoffe ist ein solcher Effekt von [I. Jánossy und L. Szabados, 1988] gezeigt worden. Es treten bei ähnlichen Effekten sowohl Orientierungen parallel als auch senkrecht zum Polarisationsvektor auf [I. C. Khoo *et al.*, 1993]. Unter gleichzeitiger Anwendung eines stationären elektrischen Feldes können nichtlineare optische Koeffizienten bis $6 \text{ cm}^2/\text{W}$ beobachtet werden [R. MacDonald *et al.*, 1998].

1.3. Bestimmung der dreidimensionalen Struktur der photoinduzierten Ordnung

Es gibt verschiedene Methoden, die dreidimensionale Ordnung von Polymerschichten zu bestimmen. Bei Filmen, die $1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $10 \text{ }\mu\text{m}$ dick sind, kommt die Wellenleiterspektroskopie in Betracht. Diese wurde auch in dieser Doktorarbeit verwendet. Die Methode ist am empfindlichsten in einer Messkonfiguration mit abgeschwächter Totalreflexion unter Einsatz eines hochbrechenden Prismas. Eine Weiterentwicklung zur Wellenleitermikroskopie ist in [W. Knoll *et al.*, 1991] zu finden.

Dünnere Filme können mit Hilfe von verkippter UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Untersuchungen mit Hilfe von Ellipsometrie sind auch möglich, allerdings ist hierbei die Genauigkeit der dreidimensionalen Brechungsindices nicht sehr hoch. In dieser Doktorarbeit wurden ellipsometrische Methoden verfeinert, um ihre Genauigkeit zu steigern. Eine Untersuchung von ultradünnen azobenzehaltigen Langmuir-Blodgett-Filmen, die nicht die Ermittlung der dreidimensionalen Orientierung sondern die Untersuchung der lichtinduzierten Isomerisierung zum Ziel hatte, ist in [H. Knobloch *et al.*, 1998] beschrieben.

Bei der in Abschnitt 1.2 erläuterten, konventionellen Photoorientierung, wie sie bei azobenzehaltigen Polymeren bei Bestrahlung mit polarisiertem blauem Licht auftritt, werden die Moleküle senkrecht zum Polarisationsvektor des Bestrahlungslichts ausgerichtet (anders als bei der parallelen Orientierung als Ergebnis des Zwei-Schritt-Prozesses mit unpolarisiertem UV/Vis-Licht und linear polarisiertem roten Licht). Die nach konventioneller Photoorientierung resultierende, dreidimensionale Orientierung sollte demnach eine oblate (negativ-uniaxiale) Ordnung sein, bei der das Brechungsindexellipsoid zwei lange Achsen

und eine kurze Achse aufweist. Die (kurze) optische Achse liegt parallel zur Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichts (Abb. 1.2. Mitte).

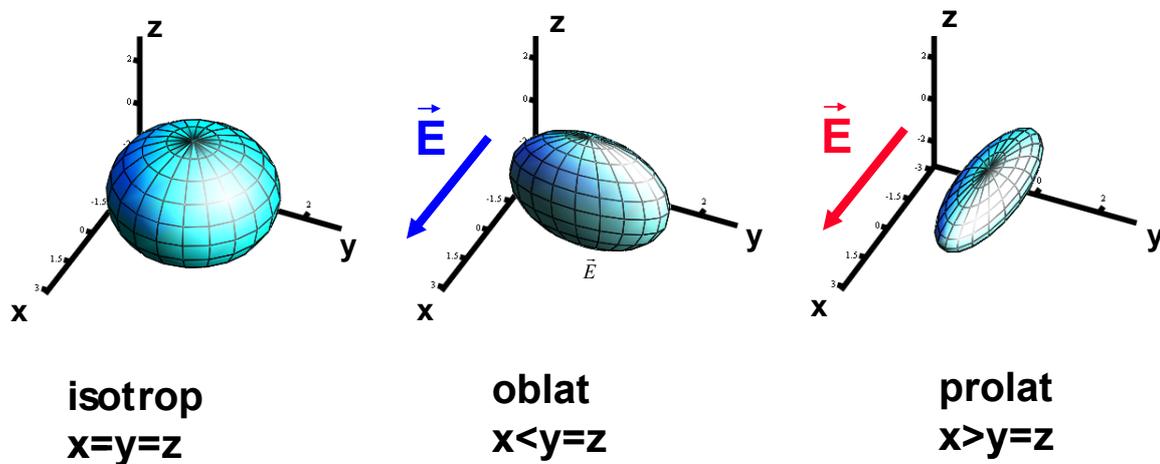


Abb. 1.2. Verschiedene idealisierte theoretisch zu erwartende Brechungsindexellipsoide. Mitte: Konventionelle Photoorientierung. Rechts: Parallele Photoorientierung mit rotem Licht bei azobenzehaltigen Polymeren (Hier ist, wie in Abschnitt 3.4.2.2 gezeigt, die Ordnung nach dem Bestrahlen in der Realität fast nicht messbar).

Die Polymerfilme sind jedoch vor der Bestrahlung durch den Herstellungsprozess meist nicht völlig isotrop, oder sie zeigen aufgrund ihrer flüssig-kristallinen Eigenschaften nach der Bestrahlung Brechungsindexellipsoide, die von der idealen oblaten Ordnung abweichen.

Eine Studie zu der Entwicklung der dreidimensionalen Brechungsindices von azobenzehaltigen Polymerfilmen beim Bestrahlen mit Hilfe der abgeschwächten Totalreflexion wurde von [M. Dumont *et al.*, 1994] durchgeführt. Sie konnten zeigen, dass die polarisierte Bestrahlung eines schwach anisotropen Films, wie erwartet, zur Zunahme der Brechungsindices senkrecht zum Polarisationsvektor des Bestrahlungslichtes und zur Abnahme des parallelen Brechungsindex führte. Ähnliche Untersuchungen wurden auch von [V. Cimrova, 1999], [A. Yacoubian und T. M. Aye, 1993] und [K. Tawa und W. Knoll, 2002] durchgeführt. In der zuletzt aufgeführten Arbeit wurde auch die Oberflächenplasmonenresonanz-(SPR-)Methode benutzt.

Die Untersuchung der lichtinduzierten dreidimensionalen Orientierung dünnerer Polymerfilme mit Hilfe von verkippter UV/Vis-Spektroskopie wurde durch [T. Srihirin *et al.*, 2002] auch in Immersion und von [M. Han *et al.*, 2000], [M. Han und K. Ichimura, 2001] und [M. Han und K. Ichimura, 2001 a] durchgeführt. In den beiden letzten Arbeiten wird auch, wie in [Y. Wu *et al.*, 1999a], über die Induktion von Verkippungen des

Brechungsindexellipsoids gegenüber der Schichtebene durch verkippte unpolarisierte UV/Vis-Bestrahlung von azobenzehaltigen Polymeren berichtet.

Die in [Y. Wu et al., 1999b] angeführte Begründung für eine scheinbar beobachtete Biaxialität der lichtinduzierten Orientierung kann nicht als stichhaltig angesehen werden. Die von den Autoren beobachtete Abnahme der mittleren Absorption in der Ebene der Schicht könnte im Prinzip auch durch eine negativ uniaxiale (oblate) Ordnung erklärt werden.

Zur Untersuchung von lichtinduzierten dreidimensionalen Ordnungen in dünnen Schichten von azobenzehaltigen Polymeren wurde die Methode der Transmissionsellipsometrie von [O. Yaroshuk *et al.*, 2001] und [O. Yaroshchuk *et al.*, 2001] verwendet. Über eine Untersuchung der dreidimensionalen lichtinduzierten Anisotropie in zimtsäurehaltigen Polymerschichten mit Hilfe von Transmissionsellipsometrie wird in [O. Yaroshchuk *et al.*, 2002] berichtet. Untersuchungen zur Genauigkeit der Bestimmung der Anisotropie von uniaxialen Schichten durch Reflexionsellipsometrie wurden unter anderem von [E. G. Bortchagovsky, 1997] und [C. Flueraru *et al.*, 2000] veröffentlicht. Hierbei wurde festgestellt, dass die gängige absolute Genauigkeit von Ellipsometern (die deutlich unter der relativen Genauigkeit liegt) nicht ausreicht, die Schichten in ihrer dreidimensionalen Ordnung zu charakterisieren.

Eine quantitative Bestimmung der durch Tempern in der flüssig-kristallinen Phase oberhalb der Glastemperatur verstärkten, dreidimensionalen Ordnung einer Polymerschicht mit photoinduzierter Ordnung wurde vor meiner Doktorarbeit noch nicht durchgeführt. Lediglich qualitative Untersuchungen finden sich in [M. Han und K. Ichimura, 2001].

Theoretische Vorhersagen zur Größe von maximal induzierbaren Anisotropien mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden in flüssig-kristallinen Polymeren wurden von [R. Birenheide *et al.*, 1991] und [T. Fuhrmann, 1997] publiziert. Die Berechnung der elektronischen Spektren von unsubstituiertem und substituiertem Azobenzol ist Gegenstand vieler Untersuchungen, z. B. von [Åstrand et al., 2000], [T. G. Pedersen et al., 1998], [J. Griffiths, 1982] und [S. Monti, 1982]. Spektrale Eigenschaften von Zimtsäure wurden von [H.-J. Hofmann et al., 1973] berechnet. Eine vergleichende Untersuchung zur experimentellen und theoretischen Bestimmung der innermolekularen Lage von Übergangsmomenten von Fluoreszenzfarbstoffen wurde von [D. Bauman *et al.*, 1994] durchgeführt.

1.4. Aufgabenstellung

Diese Doktorarbeit hatte die theoretische und experimentelle Untersuchung der dreidimensionalen Anisotropie in geordneten organischen Systemen zum Ziel. Dabei lag das besondere Augenmerk einerseits auf der Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen in Displays und andererseits auf der Anwendung von photochromen Polymerschichten als Retardern in Displays oder als optische Speichermedien. Die zu entwickelnden Methoden zur Charakterisierung von anisotropen dünnen Schichten sind auch für andere Anwendungen interessant.

Insbesondere sollte untersucht werden, in wieweit es möglich ist, die innermolekulare Lage des Übergangsmomentes in Chromophoren theoretisch und experimentell zu bestimmen.

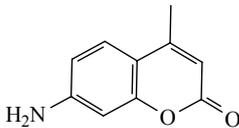
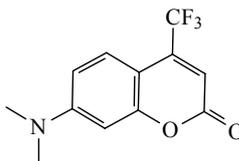
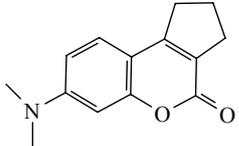
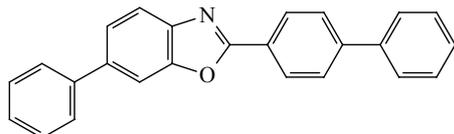
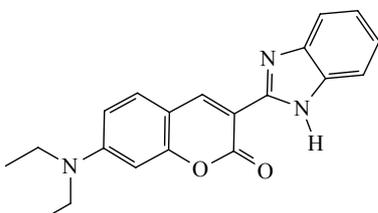
Außerdem sollten die dreidimensionalen Anisotropien in dickeren [1 μm bis 10 μm] photochromen azobenzene- und zimtsäurehaltigen Polymerfilmen und ihre Änderungen bei polarisierter Bestrahlung und Tempern über die Glas temperatur untersucht werden. Dazu sollte die Prismenkopplermethode (Wellenleiterspektroskopie) verwendet werden.

Für dünnere Schichten sollte auch im Hinblick auf andere Anwendungen in der Nanotechnologie untersucht werden, ob überhaupt eine hochgenaue experimentelle Bestimmung der dreidimensionalen Anisotropie möglich ist. Dazu sollte eine neue Methode entwickelt und ein Gerät aufgebaut werden. Falls die genaue Bestimmung der dreidimensionalen Anisotropie von dünneren photochromen Polymerschichten möglich ist, sollte diese und ihre Änderungen bei Bestrahlung und Tempern über der Glas temperatur bestimmt werden. Unterschiede im Verhalten zwischen dickeren und dünneren flüssig-kristallinen Polymerschichten bei dieser Zwei-Schritt-Prozedur sollten herausgearbeitet und erklärt werden.

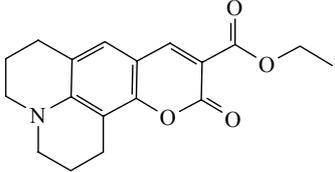
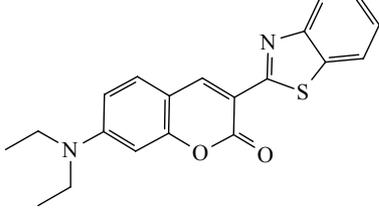
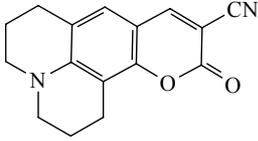
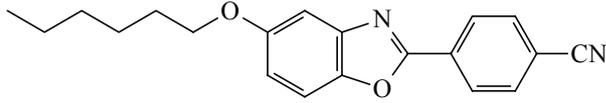
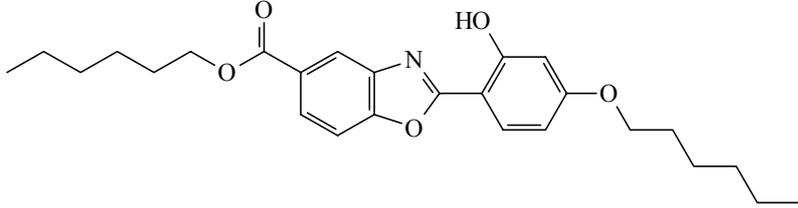
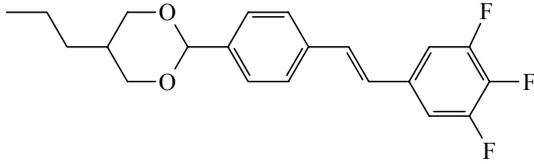
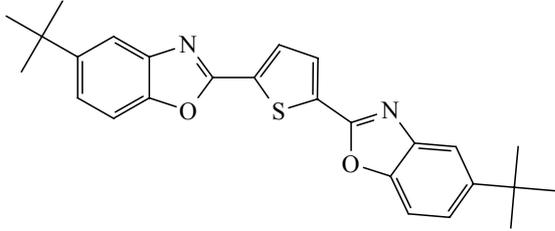
Es sollte untersucht werden, welche Parameter die dreidimensionale Anisotropie nach Photoinduktion und Tempern über der Glas temperatur beeinflussen. Das Wissen um das genaue Verhalten von photochromen Polymerschichten bei Induktion von Anisotropie mit Hilfe von Licht und bei nachfolgendem Tempern ist essentiell für die Herstellung von Retardern oder optischen Datenspeichern mit genau definierten optischen Eigenschaften.

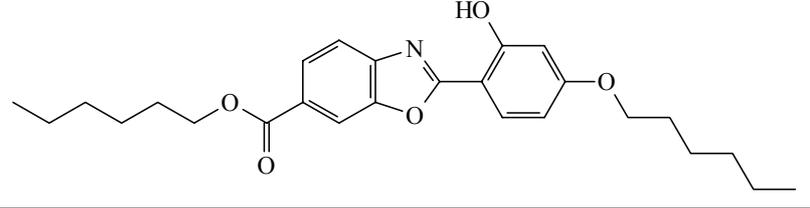
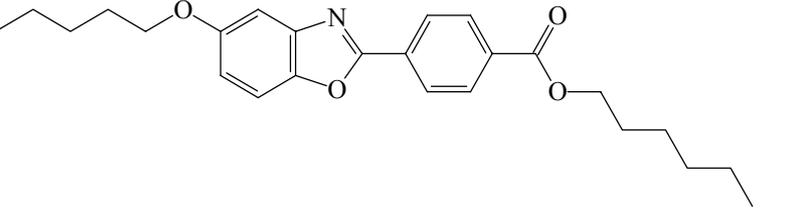
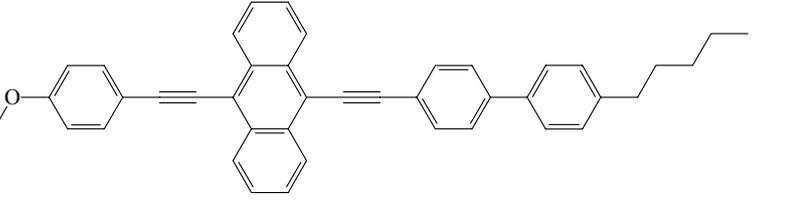
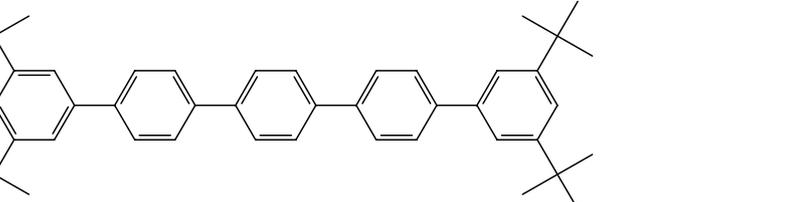
2. Material und Methoden2.1. Materialien2.1.1. Fluoreszenzfarbstoffe

Im folgenden sind die in dieser Arbeit untersuchten 17 Fluoreszenzfarbstoffe mit den Strukturformeln, Kurzbezeichnungen und jeweiligen Quellen aufgelistet.

F24		7- Amino-4- methylcumarin, Fluka
F25		Cumarin 152, Aldrich
F30		Cumarin 138, Aldrich
F31		2-(4-Biphenyl)-6- phenyl-benzoxazol, Fluka
F51		Cumarin 7, Aldrich

2. Material und Methoden

F52		Cumarin 314, Aldrich
F54		Cumarin 6, Lambda Physik, Göttingen
F55		Cumarin 337, Aldrich
F56		PG-80, Universität Zaragoza, Spanien
F57		PG-82c, Universität Zaragoza, Spanien
F58		VM 116/2/98, Merck
F59		2,5-Bis(5-tert-butyl- benzoxazol-2-yl) thiophen, Fluka

F65		PG-103, Universität Zaragoza, Spanien
F75		PG-116, Universität Zaragoza, Spanien
F80		RG 343, Universität Zaragoza, Spanien
F86		DCM Special, Lambda Physik, Göttingen
F87		QUI, Lambda Physik, Göttingen

Die Farbstoffe wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Farbstoffe F56, F57, F65, F75 und F80 [R. Gimenez *et al.*] wurden in der Arbeitsgruppe von J. L. Serrano in der Universität Zaragoza in Spanien hergestellt.

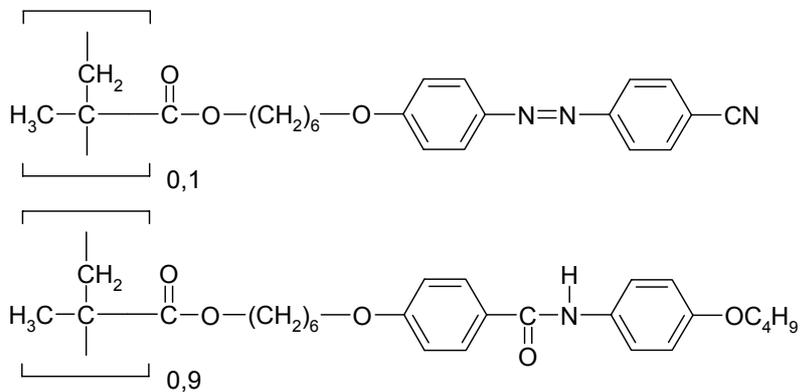
2. Material und Methoden

2.1.2. Polymere

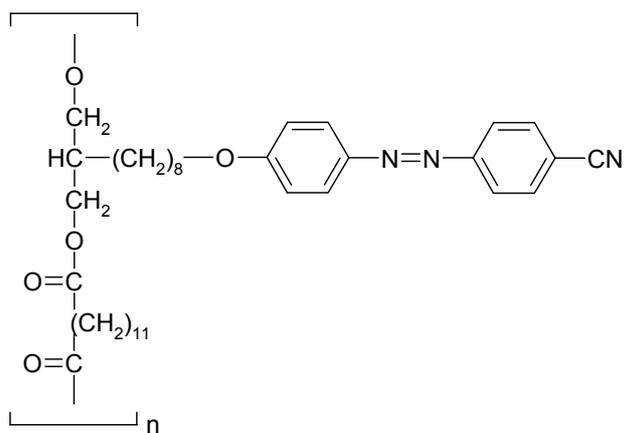
Im folgenden sind die in dieser Arbeit untersuchten Polymere mit Kurzbezeichnung, Strukturformeln, Herkunft und Phasen mit Phasenübergängen (in Klammer) aufgeführt. Für die Phasen gelten dabei folgende Abkürzungen: g : Glaszustand, lc : flüssig-kristallin, n : nematisch, s_X : smektisch, s_A : smektisch A, s_F : smektisch F, i : isotrop. T_g ist die Glasstemperatur bei amorphen Polymeren.

2.1.2.1. Azobenzehaltige Polymere

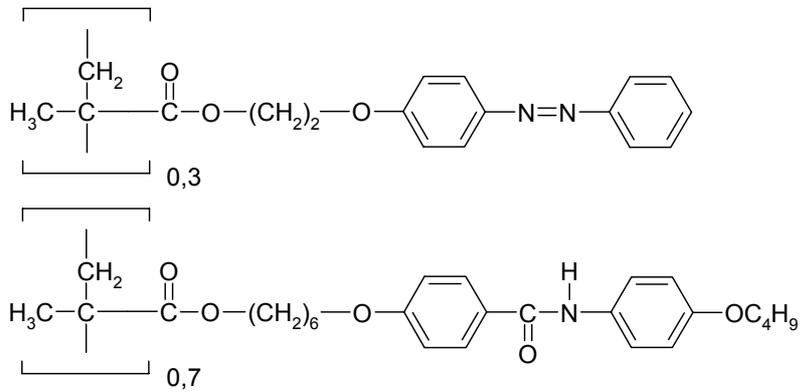
C2/10 [S. Czapla *et al.*, 1993] (g 63 °C s_A 166 °C i)



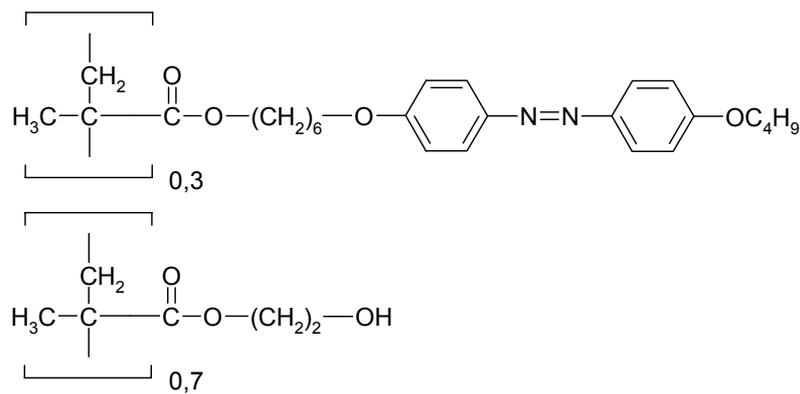
P8A11 [I. Zebger *et al.*, 2003] (g 24°C s_X 26°C s_A 34 °C n 47 °C i)



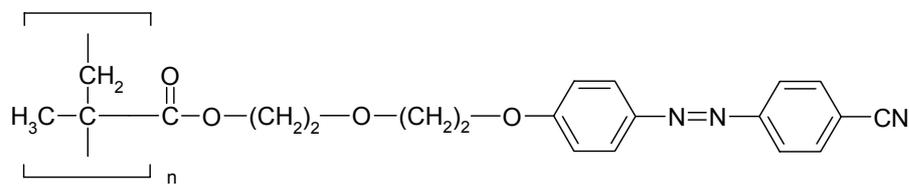
Ru864/1 (R. Ruhmann, micro resist technology GmbH, Berlin) (g 74 °C s_A 87.5 °C i)



MEI95/10 (R. Ruhmann, micro resist technology GmbH, Berlin) (? 84 °C n 117.7 °C i)

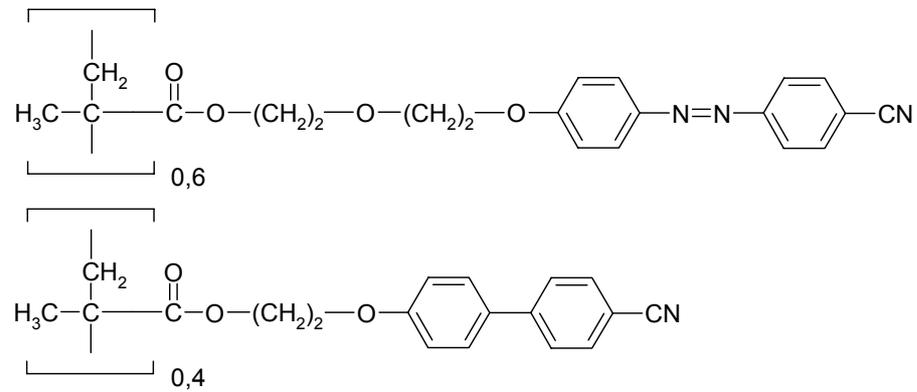


ZPK340 (S. Kostromin, Bayer AG, Leverkusen) (g 58 °C s_A 115 °C i)

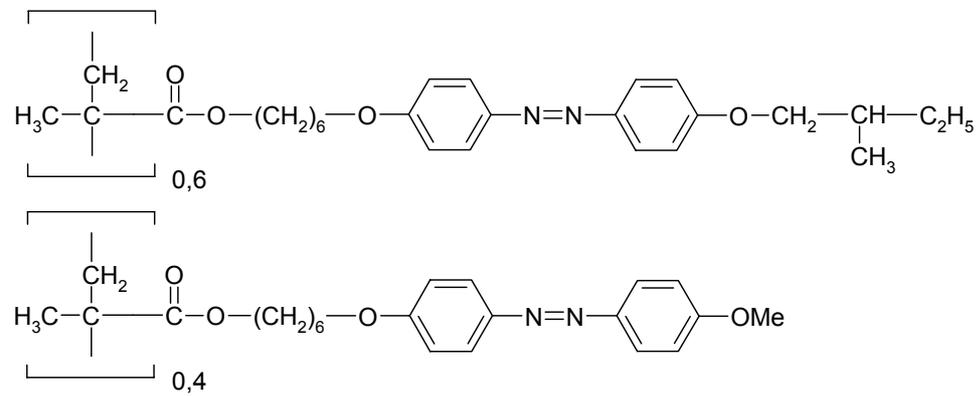


2. Material und Methoden

ZPK60 (S. Kostromin, Bayer AG, Leverkusen) (T_g 77 °C)

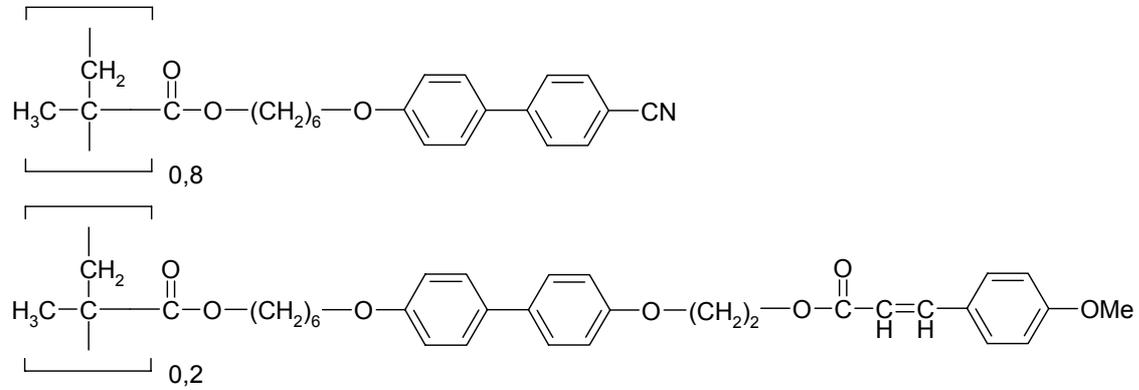


polyazo4 (G. Galli, Universität Pisa, Italien) (g 88 °C s_F 108 °C n 113 °C i)



2.1.2.2. Zimtsäurehaltige Polymere

CINZ (A. Vinuales, Universität Zaragoza, Spanien) (g 58 °C lc 105 °C i)



2.1.2.3. Polyimid

Es wurde das Liquicoat PI Kit ZLI-2650 (Merck) verwendet.

2.2 Methoden

2.2.1. Spin-coating

Die Polymere (Abschn. 2.1.3) wurden in Tetrahydrofuran, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Methanol (Merck, UVASOL), Cyclopentanon (Aldrich, 99+% (GC)) und Toluol (Aldrich, > 99,5 % A.C.S. spectrophotometric grade) in unterschiedlichen Konzentrationen gelöst. Lösungen mit Konzentrationen unter 50 mg/ml wurden vor Aufbringen auf die Substrate mit Hilfe von 200 µm Filtern (Nalgene) filtriert.

Die Polymerfilme wurden auf verschiedene Substrate aufgeschleudert. Folgende Substrate kamen zur Verwendung: Kieselglas (SQ1, $n_{\text{HeNe}} = 1.4580$), Glas (Corning, $n_{\text{HeNe}} = 1.5025$) und LaSF N9 (Schott, Mainz, $n_{\text{HeNe}} = 1.84489$). Die Glas- und Kieselglassubstrate wurden durch Immersion mit conc. H_2SO_4 (mindestens 2 h) gereinigt und dann mit deionisiertem Wasser gespült. Die LaSF N9-Substrate wurden nur mit deionisiertem Wasser gespült, da die Immersion mit conc. H_2SO_4 zu einer Verfärbung der Substrate führte.

Zum Schleudern wurde unter anderem das Spin-Coating-System RC 5/8 (Karl Suss Technique S. A., Saint Jeoire, Frankreich) verwendet. Die Bedingungen (Rotationsgeschwindigkeit, Beschleunigung und Dauer) variierten je nach zu erzielender Schichtdicke.

2.2.2. Polarisierete und unpolarisierte UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen mit polarisierter UV/Vis-Strahlung wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer Lambda 19 von Perkin-Elmer gegen Luft und mit dem Diodenarray-Spektrometer XDAP V 2.3 von Polytec durchgeführt. Die Polarisation wurde dabei mit Hilfe von schrittmotorgesteuerten Glan-Thompson Polarisationsprismen (B. Halle Nachfl. GmbH) variiert. Für die unpolarisierten Messungen wurden die Spektrometer Lambda 19 und Lambda 2 (Perkin-Elmer) verwendet.

Zur Korrektur der mit polarisierter Strahlung erhaltenen Spektren hinsichtlich der Eigenpolarisation der Geräte und hinsichtlich der Transmission der Substrate wurden die unbeschichteten Substrate vermessen und deren Extinktion von derjenigen der beschichteten Substrate subtrahiert. Diese Vorgehensweise ist nur zum Teil korrekt, da die Reflexion an den Glas-Luft-Grenzflächen, die über einen großen Wellenlängenbereich für den Hauptteil der detektierten Absorption der unbeschichteten Substrate verantwortlich ist, von der der

Polymer-Luft-Grenzfläche minimal abweicht, und da hier die geringe Reflexion an der Polymer-Substrat-Grenzfläche vernachlässigt wird.

Die Polarisation wurde in 90° oder 10° Schritten variiert. Für die Auswertung der Messungen mit geringen Schrittweiten wurden die Daten an folgende Gleichung angepasst:

$$E(\varphi) = E_{\parallel} - \log_{10} \left[1 + \sin^2(\varphi - \varphi_0)(10^{E_{\parallel} - E_{\perp}} - 1) \right] \quad (2.1)$$

Diese Gleichung beschreibt die Extinktion E (den negativen dekadischen Logarithmus der Transmission) der Probe in Abhängigkeit vom Winkel φ zwischen Polarisation und einer willkürlich gewählten Richtung, die im Winkel φ_0 zur Richtung maximaler Extinktion steht. Hierbei sind E_{\parallel} und E_{\perp} die Extinktionen der Probe parallel und senkrecht zu dieser Richtung.

Die Gleichung beschreibt den Sachverhalt, dass sich die Intensitäten senkrecht zueinander polarisierter Lichtstrahlen addieren. Somit ergibt sich für die transmittierte Intensität T (der Transmission) von Licht der Polarisationsrichtung φ die Abhängigkeit von den Transmissionen T_{\parallel} und T_{\perp} . Diese korrespondieren zu ihren negativen dekadischen Logarithmen E_{\parallel} und E_{\perp} .

$$T(\varphi) = T_{\parallel} \cos^2(\varphi - \varphi_0) + T_{\perp} \sin^2(\varphi - \varphi_0) \quad (2.2)$$

Bei dieser Ableitung wurde berücksichtigt, dass die Intensität eines Lichtstrahls vom Quadrat der Amplitude der elektrischen Feldstärke abhängt, und dass die Polarisationsrichtung durch die Richtung des elektrischen Feldstärkevektors gegeben ist.

2.2.3. Prismenkoppler

Diese Messtechnik besteht in der Einkopplung eines monochromatischen, kohärenten Lichtstrahls in den zu untersuchenden Film mit Hilfe eines hochbrechenden Prismas in Totalreflexion. Für bestimmte Einfallswinkel fungiert der Film als Wellenleiter, und die detektierte Reflektivität an der Grundfläche des Prismas weist ein Minimum auf. Diese Einfallswinkel wurden für s-Polarisation (senkrecht zur Einfallsebene) in zwei verschiedenen Orientierungen der Probe und für p-Polarisation (parallel zur Einfallsebene) bestimmt. Durch nichtlineare Anpassung an publizierte Gleichungen [S. Yamamoto *et al.*, 1972], die in Abschnitt 3.4.1 besprochen werden, erhält man aus den beiden Messungen mit s-Licht die beiden Brechungsindices in der Schichtebene und die Filmdicke. Aus der Messung mit p-Licht ergibt sich der Brechungsindex senkrecht zur Filmebene.

Die Messanordnung ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die auf einem Substrat (Corning, $n_D = 1.5045$) befindliche Polymerschicht wurde mit Hilfe einer

Metallkugel („Koppelkugel“) an die Grundfläche des Prismas (LaSF N9, Schott, $n_{\text{HeNe}} = 1.84489$, 90°) gedrückt, wodurch der Luftspalt zwischen dem Prisma und der Polymerschicht so dünn wurde, dass eine Einkopplung des Messlichts in die Wellenleitermoden der Schicht möglich wurde.

Zur Anwendung kam ein frequenzstabilisierter Helium-Neon Laser (Coherent, Model 200, 1 mW, 632,8 nm), dessen Licht nach Polarisation durch ein Glan-Thompson Polarisationsprisma (B. Halle, Berlin, Auslöschungsvermögen 10^{-8}) auf die Probe geleitet wurde. Der Auftreffwinkel und der Beobachtungswinkel waren durch ein Zweikreis-Goniometer (Huber, Model 414, Steuerung: Elektronik-Werkstatt des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung in Mainz, Lfd. Nr. 2/95) mit einer Genauigkeit von $0,01^\circ$ einstellbar. Für die meisten Proben wurde die Reflektivität in Schritten von $0,1^\circ$ bestimmt.

Der reflektierte Strahl wurde über eine Linse auf eine Photodiode (Spindler & Hoyer) gelenkt, durch einen Chopper (Owis GmbH, Staufen i. Br.) periodisch unterbrochen und mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (EG&G Instruments, Model 5210) gemessen. Hierdurch wird der Einfluss des Raumlichtes und seiner Schwankungen unterdrückt. Das Einlesen der Messwerte auf den Computer erfolgte mit einer IEEE-488 Interfacekarte (Keithley, KPC-488.2).

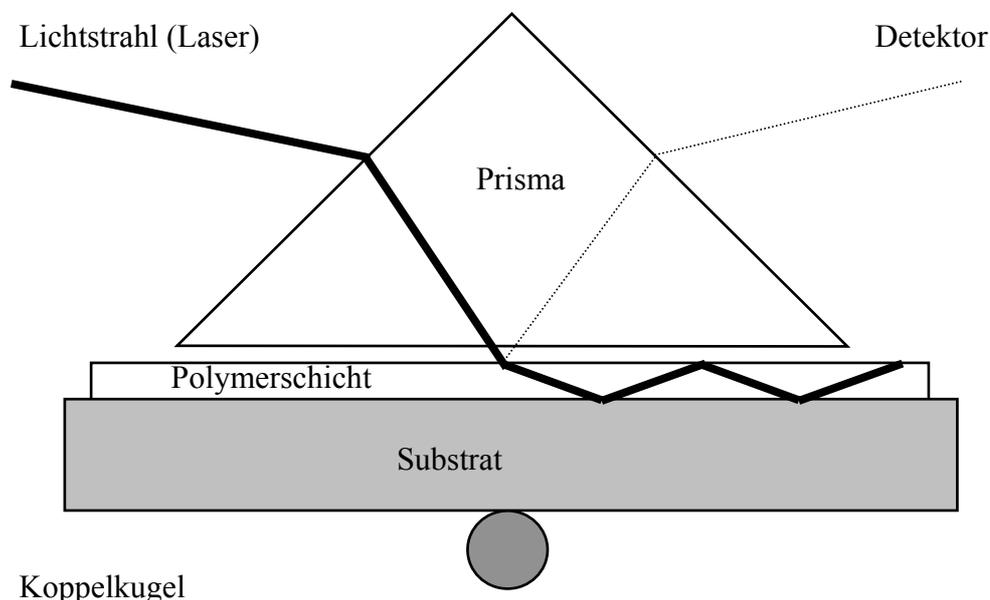


Abbildung 2.1. Messanordnung zum Prismenkoppler

Die Justage des Laserstrahls auf das Goniometer erfolgte wie in Abschnitt 2.2.4. beschrieben. Die Justage des Einfallswinkel von 45° erfolgte durch Reflexion an einer

Kathetenfläche des Prismas mit Hilfe eines Pinholes. Die weitere Justage des Prismas erfolgte bei den beiden Einfallswinkeln von 45° und 90° auf die Stelle maximaler Kopplung.

2.2.4. Aufbau eines Nullellipsometers

Hierzu wurde der in Abschnitt 2.2.3. skizzierte Aufbau modifiziert und in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Apparatur [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] ein Nullellipsometer aufgebaut. Es wurde die PCSA (Polarizer, Compensator, Sample, Analyzer)-Anordnung verwendet, bei der das Messlicht mit Hilfe eines festen Polarisators und eines drehbaren Kompensators ($\lambda/4$ -Verzögerungsplatte, B. Halle, Berlin, Genauigkeit besser 1%) so polarisiert wird, dass der Polarisationszustand des Lichtes nach Durchgang durch die Probe oder Reflexion an der Probe linear wird und Auslöschung durch einen Analysator möglich wird. Das Intensitätsminimum wurde mit Hilfe von computergesteuerten Schrittmotoren (Owis GmbH, DC-Servomotoren mit Encoder) zur Drehung von Kompensator und Analysator ermittelt. Der dazu benutzte Algorithmus war die Methode nach Powell [W. H. Press *et al.*, 1989]. Die Intensitätsmessung erfolgte mit einer Photodiode (AM-S, Femto-Messtechnik GmbH, eingebaut in Metallgehäuse), deren Signal über einen Verstärker (DLCPA-200, FEMTO Messtechnik GmbH) und eine A/D-Wandlerkarte (Kolter Electronic, PCI-AD16 LC) dem Computer zugeführt wurde.

Die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ , die den Betrag des Tangens des Verhältnisses der Amplitudenänderung von p- und s-polarisiertem Licht beziehungsweise den Gangunterschied zwischen p- und s-polarisiertem Licht bezeichnen, errechnen sich dann aus der bekannten [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] Formel (2.3) aus den Azimuteinstellungen von Polarisator P, Kompensator C und Analysator A. Es wurde eine Mittelung aus Nullmessungen in zwei Zonen vorgenommen.

$$\rho_s \equiv |\tan \Psi| e^{i\Delta} = -\tan A \frac{\tan C + \rho_C \tan(P - C)}{1 - \rho_C \tan C \tan(P - C)} \quad (2.3)$$

Der Kompensator war ein $\lambda/4$ -Plättchen, also ist $\rho_C = e^{i\Delta_C} = e^{-i\pi/2} = -i$. Der Polarisator wurde auf $P = 45^\circ$ gedreht. Damit ergibt sich nach Betrachtung von Gleichung (2.3) folgende Methode, um zu zwei nicht äquivalenten Nullmessungen zu kommen: Die Stellung des Kompensators bei der ersten Null sei C. Dann findet man bei $-C$ eine zweite Null. Dies zeigt

sich, wenn man den Nenner von Gleichung (2.3) mit $\tan(45^\circ + C) = \frac{1}{\tan(45^\circ - C)}$

multipliziert, was das Argument des Quotienten unverändert lässt. Dann entspricht eine

Änderung des Vorzeichens von C einer Vertauschung von Zähler und Nenner, jeweils gefolgt von einer Vertauschung von Real- und Imaginärteil und einem Vorzeichenwechsel. Das bedeutet jeweils eine Vertauschung, gefolgt von einer Spiegelung an der Ursprungsgeraden unter 45° in der komplexen Zahlenebene, wodurch das Argument durch das von 90° subtrahierte ersetzt wird, und einer Punktspiegelung am Ursprung, wodurch zum Phasenwinkel 180° addiert werden. Damit ist das Argument des Zählers $\delta_Z(C) = -90^\circ - \delta_N(-C)$ und das des Nenners $\delta_N(C) = -90^\circ - \delta_Z(-C)$ und somit $\Delta(C) = \delta_Z(C) - \delta_N(C) = -\delta_N(-C) + \delta_Z(-C) = \Delta(-C)$, wie gewünscht. Der notwendige Azimut des Analysators wird dadurch erhalten, dass der Betrag von $\rho_S(-C)$ gleich dem Betrag von $\rho_S(C)$ sein muss und damit folgt mit

$$|\tan \Psi(-C)|^2 = \tan^2 A_{-C} \frac{\tan^2 C + \tan^2(45^\circ + C)}{1 + \tan^2 C \tan^2(45^\circ + C)} \equiv \tan^2 A_{-C} X \quad (2.4)$$

die Gleichung für den Azimut des Analysators für die zweite Null:

$$|A_{-C}| = \arctan\left(\frac{|\tan \Psi|}{\sqrt{X}}\right) \quad (2.5)$$

Das Vorzeichen bleibt dasselbe wie bei der ersten Null, damit ρ_S mit demselben Δ gleich bleibt. Man findet also zuerst eine Null bei A und C . Daraus errechnen sich Ψ und X und damit A_{-C} . Dann sucht man mit den neuen Anfangswerten A_{-C} und $-C$ eine zweite Null.

Die Justage des Aufbaus des Nullellipsometers erfolgte wie in der Literatur [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] beschrieben. Es wurde ein Pinhole verwendet, um den Strahl einzurichten und um das Goniometer auf den Strahl zu justieren. Die Justage des Polarisators erfolgte durch Minimierung der reflektierten Intensität am Brewsterwinkel des verwendeten Kieselglases.

2.2.5. Spektroskopische Ellipsometrie und Reflexionsellipsometrie

Zur Messung von Proben mit spektroskopischer Ellipsometrie und für die Reflexionsellipsometrie wurde ein spektroskopisches Ellipsometer (Uvisel, Jobin-Yvon GmbH) verwendet, dessen Messtisch so modifiziert wurde, dass auch grössere Proben in Durchlicht untersucht werden konnten. Dieses Ellipsometer verwendet einen photoelastischen Modulator. Die Messung erfolgte in den so genannten Konfigurationen II (Analysator 0° , Modulator 45° , Polarisator 0°) und III (Analysator 45° , Modulator 45° , Polarisator 0°), worauf mit Hilfe der Option Merge im Bedienungsprogramm die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ bestimmt wurden. Diese Option bestimmt Ψ aus Konfiguration III, wenn $\Psi > 45^\circ$, und sonst aus Konfiguration II. Δ wird aus Konfiguration II bestimmt. Für die

Reflexionsmessungen bei der festen Wellenlänge von 632,8 nm wurde der Einfallswinkel zwischen 40° und 65° in 0,5° Schritten variiert. Der Rückreflex des Substrates wurde durch Platzieren des Substrates mit Hilfe einer Immersionsflüssigkeit (Cargille, USA) auf einen 1 cm dicken Glasblock des gleichen Brechungsindex wie das Substratmaterial aus dem Strahlengang geleitet.

Ein Teil der Reflexionsmessungen wurde mit Hilfe des JASCO M220 Ellipsometers unter Verwendung eines HeNe-Lasers mit der Wellenlänge 632,8 nm durchgeführt.

2.2.6. Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen von Polymerproben wurden mit Hilfe des Gerätes DSC 204 Phoenix (Netzsch) durchgeführt. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Heizraten und in verschiedenen Temperaturbereichen (siehe Kapitel 3) vermessen.

2.2.7. Polarisierte IR-Spektroskopie

Infrarot-spektroskopische Messungen wurden mit Hilfe eines Mattson RS 10000 Gerätes durchgeführt. Es standen zwei baugleiche Polarisatoren (Specac, England) zur Verfügung. Das Substrat bestand aus KRS-5 (der Handelsname für Thallium-Iodid-Bromid), worauf 0.12 µm breite Aluminiumstreifen aufgedampft wurden.

Der Kontrast der Polarisatoren wurde auf folgende Weise bestimmt: Die Polarisatoren wurden hintereinander in Durchlicht vermessen, wobei einer der beiden Polarisatoren in 1° Schritten mit einem computergesteuerten Schrittmotor gedreht wurde. Die Messung mit höchster Absorption und die dazu um 90° gedrehte wurden ausgewertet. Bei diesen beiden Positionen des ersten Polarisators wurden zusätzliche Referenz-Messungen ohne den festen Polarisator durchgeführt.

Die Ermittlung des Kontrastes der verwendeten Polarisatoren erfolgte über folgende Gleichungen. Es seien $I_{0\parallel}$ und $I_{0\perp}$ die Lichtintensitäten des Spektrometers parallel zum festen Polarisator und senkrecht dazu. Der Quotient sei

$$R_0 \equiv \frac{I_{0\perp}}{I_{0\parallel}} \quad (2.6)$$

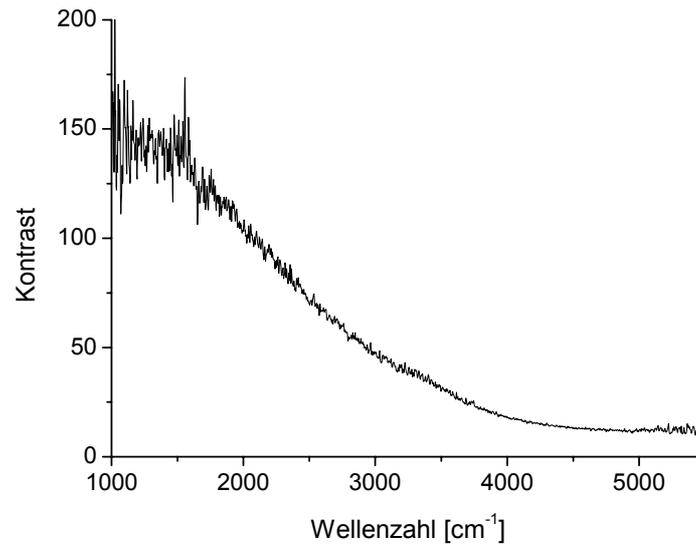


Abbildung 2.2. Ermittelter Kontrast des IR-Polarisators in Abhängigkeit von der Frequenz

Für den Quotienten B der Lichtintensitäten mit nur einem Polarisator $I_{p\parallel}$ und $I_{p\perp}$ parallel und senkrecht zum zweiten Polarisator gilt folgende Gleichung, wobei T_{\perp} und T_{\parallel} die Transmissionen des drehbaren Polarisators senkrecht und parallel zum festen Polarisator sind und R ihr Quotient ist.

$$B \equiv \frac{I_{p\parallel}}{I_{p\perp}} = \frac{T_{\parallel} + T_{\perp} R_0}{T_{\parallel} R_0 + T_{\perp}} = \frac{1 + R R_0}{R_0 + R} \quad (2.7)$$

Für den Quotienten A der Lichtintensitäten mit beiden Polarisatoren $I_{m\parallel}$ und $I_{m\perp}$ parallel und senkrecht zum zweiten Polarisator gilt die Gleichung:

$$A \equiv \frac{I_{m\parallel}}{I_{m\perp}} = \frac{T_{\parallel}^2 I_{0\parallel} + T_{\perp}^2 I_{0\perp}}{T_{\perp} T_{\parallel} I_{0\perp} + T_{\parallel} T_{\perp} I_{0\parallel}} = \frac{1 + R^2 R_0}{R(R_0 + 1)} \quad (2.6)$$

Mit der Setzung $Y = A(B + 1) + 1 - B$ erhält man:

$$R = \frac{1}{2B} \left(Y - \sqrt{Y^2 - 4B^2} \right) \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.2. ist der Kontrast $1/R$ der beiden IR-Polarisatoren abgebildet. Bei 2250 cm^{-1} , der Wellenlänge für die Cyano-Streckschwingung, ergab sich ein Kontrast von 89, was mehr als ausreichend für die Messungen in Flüssigkristallzellen ist.

2.2.8. Polarisierte Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenz-Messungen wurden mit Hilfe des Fluoreszenzspektrometers TIDAS (J&M Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH, Aalen) durchgeführt. Es wurde in Durchlicht gemessen. Dabei wurden Filter verwendet, um das Anregungslicht zusätzlich zu unterdrücken. Die Anregungsseite wurde mit Hilfe eines computergesteuert drehbaren (Owis GmbH, Staufen i. Br.) Glan-Thompson Polarisationsprismas (B. Halle, Berlin) polarisiert.

Hierbei muss beachtet werden, dass die Fluoreszenzintensitäten im Gegensatz zu den Extinktionen nicht linear von der Zahl der Moleküle abhängen, sondern nur von der Zahl der durch das Anregungslicht erfassten [T. Fischer]. Diese ist durch die Filterwirkung der Probe geringer, je höher die Absorption ist. Das Verhältnis R_{gemessen} der Fluoreszenzintensität bei Anregung parallel zum Direktor der Probe geteilt durch die Intensität bei Anregung senkrecht zum Direktor wurde daher mit Hilfe einer parallel polarisierten Absorptionsmessung auf den inneren Filtereffekt durch Absorption des Anregungslichtes korrigiert.

Unter der Annahme, dass die Absorption und die fluoreszierenden Moleküle homogen in der Probe verteilt sind, ergibt sich für Durchlicht folgende Formel (2.9) für die gemessene Fluoreszenz F in Abhängigkeit von der Absorption $E = kd$ und der theoretischen Fluoreszenz ohne Filtereffekt F^0 . In der Ableitung ist d die Dicke der Probe.

$$F = F^0 \frac{1}{d} \int_0^d 10^{-kx} dx = \frac{1}{E \ln 10} [1 - 10^{-E}] F^0 \quad (2.9)$$

Es ergibt sich damit für das Verhältnis der Fluoreszenzen, die parallel und senkrecht zum Direktor angeregt wurden

$$\frac{F_{\parallel}}{F_{\perp}} = \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} \frac{1 - 10^{-E_{\parallel}}}{1 - 10^{-E_{\perp}}} \frac{F_{\parallel}^0}{F_{\perp}^0} \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass die Absorption ausschließlich von den fluoreszierenden Molekülen herrührt oder dass derselbe Ordnungszustand für die Absorption herrscht wie für die Fluoreszenz, ergibt sich die Formel (2.11.) für das korrigierte Verhältnis der Fluoreszenzen (Extrapolation auf verschwindende Absorption) $R_{\text{kor.}}$, die die zusätzlich ermittelte Extinktion parallel zum Direktor E_{\parallel} enthält.

$$R_{\text{kor.}} = \frac{-E_{\parallel}}{\log_{10} \left(1 - \frac{1 - 10^{-E_{\parallel}}}{R_{\text{gemessen}}} \right)} \quad (2.11)$$

Diese Formel [T. Fischer] folgt aus der Tatsache, dass die Fluoreszenzintensitäten von den absorbierten Intensitäten $1 - 10^{-E}$ linear abhängen, und dass das Verhältnis der Extinktionen

dem extrapolierten Verhältnis der Fluoreszenzen für verschwindende Absorption entsprechen sollte. In der Realität werden Abweichungen gefunden, deren mögliche Ursachen in Abschnitt 3.2. diskutiert werden.

2.2.9. Polarisationsmikroskopie

Zur Charakterisierung der Phasen der flüssigkristallinen Polymere bei verschiedenen Temperaturen wurde ein Olympus B-H2 Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren und eine Linkam TP92 Heizeinheit verwendet.

2.2.10. Bestrahlung

Zum Einsatz kamen ein Ar⁺-Ionenlaser (Coherent, Innova 90-4) zur Bestrahlung bei 488 nm, ein HeCd-Laser (Kimmon Electronics, IK series) zur Bestrahlung bei 325 nm, ein HeNe-Laser (Carl Zeiss Jena, HNA 188-S, 50 mW) zur Bestrahlung bei 632,8 nm und eine Quecksilberlampe (Narva) mit Filter zur Bestrahlung bei 365 nm. Der Laserstrahl wurde im Falle der beiden Laser aufgeweitet und einer Raumfilterung unterzogen. Das Licht wurde durch ein Glan-Thompson-Prisma (B. Halle) (nach-)polarisiert. Im Allgemeinen wurde von der Luftseite her bestrahlt.

2.2.11. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop Smena (NT-MDT, Moskau, Russland) wurde benutzt, um die Oberfläche von Polymerschichten zu untersuchen. Es wurde im Semi-Kontaktmodus gearbeitet. Die Resonanzfrequenz der Spitze betrug ungefähr 150 kHz. Für die Detektion von lokalen Änderungen der viskoelastischen und adhäsiven Eigenschaften wurde die Phase der Spitzenoszillation gemeinsam mit der Topographie aufgezeichnet.

Zur Messung der Dicke einer Polymerschicht wurde das Rasterkraftmikroskop Multimode (mit Nanoscopella-Kontrolleinheit, DI) im Kontaktmodus benutzt. Es wurde dazu die Schicht mit einer Rasierklinge geritzt und das Profil des dadurch entstandenen Grabens gemessen.

2.2.12. Gelpermeationschromatographie

Die Chromatographie erfolgte an in Reihe angeordneten Polystyrendivinylbenzen-Säulen (PSS SDV 1000 Å und PSS SDV 10⁵ Å, Polymer Standard Service, Mainz) mit Partikelgrößen von 5 µm, 8 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl.

Die Detektion erfolgte simultan durch Absorptionsmessung bei der Wellenlänge von 410 nm und durch Brechungsindexdetektion. Die Kalibrierung der Säule wurde mit Polystyrenstandards durchgeführt. Als Eluent wurde THF benutzt. Die Konzentration der Probe betrug 2 g/l in THF. Die Flussrate betrug 1 ml/min.

2.2.13. Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie

Eindimensionale ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Polymeren wurden an einem Bruker AMX 400 MHz Spektrometer oder an einem Bruker AMX2 600 MHz Spektrometer (Bruker Analytik, Bremen) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ verwendet.

Zweidimensionale NMR-Experimente wurden am Bruker AMX2 600 MHz Spektrometer (Bruker Analytik, Bremen) durchgeführt.

Für alle NMR-Experimente wurde eine Lösung von 10 mg Polymer in 400 µl CDCl₃ benutzt. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

2.2.14. Röntgenuntersuchungen

Für Messungen von Polymerschichten wurde die Methode der symmetrischen Reflexion (hierbei ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel) eingesetzt. Es wurde das Gerät STOE Powder Diffraction System StadiP der Firma STOE, Darmstadt verwendet. Es wurde bei der K_α-Linie von Cu (Wellenlänge 1,5418 Å) gearbeitet. Die Quellblende war 300 µm groß, die Detektorblende 500 µm. Der Detektor war ein NaI-Szintillationszähler und wurde als Punktdetektor verwendet. Akkumulationszeit war pro Messung 2 h 43 min. Die Probe wurde mit einem heizbaren Probenhalter temperiert.

2.2.15. Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analytik

Die Gaschromatographie-Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie wurde an einer HP 6890/5973 GC-EI-MS-Anlage von Hewlett Packard (Waldstetten) zur Bestimmung der Identität des Verseifungsproduktes aus dem Polymer MEI95/10 durchgeführt.

2.2.16. Strecken von Polyethylenfolien mit Fluoreszenzfarbstoffen

Das verwendete Ultrahochmolekulargewichts-Polyethylen (UHMW-PE) hatte ein Molekulargewicht um 2 Mio. g/mol. Ein solches Produkt ist erhältlich als UH-210, DSM grade (DSM in Heerlen, Niederlande). Das Polymer wurde in einer Konzentration von 16 g/l zu Xylol (Isomerengemisch plus Ethylbenzol 98,5 %, A.C.S.-Reagenz, Aldrich) gegeben. Die Fluoreszenzfarbstoffe wurden in Konzentrationen von 1 Gewichts-% (F31, F51 und F59) bezogen auf das Polymer und 0.5 Gewichts-% (alle übrigen) zugegeben. Die Mischung (400 ml) wurde daraufhin mit einer Vakuumpumpe entgast. Danach wurde sie im Ölbad unter Rühren mit einem Propellerrührer aus Glas auf 130 °C erhitzt. Das Rühren wurde unterbrochen, nachdem der sogenannte Weissenberg-Effekt eintrat, und sich ein Gel gebildet hatte. Das Gel wurde dann in Petrischalen von gegossen und zum Erkalten und Trocknen stehen gelassen. Die entstandenen Filme wurden mit Hilfe eines Bügeleisens, das auf maximale Leistung gestellt war und dessen Spannungszufuhr über einen Schiebewiderstand so reguliert wurde, dass eine Temperatur von 118 °C erzeugt wurde, manuell verstreckt.

Die entstandenen Filme wurden mehrfach mit kaltem Xylol gewaschen, um auf der Oberfläche befindlichen, auskristallisierten Farbstoff zu entfernen. Danach wurden sie mit Hilfe von Silikonöl als Immersionsflüssigkeit zwischen zwei Glasplättchen (Corning, s. Abschnitt 2.2.3) gebracht. Hierdurch wird der Einfluss der anisotropen Streuung der Oberfläche auf die Messwerte unterdrückt. Dann wurden polarisierte UV/Vis-Spektren (Referenz zwei Glasplättchen mit Silikonöl dazwischen) und polarisiert angeregte Fluoreszenzintensitäten bei Anregungswellenlängen von 365 nm (F31, F56, F65, F87, F59 und F75) und 436 nm (alle übrigen) gemessen. Die Korrektur wurde dann nach Gleichung (2.10) und nicht nach Gleichung (2.11) durchgeführt, da die anisotrope Streuung durch die Fasern des verstreckten Polymers nicht denselben Ordnungszustand aufweist wie die Farbstoffmoleküle.

2.2.17. Flüssigkristallzellen (Gast-/Wirt-Effekt)

Es wurde die Mischung LC3 (je 50% K15 (5-CB) und ZLI-1132, Merck) als Wirtsmischung verwendet. ZLI-1132 (nematisch, Klärpunkt 71 °C) enthält Alkyl-cyclohexyl-cyano-benzen. K-15 wird zugemischt, um die Löslichkeit der Fluorophore zu erhöhen. Die Mischung ist bei Raumtemperatur nematisch. Aus Berechnungen ergibt sich für LC3 ein Klärpunkt von 42 °C [J. Suermann, 2004]. Unter 0 °C ist vermutlich eine smektische Phase. Zu dieser Mischung wurden 20 µmol/g des jeweiligen Fluoreszenzfarbstoffes als Gastmoleküle gegeben. Die Mischung ließ man dann unter Erhitzen in die isotrope Phase in Flüssigkristallzellen von 4 µm Dicke einfließen. Die Zellen bestanden aus mit antiparallel geriebenem Polyimid (AL-1051, Merck/DuPont) beschichtetem Soda-Lime-Glas. Als Referenz für die UV/Vis-Messungen wurde eine Flüssigkristallzelle ohne Farbstoff verwendet.

2.2.18. Reaktives Mesogen mit Verkippungsgradienten.

Eine Mischung aus 65,3 Gew. % RM257, 16,5 % RM82, 0,5 % RM592, 1,1% Irgacure 184 (alle Merck) und 16,6 % 716 (Philips) wurde in Xylol (mit Methoxyphenol, 100 ppm) gelöst (Konzentration 50 Gew. %). Diese Lösung wurde auf geriebenen Polyimidschichten (Al1051, JSR) aufgeschleudert (40 s, 1200 U/min, 200 ms Beschleunigung, 4000 ms Abbremsen). Danach wurden die Proben für 2 min oder 8 min auf 75 °C erhitzt. Daran schloss sich eine Bestrahlung (20 mW/cm², 5 min, HPA, Philips) unter Stickstoffatmosphäre an.

3. Ergebnisse

3.1. Richtung von Übergangsmomenten als molekulare Grundlage für Dichroismus

3.1.1. Betrachtungen zur Bestimmung der innermolekularen Lage von Übergangsmomenten aus der Fluoreszenzanisotropie

Dieser Abschnitt befasst sich mit der theoretischen Berechnung der makroskopischen Fluoreszenzanisotropie und der Absorptionsanisotropie in geordneten Medien. In der Literatur [C. Zannoni, 1979] wird eine Ableitung der Gleichungen für den allgemeinen Fall der zeitabhängigen Fluoreszenzanisotropie mit Hilfe von Wignerschen Rotationsmatrizen [siehe auch G. Otter, R. Honecker, 1993] gegeben. Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Gleichungen für den Spezialfall der stationären Fluoreszenz in starrer Matrix mit Hilfe von dreidimensionalen Rotationsmatrizen abgeleitet und die Ableitung von Zannoni überprüft. Dabei wurde ein Fehler in der Literatur festgestellt. Weiterhin wird in diesem Abschnitt die Möglichkeit zur Bestimmung der innermolekularen Lage der Übergangsmomente von Absorption und Emission aus kombinierten Fluoreszenz- und Absorptionsanisotropieexperimenten unter bestimmten Voraussetzungen diskutiert.

In Abbildung 3.1 sind die geometrischen Verhältnisse dargestellt. Das raumfeste Koordinatensystem mit den Achsen x , y und z wird über die Drehungen um die z -Achse um den Winkel α , um die neue x -Achse um den Winkel β und um die neue z -Achse um den Winkel γ in das molekülfeste Koordinatensystem mit den Achsen x' , y' und z' übergeführt. Die Lage des Absorptionsübergangsmoments \vec{a} im Molekül wird (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) durch Drehung um die y' -Achse um den Winkel β_a aus der z' -Richtung erhalten. Die räumliche Lage des Emissionsübergangsmomentes \vec{e} wird durch Drehung um die y' -Achse um den Winkel β_e und darauffolgende Drehung um die z' -Achse um den Winkel α_e aus der z' -Richtung erhalten. Die Wahl der Winkel im Molekül entspricht der Arbeit von Zannoni. Die Wahl der Eulerwinkel erfolgte wie in Otter und Honecker [1993] angegeben, wenn man die Drehung um die x -Achse durch eine Drehung um die y -Achse ersetzt. Letztere Autoren definieren die Drehungen allerdings um raumfeste Achsen. Wie man leicht einsieht, ist das aber äquivalent.

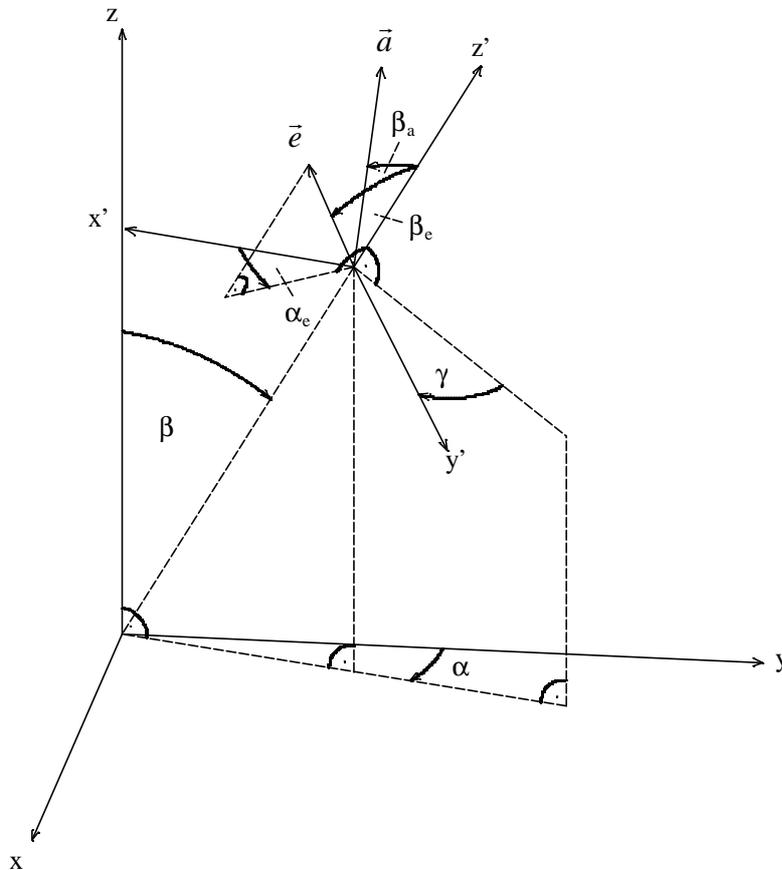


Abb. 3.1 Festlegung der Koordinatensysteme im Molekül und im Raum. Die Winkel α , β und γ sind im gezeichneten Beispiel negativ. Der Ursprung des molekulfesten Koordinatensystems wurde aus Gründen der größeren Klarheit in der Grafik entlang der z' -Achse verschoben.

Es ergibt sich also für die Koordinatentransformation vom molekulfesten ins raumfeste System folgende Gleichung:

$$\vec{x}_{LABOR} = \mathfrak{R}_z(\mathbf{a})\mathfrak{R}_x(\mathbf{b})\mathfrak{R}_z(\mathbf{g})\vec{x}_{MOL} \quad (3.1)$$

Hierbei bedeutet $\mathfrak{R}_a(\mathbf{j})$ die dreidimensionale Rotationsmatrix für die Drehung um die Achse a um den Winkel φ , und positive Winkel bezeichnen Drehungen gegen den Uhrzeigersinn bei Blick in Richtung der negativen Achse. Die Elemente der Matrizen ergeben sich aus der Rotationsmatrix \mathfrak{R} im Zweidimensionalen, wobei die jeweilige Koordinate, die der Drehachse entspricht, unverändert gelassen wird.

$$\mathfrak{R} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Die Koordinaten des auf einen Betrag von eins normierten Absorptionsmoments im Molekülsystem errechnen sich aus der folgenden Gleichung:

$$\hat{a}_{MOL} = \mathfrak{R}_y(\beta_a) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Die Koordinaten des normierten Einheitsvektors in Richtung des Emissionsmoments im Molekülsystem sind entsprechend:

$$\hat{e}_{MOL} = \mathfrak{R}_y(\beta_e) \mathfrak{R}_z(\alpha_e) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Die Größe der makroskopischen Absorption von Licht, welches in Richtung einer der raumfesten Koordinaten x , y , oder z polarisiert ist, ergibt sich nun durch Integration des Quadrats der jeweiligen Laborkoordinate des Absorptionsmoments multipliziert mit $\sin\beta$ und der normierten Verteilungsfunktion $f(\alpha, \beta, \gamma)$ über α und γ jeweils von 0 bis 2π und über β von 0 bis π .

Für eine uniaxiale makroskopische Symmetrie kann man die z -Achse als Orientierungsachse (z. B. den Direktor in einem nematischen Flüssigkristall) wählen. Dann ist die Verteilungsfunktion unabhängig von α und man kann für den optischen Ordnungsparameter S_{op} folgende Gleichung ableiten:

$$S_{op} = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + 2E_{\perp}} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta_a - 1)S + \frac{1}{2}\sqrt{3} \sin^2 \beta_a D \quad (3.5)$$

Hierbei sind E_{\parallel} und E_{\perp} die Extinktionen für Polarisierungen parallel und senkrecht zur Orientierungsachse. S und D sind die Ordnungsparameter der Probe, die durch

$$S = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) \right\rangle = \langle P_2(\cos \beta) \rangle \quad (3.6)$$

und

$$D = \left\langle \frac{1}{2}\sqrt{3} \sin^2 \beta \cos 2\gamma \right\rangle \quad (3.7)$$

gegeben sind. Es ist hierbei $P_2(x)$ das Legendre Polynom zweiter Ordnung (siehe auch G. Otter, R. Honecker, 1993). Die eckigen Klammern bedeuten die Integration nach Multiplikation mit der Verteilungsfunktion, wie oben beschrieben.

Wenn nun weiterhin eine effektive zylindrische Symmetrie der einzelnen Moleküle gegeben ist, also f auch unabhängig von γ ist, verschwindet D . Für diesen Fall werden Gleichungen für die stationäre polarisierte Fluoreszenz in starrer Matrix angegeben. Da eine makroskopische uniaxiale Symmetrie vorliegt, sind nur fünf unabhängige Intensitäten zu messen. Diese sind I_{zz} , $I_{xx}=I_{yy}$, $I_{xy}=I_{yx}$, $I_{zx}=I_{zy}$ und $I_{xz}=I_{yz}$. Hierbei steht der erste Index für die Polarisationsrichtung des Anregungslichtes und der zweite für die Polarisationsrichtung der beobachteten Fluoreszenz. Die Ausbreitungsrichtung des Anregungslichtes ist entlang der x -Achse oder der y -Achse, während die Emission entlang der selben Achse (parallele Geometrie) oder der jeweils dazu senkrechten Achse (senkrechte Geometrie) beobachtet wird. I_{zz} , $I_{zx}=I_{zy}$ und $I_{xz}=I_{yz}$ können in beiden Geometrien beobachtet werden, $I_{xx}=I_{yy}$ nur in der parallelen Geometrie und $I_{xy}=I_{yx}$ nur in der senkrechten Geometrie. Diese Intensitäten ergeben sich aus der Integration des Produktes aus dem Quadrat der jeweiligen Laborcoordinate des Absorptionsmomentes, dem Quadrat der jeweiligen Laborcoordinate des Emissionsmomentes und der Verteilungsfunktion und errechnen sich nach den Setzungen

$$\begin{aligned} \Sigma_0 = & \left(\frac{1}{5} + 2 \frac{P_2}{7} + 18 \frac{P_4}{35} \right) \frac{2}{3} P_2(\cos \beta_a) P_2(\cos \beta_e) \\ & + \left(\frac{1}{5} + \frac{P_2}{7} - 12 \frac{P_4}{35} \right) \frac{1}{2} \sin(2\beta_a) \sin(2\beta_e) \cos \alpha_e \\ & + \left(\frac{1}{5} - 2 \frac{P_2}{7} + 3 \frac{P_4}{35} \right) \frac{1}{2} \sin^2 \beta_a \sin^2 \beta_e \cos(2\alpha_e) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_2 = & \left(\frac{1}{5} - 2 \frac{P_2}{7} + 3 \frac{P_4}{35} \right) \frac{2}{3} P_2(\cos \beta_a) P_2(\cos \beta_e) \\ & + \left(\frac{1}{5} - \frac{P_2}{7} - 2 \frac{P_4}{35} \right) \frac{1}{2} \sin(2\beta_a) \sin(2\beta_e) \cos \alpha_e \\ & + \left(\frac{1}{5} + 2 \frac{P_2}{7} + \frac{P_4}{70} \right) \frac{1}{2} \sin^2 \beta_a \sin^2 \beta_e \cos(2\alpha_e) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$A_+ = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{3}{2} (\cos^2 \beta_e + \cos^2 \beta_a) - 1 \right] \quad (3.10)$$

$$A_- = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[3 \cos^2 \beta_a - \frac{3}{2} \cos^2 \beta_e - \frac{1}{2} \right] \quad (3.11)$$

$$\bar{A}_- = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(3 \cos^2 \beta_e - \frac{3}{2} \cos^2 \beta_a - \frac{1}{2} \right) \quad (3.12)$$

zu den folgenden Ausdrücken

$$J_{zz} = \frac{1}{9} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} A_+ + \frac{2}{3} \Sigma_0 \quad (3.13)$$

$$J_{zx} = \frac{1}{9} + \frac{1}{3\sqrt{6}} P_2 A_- - \frac{1}{3} \Sigma_0 \quad (3.14)$$

$$J_{xz} = \frac{1}{9} + \frac{1}{3\sqrt{6}} P_2 \bar{A}_- - \frac{1}{3} \Sigma_0 \quad (3.15)$$

$$J_{xx} = \frac{1}{9} - \frac{1}{3\sqrt{6}} P_2 A_+ + \frac{1}{6} \Sigma_0 + \frac{1}{2} \Sigma_2 \quad (3.16)$$

$$J_{yx} = \frac{1}{9} - \frac{1}{3\sqrt{6}} P_2 A_+ + \frac{1}{6} \Sigma_0 - \frac{1}{2} \Sigma_2 \quad (3.17)$$

Hierbei wurden die Abkürzungen P_2 für $\langle P_2(\cos \beta) \rangle$ und P_4 für $\langle P_4(\cos \beta) \rangle$ mit

$$P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3), \quad (3.18)$$

dem Legendre-Polynom 4. Ordnung, verwendet. Außerdem wurden die Intensitäten I durch das Produkt der Quadrate der Beträge von Absorptions- und Emissionsübergangsmoment geteilt.

Wenn man die Arbeit von Zannoni aus dem Jahr 1979 verfolgt, würde sich in Gleichung (3.9) zwischen dem ersten und dem zweiten der drei Summanden ein anderes Vorzeichen ergeben. Dieser Fehler hat seinen Ursprung in einer in dieser Arbeit aus früheren Arbeiten

zitierten und verwendeten falschen Beziehung, nämlich Gleichung (18) in [C. Zannoni, 1979]. Anstelle dieser Beziehung müsste

$$\begin{aligned} \langle D_{mn}^{-2}(0)^* D_{m'n'}^{-2}(t)^* \rangle &= \langle D_{-m-n}^{-2}(0) D_{m'n'}^{-2}(t)^* \rangle \\ &= \langle D_{-m-n}^{-2}(0) D_{-mn'}^{-2}(t)^* \rangle \delta_{-m,m'} \end{aligned} \quad (3.19)$$

für ein Integral von Wignerschen Rotationsmatrizen [G. Otter, R. Honecker, 1993] multipliziert mit einer Verteilungsfunktion, die nicht von α abhängt, stehen.

Eine weitere Beziehung für starre, makroskopisch isotrope ($P_2 = 0$ und $P_4 = 0$) Proben folgt unter Verwendung des Kosinussatzes der sphärischen Trigonometrie [I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, 1991] aus den hergeleiteten Gleichungen: die Perrin-Gleichung [F. Perrin, 1929]. Diese setzt die sogenannte Emissionsanisotropie r in Beziehung zum Winkel δ zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsmoment.

$$r \equiv \frac{I_{zz} - I_{zx}}{I_{zz} + 2I_{zx}} = \frac{2}{5} P_2(\cos \delta) \quad (3.20)$$

Es wird nun folgendes Gedankenexperiment zur Bestimmung der fünf Unbekannten P_2 , P_4 , β_a , β_e und α_e aus Absorptions- und Fluoreszenzmessungen unter der Annahme der effektiven zylindrischen Symmetrie des betrachteten Fluorophors möglich. Aus der polarisierten Absorptionsmessung der molekularen Probe in einem starren uniaxialen Medium wird $S_{op}(P_2, \beta_a)$ nach Gleichung (3.5) mit $D = 0$ zugänglich. Mit der Messung der Fluoreszenzintensitäten I_{zz} , I_{zx} , I_{xz} in paralleler Geometrie in demselben uniaxialen Medium und der Bestimmung von r in einem isotropen starren Medium wären dann schon fünf Messwerte vorhanden. Hierbei werden die Fluoreszenzintensitäten durch Division durch I_{xx} , das ebenfalls aus paralleler Geometrie bestimmt werden kann, normiert. Dadurch spielen die Beträge der Übergangsmomente keine Rolle. Zusätzlich kann aus einer Messung in senkrechter Geometrie noch I_{yx} bestimmt werden.

Prinzipiell sind alle diese Messungen technisch möglich. So kann das uniaxiale starre Medium ein uniaxial orientierter und vernetzter Flüssigkristall sein, während das starre isotrope Medium ein beliebiges, nicht flüssigkristallines Polymer sein kann. Leider zeigt ein Zahlenbeispiel, dass die Messwerte nicht immer ausreichend sind. So würde beispielsweise ein bestimmter Parametersatz ($\beta_a = 15,551^\circ$; $\beta_e = 20,741^\circ$; $\alpha_e = 31,975^\circ$; $P_2 = 0,443$ und $P_4 = -0,147$) bestimmte Messwerte ($S_{op} = 0,395$; $r = 0,378$; $I_{zz}/I_{xx} = 4,841$; $I_{zx}/I_{xx} = 1,283$; $I_{xz}/I_{xx} = 1,136$; sowie $I_{xx} = 0,081$ und $I_{yx} = 0,03$) liefern. Fast dieselben Messergebnisse (nämlich $S_{op} =$

0,396; $r = 0,378$; $I_{zz}/I_{xx} = 4,845$; $I_{zx}/I_{xx} = 1,283$; $I_{xz}/I_{xx} = 1,136$; sowie $I_{xx} = 0,081$ und $I_{yx} = 0,029$) liefert allerdings auch ein zweiter, verschiedener, Parametersatz ($\beta_a = 3,528^\circ$; $\beta_e = 14,584^\circ$; $\alpha_e = 0^\circ$; $P_2 = 0,398$ und $P_4 = -0,097$).

Wolarz [E. Wolarz, 1991] umging dieses Problem, indem er $\alpha_e = 0^\circ$, also Absorptions- und Übergangsmoment in einer Ebene für seine Moleküle annahm. Die Mehrdeutigkeit in den Grenzen der Messgenauigkeit wird damit weitgehend vermieden. Leider hat sich auch in diese Veröffentlichung mindestens ein Fehler eingeschlichen. In Gleichung (22) seiner Publikation sollte im ersten Term $\sin^2 \varepsilon$ anstelle von $\cos^2 \varepsilon$ stehen.

3.1.2. Quantenchemische Berechnung von Absorptionswellenlängen und Übergangsmomenten

3.1.2.1. Berechnungen am starren Molekül

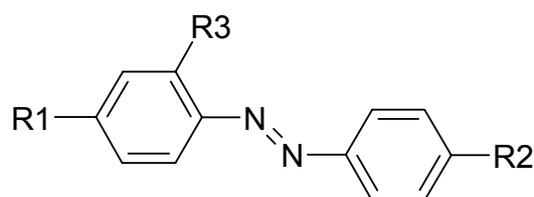
Die innermolekulare Lage der Übergangsmomente spielt eine wichtige Rolle für Richtung und Größe der makroskopischen Anisotropie. Die entsprechenden Beziehungen wurden in Abschnitt 3.1.1 erläutert. In diesem und dem folgenden Abschnitt wird versucht, die innermolekulare Lage der Übergangsmomente mit quantenchemischen Methoden zu ermitteln.

Das elektronische Übergangsdipolmoment $M(jj', Q)$ zwischen zwei verschiedenen Zuständen j und j' für eine bestimmte Kern-Geometrie Q berechnet sich als Matrixelement des elektrischen Dipoloperators M [Michl, J. und Thulstrup, E. W., 1995] zwischen diesen beiden Zuständen.

$$M(jj', Q) = \langle \psi_{j'}(q, Q) | M | \psi_j(q, Q) \rangle = \left\langle \psi_{j'}(q, Q) \left| -e \left| \sum_{l=1}^n \vec{r}_l \right| \psi_j(q, Q) \right. \right\rangle \quad (3.21)$$

Hierbei bedeuten q und Q alle Koordinaten von Elektronen und Kernen und \vec{r}_l ist der Koordinatenvektor des l -ten Elektrons. Die allgemeine Vorgehensweise ist es also, zuerst die Kerngeometrie zu ermitteln, um dann mit ihrer Kenntnis die Wellenfunktionen ψ und daraus die Matrixelemente zu berechnen.

Die allgemeine Formel der untersuchten Azobenzennmoleküle (Tabelle 3.1) ist:



Zur Geometrieoptimierung wurde die Kraftfeldmethode des Programms Alchemy III (Tripos Associates) für eine Voroptimierung verwendet. Daran anschließend wurde die Geometrie mit dem Kraftfeld des Programmes WinPPP V304h [T. Moschny, 1997], dem Kraftfeld MM+ des Programmes Hyperchem Pro 6.03 (Hypercube, 2000) oder der semiempirischen Methode PM3 [J. J. P. Stewart, 1989] nachoptimiert. Die Wellenfunktionen wurden mit der semiempirischen Methode ZINDO/S im Programm Hyperchem Pro 6.03 (π - π

Faktor 0.585) und der PPP-Methode [u. a. M. Scholz, H.-J. Schöler, 1981] in WinPPP, jeweils mit anschließender teilweiser Konfigurationswechselwirkung, berechnet.

Die verschiedenen quantenchemischen Methoden wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, die Absorptionsmaxima unterschiedlich substituierter Azobenzene zu reproduzieren. Die qualitative Form des UV/Vis-Spektrums konnte z. B. mit der PPP-Methode nach MM⁺-Optimierung recht gut wiedergegeben werden. In Abb. 3.2 ist das experimentell ermittelte Spektrum von 4-Dimethylamino-4'-ethoxy-azobenzol und das theoretisch berechnete dargestellt. Man erkennt deutlich drei Banden im gemessenen Bereich. Die Spektren aller anderen untersuchten substituierten Azobenzene weisen nur zwei Banden in diesem Bereich auf (ausser 4-Diethylamino-4'-ethoxy-azobenzol).

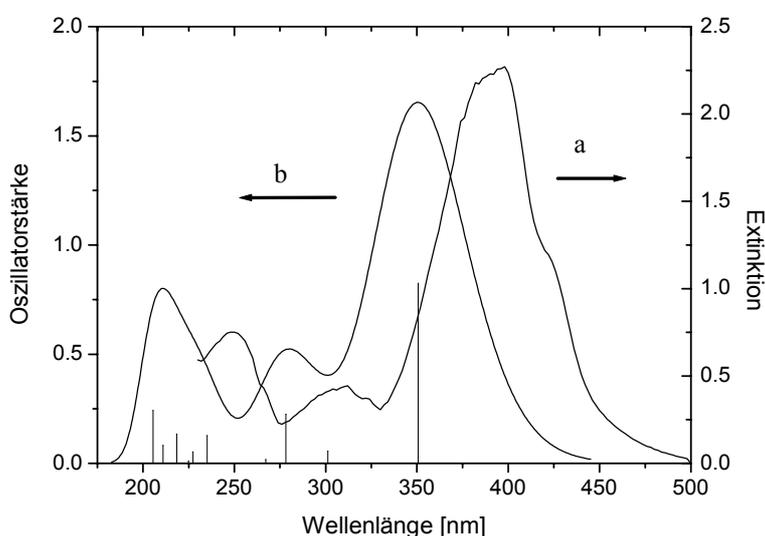


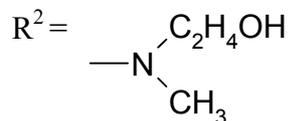
Abb. 3.2. Experimentelles UV/Vis-Absorptionsspektrum (THF-Lösung) (a) und theoretisches Spektrum (PPP, MM⁺-Geometrie, 0.5 eV Halbwertsbreite) (b) von Azobenzol B (vgl. Tabelle 3.1).

Allerdings ist eine deutliche Verschiebung des theoretischen Spektrums zu in diesem Falle kürzeren Wellenlängen gegenüber dem experimentellen Spektrum zu erkennen. In Tabelle 3.1 sind die Strukturen der 15 untersuchten Azobenzene und ihre Absorptionswellenlängen einander gegenübergestellt.

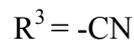
Alle Moleküle (Tabelle 3.1) wurden mit verschiedenen Kombinationen von Geometrieoptimierungsmethoden und Methoden für die Berechnung des UV/Vis-Spektrums untersucht. Die Resultate werden in Tabelle 3.2 verglichen.

Tabelle 3.1. Experimentell ermittelte [T. Fischer] Absorptionsmaxima des $\pi\pi^*$ -Übergangs (S0-S2) von 15 verschiedenen substituierten Azobenzenmolekülen in n-Heptan.

*, **:



**:



sonst $R^3 = -\text{H}$

Nr.	R ¹	R ²	λ_{max} [nm]	Nr.	R ¹	R ²	λ_{max} [nm]
H	-H	-H	317	G	-N(C ₂ H ₅) ₂	-OC ₂ H ₅	406
10	-H	-OCH ₃	344	4	-CH ₃	*	409
11	-H	-OC ₂ H ₄ OH	345	3	-OCH ₃	*	410
E	-OCF ₃	-OC ₂ H ₅	347	5	-H	*	413
7	-OCH ₃	-OCH ₃	350	2	-CN	*	453
8	-CN	-OCH ₃	357	1	-NO ₂	*	480
F	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	370	6	-CN	**	505
B	-N(CH ₃) ₂	-OC ₂ H ₅	400				

Man erkennt deutlich, dass die mittlere Abweichung bei einer Kombination der PPP-Methode mit der WinPPP-Geometrie am niedrigsten ist. Hierbei wurde die Abweichung σ nach folgender Formel aus den Absorptionsmaxima aus Experiment λ^{exp} und aus der Theorie λ^{theo} berechnet. N ist die Anzahl der verschiedenen Azobenzenmoleküle.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (\lambda_i^{\text{exp}} - \lambda_i^{\text{theo}})^2} \quad (3.22)$$

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist auch auf eine andere Weise möglich, wenn man einen linearen Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch berechneten Daten annimmt. Man erhält dann den sogenannten Korrelationskoeffizienten R [W. H. Press *et al.*, 1989] aus

$$R = \frac{\sum_i (\lambda_i^{\text{exp}} - \overline{\lambda_i^{\text{exp}}}) (\lambda_i^{\text{theo}} - \overline{\lambda_i^{\text{theo}}})}{\sqrt{\sum_i (\lambda_i^{\text{exp}} - \overline{\lambda_i^{\text{exp}}})^2} \sqrt{\sum_i (\lambda_i^{\text{theo}} - \overline{\lambda_i^{\text{theo}}})^2}}, \quad (3.23)$$

wobei der Überstrich die Bildung des arithmetischen Mittels bedeutet. Der Vergleich der verschiedenen Methoden zeigt, dass die Methode, die die geringste Abweichung zwischen Theorie und Experiment erzeugt, keineswegs die höchste Korrelation zwischen den beiden Datensätzen aufweisen kann. Die Methode, die die höchste Korrelation zeigt, ist die PPP-Methode mit MM⁺-Geometrie. Diese Methode gibt also die Trends bei unterschiedlicher Substitution am besten wieder, allerdings sind die Wellenlängen systematisch zu niedrig.

Tab. 3.2. Vergleich zwischen verschiedenen quantenchemischen Methoden zur Berechnung der Wellenlänge des $\pi\pi^*$ -Übergangs der Azobenzene-Moleküle aus Tabelle 3.1. Geordnet nach steigender Standardabweichung (Formel 3.22) zwischen Theorie und Experiment. R ist der Korrelationskoeffizient bei Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Theorie und Experiment (Formel 3.23).

UV/Vis-Spektrum, berechnet mit:	Geometrie-optimierung	σ [eV] Standardabweichung Theorie-Experiment	R Korrelationskoeffizient
PPP	WinPPP	0,328	0,687
PPP	PM3, MM ⁺	0,359	0,891
PPP (σ -Pol.)	WinPPP	0,399	0,635
PPP	MM ⁺	0,525	0,936
PPP	PM3	0,616	0,818
ZINDO/S	PM3, MM ⁺	0,636	0,653
ZINDO/S	MM ⁺	0,935	0,535
ZINDO/S	PM3	0,995	0,383

Zur WinPPP-Geometrieoptimierung ist zu sagen, dass sie prinzipiell nur planare Geometrien liefert. Bei den hier untersuchten Molekülen ergaben allerdings alle Methoden für die Azobenzenechromophore eine planare Geometrie. Dies ist ungefähr im Einklang mit der Kristallstruktur [Referenz in H. Suzuki, 1967], aber im Widerspruch zu der Geometrie, die im gasförmigen Zustand mit Hilfe von Elektronenbeugung [M. Traetteberg *et al.*, 1977] ermittelt wurde. Letztere Methode ergab nämlich einen N-N-C-C-Torsionswinkel von 40°. Dazu sind jedoch die folgenden zwei Punkte anzumerken. Dieser Torsionswinkel hat bei einer

Stichprobe (Azobenzene 8) die Ergebnisse der PPP-Methode für die langwellige $\pi\pi^*$ -Bande nicht beeinflusst. Zweitens ergab sich bei der ZINDO/S-Methode beim selben Molekül sogar eine größere Differenz zwischen Theorie und Experiment für die um 40° verdrillte Geometrie.

Die Richtung des Übergangsmoments in Bezug auf das Molekül wurde für Azobenzene 8 ebenfalls ermittelt. Diese Lage ist für E- und Z-Isomer unterschiedlich. Von besonderem Interesse ist die gegenseitige Lage der Absorptionsmomente für die beiden Isomere bezüglich des Orientierungseffekts, der durch eine UV/Vis-Bestrahlung mit nachfolgender Bestrahlung mit rotem polarisiertem Licht eintritt [C. Kempe *et al.*, 2003]. Eine Erklärung für diesen Effekt beruht auf der Annahme, dass der Winkel zwischen Z-Übergangsmoment und E-Übergangsmoment bei fester N-N-Richtung (deren Richtung sich im Mittel bei der Isomerisierung nicht ändert) kleiner als der magische Winkel (54.7°) ist. Die Erklärung lautet dann so, dass zuerst mit UV/Vis-Licht eine hohe Konzentration an Z-Isomeren erzeugt wird und anschließend durch das polarisierte Licht E-Isomere aus den Z-Isomeren erzeugt werden, deren Übergangsmomente vorwiegend parallel zu der Polarisationsrichtung des roten Lichtes orientiert sind. Da die Übergangsmomente der entstehenden E-Isomere mit denen der Z-Isomere einen Winkel einschließen, der kleiner als der magische Winkel ist, ist die resultierende Anisotropie der E-Isomere ebenfalls parallel zur Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichtes.

Die Berechnung (E-Isomer mit PPP, Z-Isomer mit ZINDO/S) ergibt aber einen Winkel von 67° , somit scheint die Annahme, dass die N-N-Bindung bei der Isomerisierung im Mittel ihren Platz nicht ändert, nicht gerechtfertigt zu sein. (Die Winkel in den jeweiligen Kristallen der Isomere des unsubstituierten Azobenzens [in H. Suzuki, 1967] lassen allerdings eher diese Annahme zu.) Es kann also eine Orientierung des Isomerisierungsproduktes durch die Formanisotropie in Richtung der anisotropen Matrix, die das (allerdings nur schwach) formanisotrope Z-Isomer hinterlässt, verantwortlich für die parallele Orientierung sein. Andererseits kann auch die Berechnung der Übergangsrichtungen eine Ungenauigkeit von 10° aufweisen.

Um die Berechnungsmethoden besser zu testen und weil die anisotropen Eigenschaften von Fluoreszenzmolekülen in verschiedenen Displaydesigns eine Rolle spielen, wurden auch Fluoreszenzfarbstoffe (Abschnitt 2.1.2 und Tab. 3.3) untersucht. Man kann diese nämlich in niedrigen Konzentrationen in Polyethylen einmischen und dieses dann strecken.

3. Ergebnisse

Dadurch werden die Farbstoffe möglicherweise höher orientiert. Eine Beobachtung der Fluoreszenz bei polarisierter Anregung wird dann möglich. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Berechnungen zu den Lagen der Übergangsmomente aufgelistet und verschiedene Methoden miteinander verglichen.

In Tabelle 3.3 sind die experimentellen und theoretischen Absorptionswellenlängen der untersuchten 17 Fluoreszenzfarbstoffe miteinander verglichen. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Geometrie wurde benutzt. Die Moleküle wurden in Hyperchem als weitgehend durchkonjugierte Systeme gekennzeichnet und dann mit MM+ berechnet. Diese Methode wird im folgenden als MMC bezeichnet.

Tabelle 3.3. Vergleich der experimentellen und berechneten Wellenlängen [nm] im Absorptionsmaximum von 17 Fluoreszenzfarbstoffen. Erklärung siehe Text.

	Exp.	MMC-PPP	MMC-ZINDO/S	MM+-PPP	PM3-PPP	PM3-ZINDO/S
F24	345 l	368	328	322	313	295
F25	400 l	356	340	322	337	304
F30	360 l	355	338	322	319	304
F31	336 p	330	365	297	313	322
F51	440 l	392	403	327		
F52	425 p	383	367	342		
F54	470 l	417	385	358	374	303
F55	450 l	392	374	341		
F56	350 l	313	360	303	294	325
F57	330 l	322	331	318		
F58	340 l	329	341	295		
F59	376 p	380	452	327		
F65	336 p	342	342	330		
F75	334 p	318	361	309		
F80	487 p	551	479	407		
F86	464 t	526	414	393	410	348
F87	310 t	342	348	312		

Die experimentellen Werte stammen aus Absorptionsmessungen in einer Flüssigkristallmischung (l) oder in Ultrahochmolekulargewichts-Polyethylen (p). Es fällt auf, dass zum Beispiel der Fluoreszenzfarbstoff F25 nicht im Trend liegt. Das liegt offensichtlich an einer Unterschätzung des hohen negativ induktiven Effektes der CF₃-Gruppe.

Ein statistischer Vergleich der verschiedenen Methoden ist in Tabelle 3.4 gegeben. Man erkennt am höheren Korrelationskoeffizienten, dass die Trends durch die PPP-Methode

besser als durch die ZINDO/S-Methode wiedergegeben werden. Die PPP-Methode mit MM+-Geometrie gibt zwar die Trends recht gut wieder, liegt aber systematisch bei zu niedrigen Wellenlängen. Am besten schneidet die PPP-Methode mit MM+-Geometrieoptimierung mit als durchkonjugiert gekennzeichneten Chromophorsystemen ab.

Tabelle 3.4. Statistische Auswertung der Ergebnisse aus Tabelle 3.3.

UV/Vis-Spektrum, berechnet mit	Geometrieoptimierung	σ [eV] Standardabweichung Theorie-Experiment	R (Korrelationskoeffizient)	Mittlere Differenz [eV] Theorie-Experiment
PPP	MMC	0,273	0,846	0.083
ZINDO/S	MMC	0,351	0,671	0.085
PPP	MM+	0,563	0,811	0.491

Mit den gleichen Methoden wurde auch der Winkel des Übergangsmomentes im Maximum der Absorption zur Moleküllängsachse bestimmt. Als Moleküllängsachse wurde die Achse mit dem geringsten Trägheitsmoment genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Man erkennt, dass die Winkel für ein Molekül bei verschiedenen Berechnungsmethoden meist recht gut übereinstimmen. Eine Quantifizierung ergibt zwischen den beiden Methoden mit MMC-Geometrie eine Standardabweichung von 2.7° . Die beiden PPP-Methoden mit unterschiedlicher Geometrieoptimierung differieren um 5.8° und die ZINDO/S-Methode weicht von der PPP-Methode mit normaler MM+-Geometrie um 7.0° ab. Auf eine Statistik der mit PM3-Geometrien berechneten Werte wurde wegen der geringen Anzahl der Werte verzichtet.

Insgesamt zeigen diese vergleichenden Berechnungen, dass bei den Übergangsmomentrichtungen sehr ähnliche Resultate mit den verschiedenen Methoden erzielt werden, obwohl die Resultate bezüglich der Absorptionswellenlängen unterschiedlich waren. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Geometrieoptimierungsmethode eine sehr wichtige Rolle spielt. In diesem Zusammenhang verdient noch die Tatsache Erwähnung, dass Torsionswinkel mit Kraftfeldern im allgemeinen kaum vorherzusagen sind, aber dennoch für die Konjugation eine wichtige Rolle spielen. Der Vergleich mit der Praxis wird in Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3 gezogen.

Tabelle 3.5. Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Winkel zwischen Moleküllängsachse und Absorptionsübergangsmoment im Absorptionsmaximum der Fluoreszenzfarbstoffe (Abschnitt 2.1.2). Die experimentellen Werte werden in Abschnitt 3.2 besprochen.

	Exp. LC3	Exp. PE	MMC- PPP	MMC- ZINDO/S	MM+- PPP	PM3-PPP	PM3- ZINDO/S
F24	29°		16°	16°	6°	6°	4°
F25	21°		18°	15°	32°	37°	12°
F30	35°		25°	27°	19°	23°	28°
F31		21°	7°	3°	4°	6°	3°
F51	24°	27°	11°	8°	14°		
F52		30°	1°	0°	2°		
F54	11°	28°	13°	12°	3°	10°	17°
F55	23°		9°	7°	2°		
F56		31°	6°	11°	2°	10°	11°
F57	14°		5°	1°	0°		
F58	34°		9°	7°	8°		
F59	<0°	32°	0°	0°	0°		
F65		24°	10°	11°	7°		
F75		27°	19°	18°	20°		
F80		26°	4°	4°	5°		
F86		31°	22°	17°	26°	25°	20°
F87		35°	0°	1°	0°		

3.1.2.2. Abschätzung des Einflusses von Schwingungen

Die in Abschnitt 3.1.2.1 geschilderten Berechnungen waren alle unter der Annahme einer Temperatur von 0 K durchgeführt worden. Die Schwingungen eines Moleküls bei Raumtemperatur sollen hier an einem Beispiel auf ihren Einfluss auf die Richtung des Absorptionsübergangsmomentes untersucht werden. Als Beispiel wurde das Molekül F52 gewählt, dessen Größe etwa im Mittel der untersuchten Fluoreszenzfarbstoffe liegt.

Die Geometrie wurde mit Hilfe der MonteCarlo-Methode in Hyperchem mit einer Molekulardynamiksimulation unter Benutzung des MM+-Kraftfeldes ermittelt. Das Molekül wurde erst in 500 fs auf 300 K aufgeheizt, und dann wurde 1 ps lang alle 100 fs ein Schnappschuss der Geometrie genommen. Zu den jeweiligen Geometrien wurde dann mit der ZINDO/S-Methode der Winkel zwischen Moleküllängsachse und

Absorptionsübergangsmoment ermittelt. Er variierte zwischen den Extremen von 0° und 19° , während der Wert am absoluten Nullpunkt zu 2° ermittelt worden war. Der Mittelwert war 10° . Es kann also ein signifikanter Einfluss der molekularen Schwingungen bei 300 K festgestellt werden. Bei größeren Molekülen wäre aufgrund der zu erwartenden konformationellen Änderungen natürlich eine längere Zeitspanne von 100 ps bis zu mehreren ms zu wählen, und somit wären noch größere Abweichungen zu erwarten.

3.1.2.3. Berechnung der in den verwendeten Polymeren vorkommenden Chromophore

Die Richtungen, Oszillatorstärken und Wellenlängen der Übergänge der Chromophore der in dieser Doktorarbeit verwendeten Polymere wurden mit Hilfe der PPP-Methode und der MM+-Geometrie (mit als durchkonjugiert gekennzeichneten Chromophoren) berechnet. Es wurde im allgemeinen nur der langwelligste $\pi\pi^*$ -Übergang in Tab 3.6 angegeben. Für den in den Azobenzenverbindungen vorkommenden, kürzerwelligen $\pi\pi^*$ -Übergang ergaben sich nur bei Geometrien mit asymmetrisch verdrillten Phenylringen Aufspaltungen mit verschiedenen Richtungen. Dies entspricht dem experimentellen Befund der fehlenden Anisotropie dieses Übergangs bei sonst anisotropen Polymerschichten [B. Sapich, 2001].

Die Richtung des längerwelligen Überganges wird von einer solchen Verdrillung kaum beeinflusst (Abschn. 3.1.2.1).

Nur bei Verwendung der Dipolgeschwindigkeitsformel zur Berechnung der Übergangsmomente konnten den experimentellen Extinktionskoeffizienten der Azobenzenverbindungen in Heptan entsprechende Oszillatorstärken erhalten werden. Die Dämpfungskonstante der Übergänge wurde dabei auf 0,5 eV festgesetzt.

Der Winkel zwischen Übergangsmoment und Längsachse des Chromophors ist in Tab. 3.6 bereits umgerechnet in den Korrekturfaktor zwischen realem Ordnungsgrad und optischem Ordnungsgrad bei uniaxialer Ordnung der Längsachsen der Chromophore (Gleichung 3.5 mit $D = 0$). Nur bei den Cinnamat-Banden weicht dieser Faktor stark von eins ab. Damit kann angenommen werden, dass bei allen anderen Chromophoren der optische Ordnungsgrad mit der Ordnung der Längsachsen übereinstimmt.

Falls die statische Polarisierbarkeitsanisotropie für die Ordnung der Moleküle verantwortlich ist, dann muss die längste Hauptachse des statischen Polarisierbarkeitstensors die Orientierungsachse sein. Wenn die langwelligste $\pi\pi^*$ -Bande den größten Anteil an dieser

Anisotropie haben sollte, dann ist der Winkel zwischen Längsachse und Übergangsmoment dieser Bande nicht von Bedeutung für einen Unterschied zwischen optischem und tatsächlichem Ordnungsgrad. Da aber die abstoßenden Wechselwirkungen bei Flüssigkristallen eine wichtige Rolle spielen, sind diese Winkel von Bedeutung.

Tab. 3.6 Berechnung der Polymerchromophore mit der PPP-Methode

Chromophor	λ_{\max} [nm]	$S=P_2(\vartheta)$ (Dipol- geschw.)	f(Dipol- geschw.)	f(Dipol- länge)	f(Exp.)	Vorkommen
Alkoxy-Cyano-Azobenzen	322,7	0,982	0,713	1,177	0,673	C2/10,P8A11, ZPK340
Alkoxy-Azobenzen	317,5	0,9996	0,613	1,018	0,639	Ru864/1
Dialkoxy-Azobenzen	330,1	0,9955	0,792	1,271	0,713	Mei95/10, Polyazo4
Dialkoxy-Benzamilid	337,0	0,968	0,287	0,621		C2/10, Ru 864/1
Alkoxy-Cyano-Biphenyl	285,7	0,996	0,844	0,621		CINZ
Dialkoxy-Biphenyl-	338,0	0,265	0,057	1,406		CINZ
Oxyethyl-Cinnamat	296,1	0,799	0,604	1,113		

3.2. Versuche zur experimentellen Bestimmung von Übergangsmomenten

3.2.1. Flüssigkristallmischung mit Fluoreszenzfarbstoffen

Eine Möglichkeit anisotrope Farbstoffe makroskopisch zu orientieren, ist ihre Beimischung zu niedermolekularen Flüssigkristallen, die in einer Flüssigkristallzelle (Abschnitt 2.2.17) durch Randwechselwirkungen als Monodomäne ausgerichtet werden. Die Orientierung des sogenannten Wirts, also des Flüssigkristalls, wird dabei durch abstoßende Wechselwirkungen (durch Formanisotropie) und dispersive [E. Sackmann und H. Möhwald, 1972] und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf den Gast, also den Farbstoff, übertragen. Man spricht dabei auch vom „guest-host“-Effekt [u. a. E. Wolarz *et al.*, 1992].

Hier wurde als Wirt die nematische Flüssigkristallmischung LC3 verwendet (s. Abschnitt 2.2.17). Unter den Annahmen einer uniaxialen makroskopischen Symmetrie (Verteilungsfunktion f unabhängig von α) und einer effektiven Zylindersymmetrie des Gastes (Verteilungsfunktion unabhängig von γ , $D = 0$) folgt aus Gleichung 3.5 (Abschnitt 3.1.1) für den optischen Ordnungsparameter

$$S_{op} = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + 2E_{\perp}} = \frac{1}{2}(3\cos^2 \beta - 1)S \quad (3.24)$$

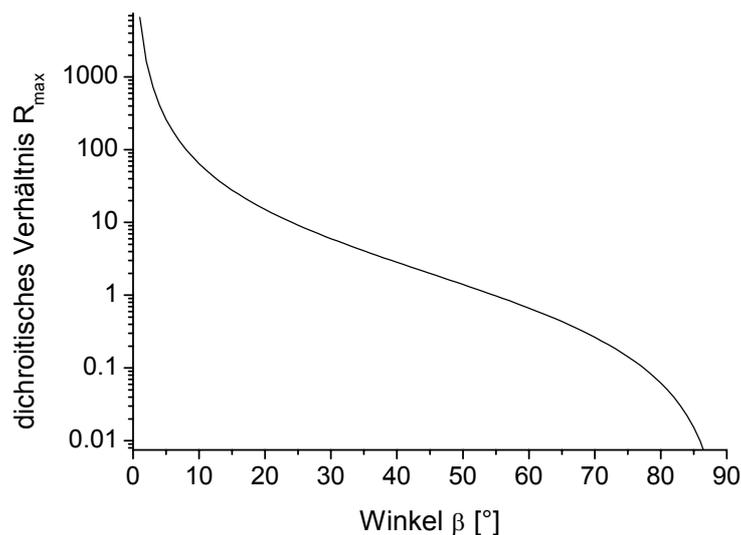


Abb. 3.3. Maximal erreichbares dichroitische Verhältnis R_{\max} eines Farbstoffes, bei dem die Orientierungsachse um den Winkel β vom betrachteten Übergangsmoment abweicht.

Für das maximal erreichbare dichroitische Verhältnis bei einem Ordnungsgrad S von 1 gilt also $R_{\max} = E_{\parallel} / E_{\perp} = 2 / \tan^2 \beta$. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 3.3 dargestellt. Man erkennt, dass bei Winkeln β nahe 0° eine starke Änderung von R_{\max} mit β auftritt.

In Abb. 3.4 ist beispielhaft die Extinktion einer Flüssigkristallzelle mit beigemischtem Farbstoff F54 (Konzentration $20 \mu\text{mol/g}$) in Abhängigkeit von Wellenlänge und Polarisationswinkel dargestellt.

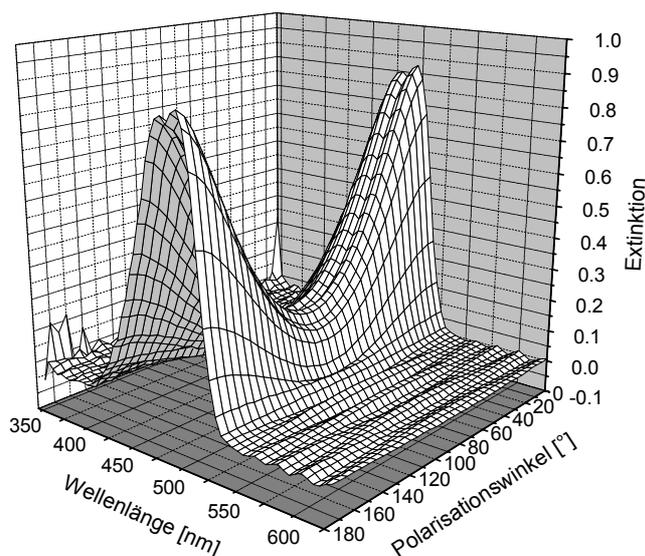


Abb. 3.4. Extinktion von Farbstoff F54 in einer Flüssigkristallzelle (LC3)

Der Ordnungsgrad der Matrix S_{matrix} wird durch die IR-Absorption der Cyano-Streckschwingung in der LC3-Komponente K15 (Cyanobiphenyl), die parallel zur Längsachse des Moleküls polarisiert ist, gemessen. Die Extinktionen parallel und senkrecht zum Direktor werden durch Anpassung an Gleichung (2.1) erhalten (Abb. 3.5). Wenn man zunächst annimmt, dass der Ordnungsgrad der Matrix voll auf den beigemischten Farbstoff übertragen wird, gibt der Quotient aus $S_{\text{op}} / S_{\text{matrix}} = 1/2(3\cos^2\beta - 1)$ den gesuchten Winkel β .

Um diese Annahme zu testen wurde die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsgrade von Gast und Wirt bestimmt und der Quotient aus beiden für das Beispiel F54 in ZLI-1132 (nematische Mischung, Klärpunkt 71°C , enthält Alkyl-cyclohexyl-cyanobenzen) gebildet. Das Ergebnis ist in Abb. 3.6 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass der Quotient über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt und sich erst bei Annäherung an den Klärpunkt (ca.

75 °C) plötzlich ändert. Dies kann so interpretiert werden, dass die Ordnung des Gastes der Ordnung des Wirtes über einen weiten Temperaturbereich folgt. (Die Ordnungsgrade selbst ändern sich in diesem Temperaturbereich, was hier nicht dargestellt wird).

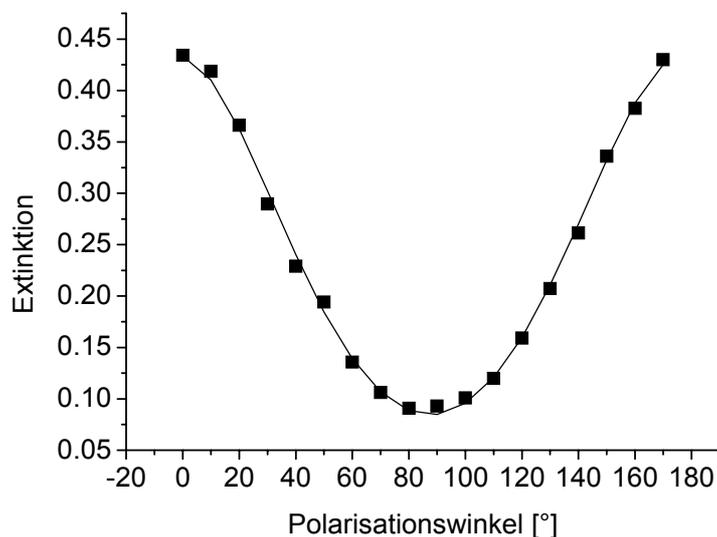


Abb. 3.5. Messwerte der IR-Extinktion der Cyano-Streckschwingung von LC3 mit F54 (Quadrate) und theoretische Werte (berechnet nach Gleichung 2.1; durchgezogene Kurve).

Die Werte für den Winkel β in Tabelle 3.5 in der ersten Spalte wurden aus dem Quotienten der Ordnungsgrade von Gast und Wirt bestimmt. Man erkennt hierbei, dass die Werte fast immer unter den theoretischen bleiben. Damit ist die Annahme, dass die Gastmoleküle der Ordnung des Wirtes uneingeschränkt folgen, in Frage gestellt. Es wurde sogar, für F59, einmal beobachtet, dass der Ordnungsgrad des Gastes höher war als der des Wirtes. Für diesen Farbstoff ergab sich direkt aus dem Ordnungsgrad des Gastes ein Winkel von 29° , der ebenfalls über dem theoretisch ermittelten liegt. Meist scheint jedoch die Ordnung des Gastes kleiner zu sein als die der Matrix, wenn man annimmt, dass die quantenchemisch ermittelten Winkel stimmen. Es wurde ausser bei F25 (und hier ist der Winkel von 36° , der aus dem direkt beobachteten Ordnungsgrad folgte, fast gleich gross wie der höchste ermittelte Winkel von 37° aus der Theorie) in keinem Fall beobachtet, dass das experimentell ermittelte dichroitische Verhältnis des Gastes über den theoretisch ermittelten Winkeln lag. Damit können die theoretischen Resultate zumindest nicht widerlegt werden.

Untersuchungen dieser Art wurden auch von Kiefer durchgeführt [R. Kiefer, 1984]. Dieser untersuchte allerdings nur den Temperaturbereich nahe des Klärpunkts. Eine andere

Arbeit [E. Sackmann, H. Möhwald, 1972] stellt einen Zusammenhang zwischen der anisotropen Polarisierbarkeit der Gastmoleküle und ihrer Orientierung in einem nematischen Wirt her. Es wird in dieser Arbeit allerdings auch erwähnt, dass nicht nur die dispersiven sondern auch die abstoßenden Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Übertragung des Ordnungszustandes vom Wirt auf den Gast spielen. Dieser Einfluss sollte über die Formanisotropie auf die eingestellte Ordnung des Gastes einwirken.

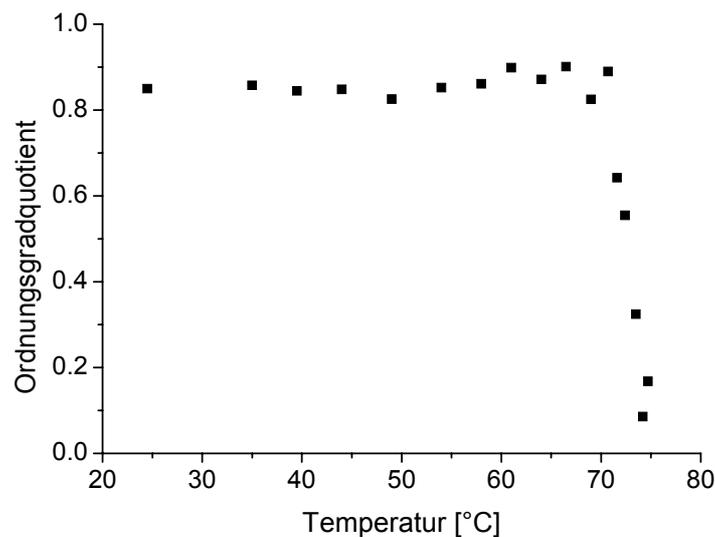


Abb. 3.6 Experimentell ermittelter Quotient aus dem Ordnungsgrad des Gastes F54 und des Wirtes ZLI-1132 in einer Flüssigkristallzelle in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.2.2. Gestrecktes Polyethylen mit Fluoreszenzfarbstoffen

Höhere Ordnungsgrade wurden von einer Einmischung der Fluoreszenzfarbstoffe in ein Gel von Ultrahochmolekulargewichts-Polyethylen (UHMW-PE, Abschnitt 2.2.16) mit Xylen und anschließender Orientierung des getrockneten Gels durch Verstrecken erwartet. Dieses Polymer hat gegenüber Polyethylen von mittlerem und niedrigem Molekulargewicht den Vorteil höherer erreichbarer Streckfaktoren. Eine Anwendung dieses Polymers zur Herstellung von Polarisatoren wird in [Y. Dirix, 1997] beschrieben. Die in der vorliegenden Dissertation beobachteten Streckfaktoren lagen zwischen 20 und 65 und damit auch deutlich höher als die von aromatischen Polyestern, bei denen Streckfaktoren bis 5 beobachtet wurden [K. Weber, 1994]. Die Fluoreszenzfarbstoffe sind hier gegenüber absorptiven Farbstoffen

von Vorteil, da eine niedrigere Konzentration des Gastes notwendig wird, um die Orientierung des Gastes zu beobachten. Diese niedrigere Konzentration verringert die Gefahr der Auskristallisation des Gastes bei der Trocknung des Gels.

Die experimentell ermittelten Werte des nach Gleichung 2.10 (Abschnitt 2.2.8) korrigierten Quotienten aus Fluoreszenzintensität bei Anregung parallel zur Streckrichtung und Fluoreszenzintensität bei Anregung senkrecht zur Streckrichtung sind umgerechnet in Winkel zwischen Moleküllängsachse und Absorptionsübergangsmoment im Absorptionsmaximum der Farbstoffe (wie im vorigen Abschnitt) in der zweiten Spalte von Tabelle 3.5 aufgeführt. (Eine Korrektur nach [A. Kowski und Z. Gryczyński, 1986] wurde wegen der hohen Streckfaktoren nicht durchgeführt). Wieder liegen sie alle deutlich höher als die jeweiligen theoretisch ermittelten Winkel. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Orientierung der untersuchten Gastmoleküle in dem verstreckten Gel ebenfalls nicht perfekt ist. Die theoretisch ermittelten Werte konnten somit wiederum nicht widerlegt werden.

3.3. Theoretische Bestimmung der optischen Anisotropie des Brechungsindex

3.3.1. Theoretischer Zusammenhang von 3D-Doppelbrechung und 3D-Dichroismus

In einem optisch biaxialen System, bei dem die Hauptachsen des Absorptionsellipsoides mit den Beobachtungsachsen zusammen fallen, genügen drei Angaben über die Absorption bei einer Wellenlänge, um diese vollständig zu charakterisieren. Es sind dies die Absorptionen für linear polarisiertes Licht mit der Polarisationsrichtung entlang je einer dieser Achsen.

Absorption und Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex, also Dispersion, sind in jedem System durch die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft [u. a. J. D. Jackson, 1975]. Dies gilt auch einzeln für die verschiedenen Polarisationsrichtungen und damit auch für die jeweiligen Differenzen, also Doppelbrechungen und Dichroismen. Für azobenzehaltige Seitenkettenpolymere wurde festgestellt [V. Cimrova *et al.*, 1999], dass die Anisotropie des Brechungsindex bei der Wellenlänge des HeNe-Lasers von 632.8 nm im wesentlichen von der Anisotropie des $\pi\pi^*$ -Überganges der Azobenzenseitengruppe herrührt. Dabei wurden Kramers-Kronig-Transformationen der Absorptionsspektren durchgeführt, und das Resultat wurde mit Prismenkopplermessungen verglichen. Die Absorptionsspektren wurden dabei auf die Reflektion an den Grenzflächen zwischen Polymer/Luft, Polymer/Substrat und Substrat/Polymer korrigiert. Die Tatsache, dass eine Konsistenz gefunden wurde, obwohl die Kramers-Kronig-Transformation nur für den der Messung zugänglichen Teil der Absorptionsspektren möglich war, legt die nachstehend erläuterte Näherung zu der Korrelation zwischen dem Dichroismus der $\pi\pi^*$ -Bande und der Doppelbrechung bei 632.8 nm nahe.

Da die Kramers-Kronig-Transformation für Lorentz-Banden sehr einfach ist und formelmäßig angegeben werden kann, ist es möglich, die gemessenen Absorptionsspektren mit Lorentz-Banden zu fitten, und dann die Anisotropie der Dispersion anzugeben. Für den Fall von gedämpften Lorentz-Banden [u. a. R. W. Boyd, 1992] gilt für die komplexe Suszeptibilität die Formel (3.25).

$$\chi_{ij} = \frac{N}{\hbar} \sum_n \left[\frac{\mu_{an}^i \mu_{na}^j}{(\omega_{na} - \omega_p) - i\gamma_{na}} + \frac{\mu_{an}^j \mu_{na}^i}{(\omega_{na} + \omega_p) + i\gamma_{na}} \right] \quad (3.25)$$

Hierbei bedeutet μ_{an}^i die i-te räumliche Komponente des Übergangsmoments des Übergangs vom Ausgangszustand a zum Zustand n, ω_{na} ist die Resonanzfrequenz des entsprechenden Übergangs, γ_{na} die Dämpfungskonstante, ω_p ist die Anregungsfrequenz und N die Teilchenanzahldichte. Diese Formel kann demzufolge auch auf eine makroskopische Lorentz-Bande, bei der die Dämpfungskonstante γ mit der halben Bandenbreite identifiziert wird, angewandt werden. Die Absorption ergibt sich aus dem Imaginärteil, die Dispersion aus dem Realteil der Suszeptibilität. Die Formel (3.25) lässt sich zur Trennung von Real- und Imaginärteil für eine Bande in Richtung von μ auch schreiben als:

$$\chi = N \frac{\mu^2}{\hbar} \cdot \frac{\gamma^2 - \omega_p^2 + \omega_a^2 + 2i\gamma\omega_p}{(\gamma^2 - \omega_p^2 + \omega_a^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} \cdot 2\omega_{an} \quad (3.26)$$

Der Imaginärteil des Brechungsindex k im Absorptionsmaximum ergibt sich mit $\omega = \omega_a = \omega_p$ in erster Ordnung zu (c hängt vom Restbrechungsindex n_{rest} ab):

$$k \approx c \frac{2\gamma\omega}{\gamma^4 + 4\gamma^2\omega^2} \cdot 2\omega \approx c \frac{1}{\gamma} \quad (3.27)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil des Brechungsindex k und der Extinktion E einer Schicht der Dicke d ist gegeben durch:

$$E = d \frac{4\pi}{\lambda \ln 10} k \quad (3.28)$$

Der Teil des Realteils des Brechungsindex \tilde{n} bei der Frequenz ω_a , der nur von der Bande mit Maximum bei ω herrührt, kann entweder direkt mit Hilfe eines fiktiven Rest-Brechungsindex (z. B. $n_{\text{rest}}=1,5$) aus (3.26) berechnet werden, oder aus der zweifach genäherten Formel:

$$\tilde{n} = n - n_{\text{rest}} \approx c \cdot \frac{\omega_a^2 - \omega^2}{(\omega_a^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} \cdot 2\omega_a \quad (3.29)$$

Diese Formeln gelten einzeln für jede Polarisationsrichtung, und damit gilt für den Zusammenhang zwischen kleinen Differenzen der Extinktionen zweier verschiedener Polarisationsrichtungen und dem entsprechenden Gangunterschied $\Delta n d$ ein Proportionalitätsfaktor, der sich aus (3.27-29) direkt ergibt.

Die genauere Methode ist natürlich die Anwendung der in [V. Cimrova *et al.*, 1999] beschriebenen, direkten Kramer-Kronig-Transformation. Bei beiden Methoden besteht allerdings eine Ungenauigkeit darin, dass im der Messung unzugänglichen UV-Teil mit einem konstanten Brechungsindex gerechnet wird. Wenn Messwerte des absoluten Brechungsindex

bei einer Wellenlänge vorliegen, kann mit der Kramers-Kronig-Methode aber überprüft werden, ob dieser UV-Brechungsindex isotrop ist, oder nicht.

3.3.2. Quantenchemische Berechnung von Polarisierbarkeitsanisotropien

Die Polarisierbarkeitsanisotropien ergeben sich bei der Sum-over-States-Methode [R. W. Boyd, 1992] direkt nach Formel (3.25) aus den einzelnen Übergangsmomenten aller elektronischen Zustände. Die Umsetzung ins Experiment gestaltet sich jedoch schwierig, da die Beträge der Übergangsmomente im Gaszustand nicht einfach auf die Oszillatorstärken im Feststoff oder in Lösung umgerechnet werden können. In verdünnten Lösungen wurde dieses Problem in der Literatur behandelt, und es konnte ein Zusammenhang mit der Form der Moleküle hergestellt werden [A.B. Myers, R. R. Birge, 1980]. Im absorbierenden und anisotropen Feststoff ist das Problem allerdings komplizierter, und bisher gibt es nur klassische Ansätze für transparente anisotrope Medien.

Meist wird von einem homogenen induzierten Dipolmoment ausgegangen. Simulationen im Rahmen meiner Arbeit zeigten, dass diese Annahme für einen würfelförmigen 1000 Dipole enthaltenden, kubischen Kristall im äußeren Feld falsch ist. Dennoch gilt für die mittlere Polarisierung die Clausius-Mosotti-Gleichung mit relativer Genauigkeit.

Bei der klassischen Theorie des Brechungsindex im Transparenten wird die Interaktion der Dipole dem äusseren Feld überlagert, und man spricht von dem lokalen Feld. Bei nematischen Flüssigkristallen wird hierbei davon ausgegangen, dass die langreichweitigen Korrelationen nur die Orientierung, nicht aber die Position betreffen, dass also nur durch die Form des Moleküls eine kurzreichweitige Anisotropie der radialen Verteilungsfunktion gegeben ist. Weiter muss man Annahmen über einen Zusammenhang zwischen dem lokalen Feld und der molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie machen, die sich nicht beweisen lassen [W. H. de Jeu, P. Bordewijk, 1978]. Dann lässt sich der Brechungsindex bei einem bestimmten Ordnungsgrad S durch Extrapolation aus perfekter Ordnung ($S=1$) berechnen, wenn man den experimentellen Befund, dass die Doppelbrechung proportional zum Ordnungsgrad ist, zu Grunde legt. Man kann zeigen, dass für $S=1$ nur die Form, nicht aber die Größe der Moleküle eine Rolle spielt. In meiner Dissertation wurden Gleichungen für beliebige quaderförmige Moleküle abgeleitet, in der Literatur wurden prolate

Ellipsoide behandelt. Diese Gleichungen sollen aber hier nicht aufgeführt werden, da die Interaktionen mit quantenchemischen Methoden bestimmt werden sollten, und da die Anwendung auf absorbierende Feststoffe noch nicht ausgeführt wurde. (Weitere klassische Behandlungen finden sich in [H. de Vries, 1979] und [S. D. Hong et al., 1975].)

Ein quantenmechanischer Effekt, der die Spektren von Lösungen und Feststoffen desselben Materials verschieden erscheinen lässt, ist die Bildung von sogenannten Exzitonen [M. Kasha, 1963]. Hierbei geht es um kollektive Anregungen von aggregierten Einzelmolekülen. Es werden dabei drei Arten der Aggregation unterschieden: Einerseits sogenannte „parallel“ oder „card pack“- Aggregate, bei denen es zu einer Blauverschiebung der entsprechenden Bande kommt, andererseits „head-to-tail“-Aggregate, die eine Rotverschiebung zeigen, und „oblique“-Aggregate, bei denen ein schiefer Winkel zwischen den Molekülen vorliegt.

Zum Beispiel ergibt sich bei ZINDO/S-Simulation eines „card pack“-Aggregates von unsubstituiertem Azobenzol eine Blauverschiebung der $\pi\pi^*$ -Bande um 20 nm. Die Intensität der Bande nimmt im Vergleich zu der von zwei Einzelmolekülen um einen Faktor von 1,07 zu. Wenn die Moleküle in Längsrichtung zueinander so versetzt werden, so dass nur je ein Phenylring mit einem Phenylring des anderen Moleküls interagieren kann, nimmt die Intensität um einen Faktor von 1.05 ab, und die Bande verschiebt sich um 10 nm ins Rote.

Bei Interaktion von mehr als zwei Molekülen sind natürlich noch größere Veränderungen zu erwarten.

3.4. Experimentelle Bestimmung des Brechungsindexellipsoids durch Wellenleiterspektroskopie für dicke Filme

3.4.1. Theorie

3.4.1.1. Inhomogene Filmen (Gradient)

Es wurden verschiedene Ansätze untersucht, um die Daten auswerten zu können, die mit dem Prismenkoppler (Abschnitt 2.2.3) aus Messungen an Filmen, die in Richtung der Substratnormale inhomogene Eigenschaften (kurz: einen Gradienten) aufweisen, erhalten wurden.

Zunächst sollen Filme betrachtet werden, deren Hauptachsen des Brechungsindexellipsoids parallel zu Filmebene (x- und y-Richtung) und Filmmnormale (z-Richtung) sind.

Für TE-Moden (mit der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Einfallsebene, also in y-Richtung) ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen für eine monochromatische ebene Welle mit Vakuumwellenzahl $k = 2\pi/\lambda_0$ folgende Gleichung für das elektrische Feld in Polarisationsrichtung:

$$\frac{d^2 E_y}{dz^2} + k^2 (n^2(z) - n_m^2) E_y = 0 \quad (3.30)$$

Diese Gleichung wird von einer Wellenfunktion der Form

$$E_y = F(z) \cdot e^{i(n_m kx - \omega t)} \quad (3.31)$$

gelöst. Angeregt wird diese Welle beim Modenindex n_m aus dem Prisma. Die Gleichung (3.30) ist ein Spezialfall der Gleichung (3.32) in Sturm-Liouville-Form mit $p(z) = 1$, $q(z) = k^2(n^2(z) - n_m^2)$.

$$\{p(z)E_y(z)'\}' - q(z)E_y(z) = 0 \quad (3.32)$$

Die Lösungen dieser Gleichung kann man unter bestimmten Bedingungen annähern durch die Liouville-Green Näherungsformeln [u. a. M. S. P. Eastham, 1989].

$$E_y(z) \sim (pq)^{-1/4} \exp\left(\int_0^z \pm \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} dt\right) \quad (3.33)$$

Eine dieser Bedingungen ist, dass q an keiner Stelle Null wird. Wie in [D. Marcuse, 1973] gezeigt, kann man die Lösung von (3.30) jedoch in der Nähe der Nullstelle von q , die den sogenannten Umkehrpunkt z_t definiert, mit einer anderen Näherungslösung (für n^2 linear ergeben sich Hankel-Funktionen) fortsetzen und so die beiden Lösungen in den Gebieten $z <$

z_t und $z > z_t$ aneinander angleichen. Mit Hilfe einer weiteren Näherung [D. Marcuse, 1973] ergibt sich aus den Randbedingungen für E_y und H_x die in [J. M. White and P. F. Heidrich, 1976] angeführte Gleichung (3.34) für einen von $z = 0$ (Prismen- oder Luftseite) monoton fallenden Gradienten:

$$\int_0^{z_m} \sqrt{n^2(z) - n_m^2} dz = \frac{4m-1}{8} \quad (3.34)$$

Zur Lösung wird der Term unter der Wurzel in Faktoren zerlegt und für den Term, der die Summe enthält, wird eine Stufenfunktion zwischen den n_m angenommen, während in der Differenz $n(z)$ durch eine stückweise lineare Funktion zwischen den n_m genähert wird. (Man könnte die Gleichung für stückweise lineare $n(z)$ auch direkt integrieren, aber die Formeln bleiben so übersichtlicher, und die resultierende Ungenauigkeit ist nicht sehr groß.) Es resultierten die Werte z_m , die durch $n(z_m) = n_m$ definiert sind, nach der freien Wahl des Parameters n_0 , des Brechungsindex auf der Luftseite des Films. Man kann nun n_0 variieren, bis eine möglichst glatte Funktion $n(z)$ entsteht. In [J. M. White and P. F. Heidrich, 1976] werden dafür zwei Methoden angegeben. Die obige Näherungslösung (3.33) von (3.30) ist auch unter dem Namen Wentzel-Kramers-Brillouin-(WKB)-Methode aus der Quantenmechanik bekannt.

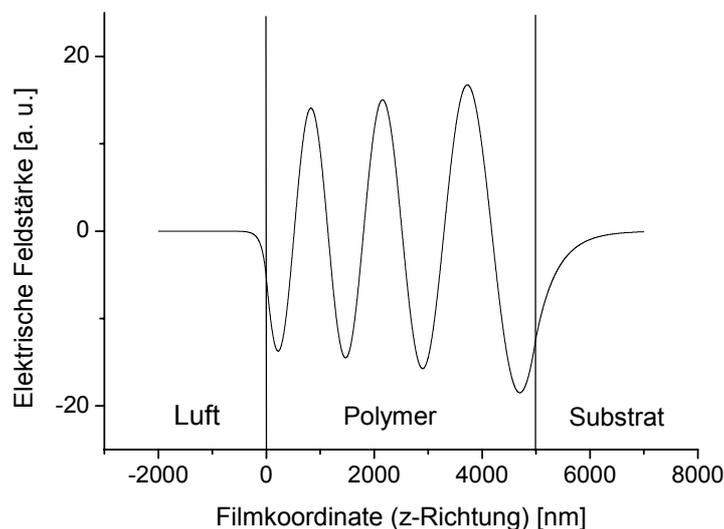


Abb. 3.7. Schwingungsmode E_y (Gleichung (3.33)) für $m = 6$, $n_0 = 1.62$, $n_1 = 1.55$, Substratindex $n_s = 1.5045$ und Dicke der Polymerschicht $d = 5 \mu\text{m}$.

Für TM-Moden gelten bei dem verwendeten Prisma und den verwendeten Filmen näherungsweise entsprechende Gleichungen. Der Nachteil der Methode ist, dass man einen monotonen Gradienten voraussetzen muss. In Abb. 3.7 ist eine Schwingungsmode, bei der der Umkehrpunkt außerhalb der Polymerschicht zu liegen kommt, und die mit der WKB-Methode (Gleichung (3.33)) erhalten wurde, beispielhaft abgebildet.

Die direkten Lösungen von (3.30) für lineares $n(z)$ sind auch mit der konfluenten hypergeometrischen Funktion $F(a, 1/2, c)$ [u. a. A. D. Polyaniin, V. F. Zaitsev, 1996] als

$$E_y \sim e^{-c/2} F(a, 1/2, c) \quad (3.35)$$

und

$$E_y \sim e^{-c/2} c^{1/2} F(a + 1/2, 3/2, c) \quad (3.36)$$

berechenbar. Hierbei gelten für die Koeffizienten die Beziehungen:

$$a = \frac{1}{4} \left(-k \frac{n_m^2 \cdot d}{|n_1 - n_0|} i + 1 \right) \quad \text{und} \quad c = \left(z + \frac{n_0 \cdot d}{n_1 - n_0} \right)^2 \cdot \frac{|n_1 - n_0|}{d} \cdot ki \quad (3.37)$$

Es ist n_1 hierbei der Brechungsindex an der Substratseite und d die Dicke des Films. Zur numerischen Berechnung der konfluenten hypergeometrischen Funktion wurden verschiedene Algorithmen veröffentlicht [Nardin, M. *et al.*, 1992], [N.M. Temme, 1983], [T. Sugiyama, *et al.*, 1998]. Das von [Nardin, M. *et al.*, 1992] geschriebene Programm CONHYP wurde uns von [W. F. Perger] überlassen und für unsere Argumente getestet. Leider war die Berechnung unpraktikabel langsam. Es gibt für die konfluente hypergeometrische Funktion auch analytische Näherungsformeln [A. Erdélyi, 1953], die wir mit CONHYP testeten, die aber zu große Fehler aufwiesen.

Eine weitere Möglichkeit zu Lösungen von (3.30) zu kommen, ist die Annahme eines exponentiell abfallenden Profils. Die Lösung ist in [E. M. Conwell, 1973] angegeben und benötigt die Berechnung von Bessel-Funktionen.

$$E_y(z) \sim J_{2dk_0 \sqrt{n_m^2 - n_0^2}} \left(\sqrt{n_0^2 - n_1^2} \frac{d}{\lambda_0} e^{-|z|/2d} \right) \quad (3.38)$$

Mit dem Softwarepaket SSLII [M. Tanaka *et al.*, 1987] waren die Berechnungen relativ langsam, und wenn ein linearer Gradient angenähert werden sollte, zu ungenau.

Als Methode, die beliebige Genauigkeit aufweist und auch beliebige Gradienten zu berechnen erlaubt, aber langsamer als die WKB-Methode ist, wurde die Berreman-Methode zur Lösung der Randwertaufgabe implementiert. Dabei wird die Brechungsindexvariation in

z-Richtung durch viele homogene Schichten angenähert. Es wurde die Formulierung aus [M. Schubert, 1996] verwendet, wobei die Berechnung der Exponentialfunktion der Matrix Δ im allgemeinen Fall nach [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] über die Diagonalmatrix erfolgte, die mit Routinen aus dem Softwarepaket SSLII [M. Tanaka *et al.*, 1987] ermittelt wurde.

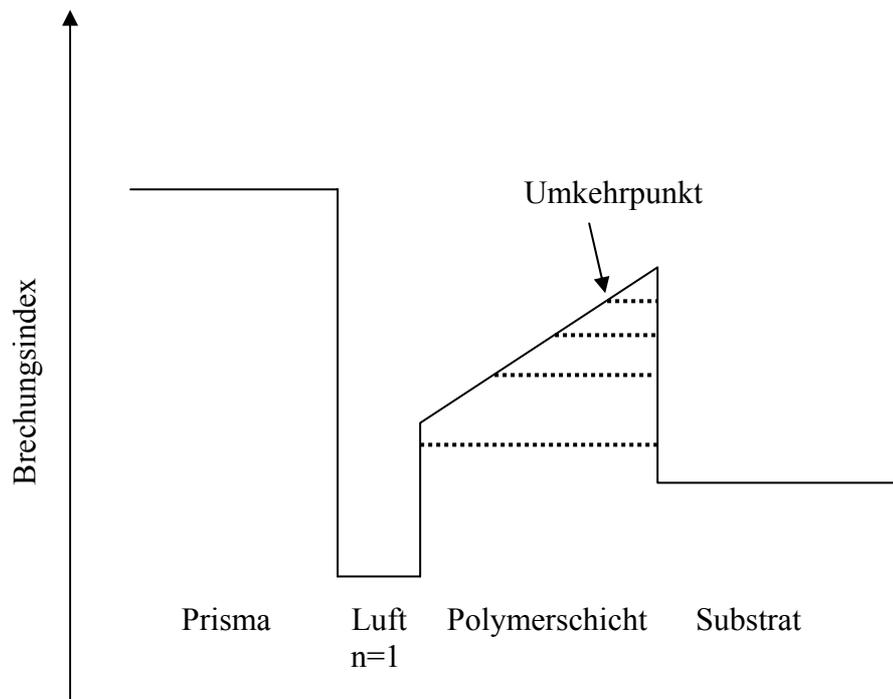


Abb. 3.8. Brechungsindexprofil in z-Richtung des Prismenkopplerelements für einen vom Luftspalt her steigenden Gradienten (durchgezogene Linie). Es sind die Hauptstreckungsgebiete der Schwingungsmoden eingezeichnet (gepunktete Linien).

Für den Spezialfall, dass s- und p-Polarisation Eigenpolarisationen sind, wurde die 4x4 Matrix direkt berechnet und in 2x2-Matrizen verwandelt, damit die Berechnung für s- und p-Polarisation einzeln und damit schneller erfolgen konnte. Die Exponentialmatrix Δ wurde in diesem Fall nach dem Theorem von Cayley-Hamilton [u. a. M. Schubert, 1996] analytisch berechnet. Es muss eine geringe Absorption der Polymerschicht angenommen werden, um zu Minima in der Reflexionskurve zu gelangen. In einem nichtabsorbierenden Film werden sonst die Moden wieder ausgekoppelt. Hierbei ist zu beachten, dass im Gegensatz zu [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] der Imaginärteil des Brechungsindex positiv zu wählen ist, da sonst falsche Modenwinkel resultieren.

Der Vergleich der genauen (Berreman-) Methode mit der WKB-Methode fiel für die WKB-Methode zufriedenstellend aus. Allerdings kann diese nur für die Spezialfälle, in denen s- und p-Polarisation Eigenpolarisationen sind, und für monoton fallende Gradienten angewendet werden. Die Berreman-Methode ist zwar langsamer, aber dafür genereller. Alle anderen untersuchten Methoden (außer der WKB-Methode) wurden im folgenden nicht angewandt.

Die Simulation mit Hilfe der Berreman-Methode zeigt auch, dass steigende Gradienten auf Grund der zu geringen Intensität von Moden mit höherem Modenindex schlecht detektiert werden können. Anhand von Abb. 3.8 ist das auch anschaulich verständlich. Die Moden in der Polymerschicht existieren in einem Gebiet höheren Brechungsindex. Da der Umkehrpunkt für Moden mit hohem Modenindex n_m weit entfernt vom Prisma zu liegen kommt, und da die Moden durch das vom Prisma weg exponentiell abfallende, evaneszente Feld angeregt werden, ist die Ankopplung durch das Prisma schlechter.

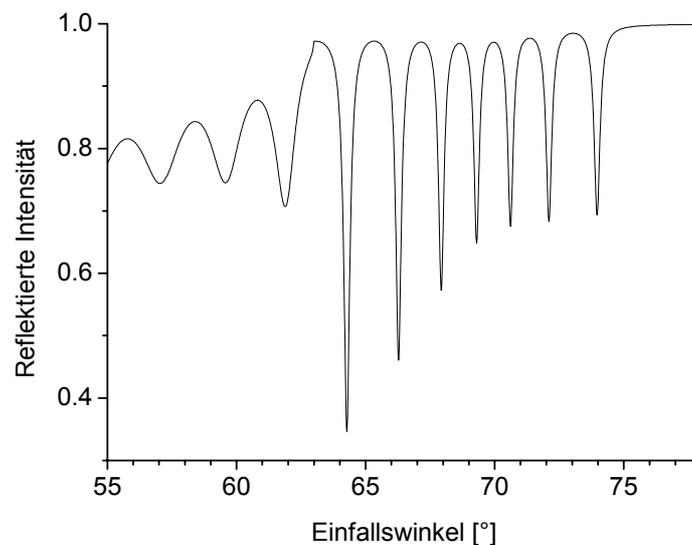


Abb. 3.9. Simulierte reflektierte Intensität für eine Prismenkopplermessung an einer in z-Richtung inhomogenen Polymerschicht gegen den externen Einfallswinkel [°]. Daten der Polymerschicht wie bei Abb. 3.7. (Prismenbrechungsindex $n_p=1.84489$).

Das bedeutet, dass weniger Moden hoher Intensität zur Verfügung stehen, die zur Auswertung des Gradienten herangezogen werden können. Außerdem sind es gerade die Moden mit höherem Modenindex, die die größte Empfindlichkeit auf den Gradienten aufweisen, da für sie der Umkehrpunkt durch den Gradienten bestimmt wird.

In Abb. 3.9 ist beispielhaft eine Simulation der reflektierten Intensität für ein Prismenkoppler-Experiment für einen vom Luftspalt her fallenden Gradienten aufgezeigt. Bei der Simulation wurde vernachlässigt, dass Reflexionsverluste an den Prismenkatheten auftreten. Man kann erkennen, dass der Abstand zwischen den einzelnen Intensitätsminima jenseits der Totalreflexionskante zwischen Prisma und Substrat bei 63° erst kleiner und dann wieder grösser wird. Dieses spezielle Verhalten rührt vom Gradienten her. Eine in z-Richtung homogene Polymerschicht würde Minima erzeugen, deren Abstände zu höheren Winkeln immer kleiner werden.

In der Literatur [D. Y. K. Ko, J. R. Sambles, 1988] findet sich eine Methode, die statt der normalen Transfermatrizen sogenannte Streumatrizen verwendet, um die Simulation nach Berreman durchzuführen. In dieser Doktorarbeit fand sich keine Notwendigkeit, diese Methode anzuwenden. Ein Vergleich der beiden Methoden ergab dieselben Resultate.

Es werden in der Praxis nur Gradienten mit einem Unterschied der beiden Brechungsindices an Luft- und Glasgrenzfläche größer als 0,02 bei einer Schichtdicke größer $2,5 \mu\text{m}$ in ihrem Verlauf quantitativ ausgewertet, da hier die Genauigkeitsgrenze der WKB-Methode liegt. Qualitativ kann man auch schon bei dünneren Schichten Aussagen über die Existenz von Gradienten machen.

3.4.1.2. Verkippte Brechungsindexellipsoide

In Abb. 3.10 ist eine Simulation eines Prismenkopplerexperimentes mit Hilfe der Berreman-Methode gezeigt, bei der der Film eine Verkipfung der Hauptachsen des Brechungsindexellipsoids aufweist. Es wurde ein prolates uniaxiales (auch: einachsigen positives) Ellipsoid (ordentlicher Brechungsindex $1.58+0.001i$, außerordentlicher Brechungsindex $1.68+0.002i$), dessen lange Achse senkrecht zur Einfallsebene stand, zu der Filmebene um 20° verkippt. Die Verkipfung erfolgte dabei um die Achse, die in der Filmebene liegt und parallel zur Einfallsebene steht. Das Bild zeigt das simulierte Experiment mit p-Licht. Wie deutlich zu sehen ist, resultieren zwei Sorten von unterschiedlich tiefen

Intensitätsminima. Die Auswertung der Modenwinkel nach Yamamoto (Kap. 2.2.3) jeweils einer Sorte ergibt die beiden Brechungsindices der Probe. Wir haben es hier mit TE-TM-Modenkopplung zu tun. Wenn das Brechungsindexellipsoid weiter verkippt wird, dann verschieben sich die Intensitätsverhältnisse zugunsten der wenig tieferen Moden, bis diese dann selbst tiefer werden.

Wenn dieselbe Probe zusätzlich noch um 90° in der Filmebene gedreht wird, und die Messung mit p-Licht durchgeführt wird, ist keine Modenkopplung mehr vorhanden. Man erhält dann einen Brechungsindex der zwischen den beiden Hauptbrechungsindices liegt. Die Auswertung eines solchen Experiments, bei dem zusätzlich noch ein Gradient der Verkipfung vorliegt, ist in Kapitel 3.4.2.4 beschrieben.

Dieses Verhalten von verkippten Proben führt zu folgender Detektionsmöglichkeit von Verkipfungen: Man misst die Probe mit p-Licht und s-Licht, wobei eine der Projektionen der Hauptachsen auf die Filmebene jeweils parallel zur Einfallsebene liegt. Dann dreht man sie um 90° in der Filmebene, und misst sie noch einmal mit p-Licht und s-Licht. Wenn sich die Brechungsindices aus den beiden Messungen mit p-Licht signifikant unterscheiden, und falls die Dicken der beiden Messungen, die man aus den Messungen mit s-Licht ermittelt, gleich sind, liegt eine Verkipfung vor.

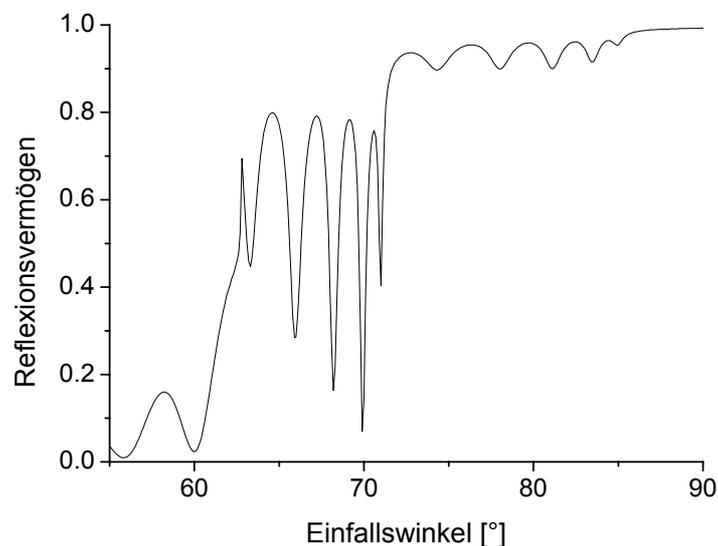


Abb. 3.10. Simuliertes Prismenkopplerexperiment mit p-Licht für eine Probe mit verkippten Hauptachsen des Brechungsindexellipsoids.

Weitere Möglichkeiten, Verkippungen der Brechungsindexellipsoide zu detektieren, sind natürlich die Kristallrotationsmethode (bei der die Probe zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren gedreht wird, und die Intensität in Transmission detektiert wird) oder die Transmissionsellipsometrie mit veränderlichem Einfallswinkel.

3.4.2. Experimentell bestimmte Ordnungen in amorphen und flüssigkristallinen Polymeren

3.4.2.1. Konventionelle Photoorientierung mit Azobenzopolymeren und Verstärkung der photogenerierten Ordnung

In diesem Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse beschrieben, die mit der Prismenkopplermethode an vergleichsweise dicken (ca. 1-10 μm) Polymerschichten gewonnen wurden. Zur Untersuchung der Polymerschichten mit dem Prismenkoppler wurden winkelabhängige Messungen der reflektierten Intensität aufgenommen. Die Schrittweite betrug in den meisten Fällen $0,1^\circ$. Hieraus resultiert eine Genauigkeit des Brechungsindex von drei bis vier Stellen hinter dem Komma für den Brechungsindex. Im Prinzip ist eine höhere Genauigkeit möglich. Es wurde aber ein Kompromiss wegen der kürzeren Messdauer gewählt.

Das Koordinatensystem wurde so gewählt, dass die z-Achse parallel zur Schichtnormalen liegt und die x-Achse parallel zu der Polarisationsrichtung der polarisierten Bestrahlung zu liegen kommt. Wie in Abschnitt 3.4.1.2 beschrieben, wurden Messungen mit p-Licht und s-Licht in jeweils zwei Orientierungen der Schichten bezüglich der Einfallsebene durchgeführt.

Zunächst wurde ein amorphes Polymer untersucht. Obwohl das azobenzehaltige Seitenketten-Copolymer ZPK60 mesogene Cyanobiphenyleinheiten enthält, ist es dennoch auf Grund des kurzen $(\text{CH}_2)_2$ -Spacers amorph. Aus einer hoch konzentrierten Lösung des Polymers in Tetrahydrofuran ($c = 100 \text{ mg/ml}$) wurde durch schnelles Schleudern (1500 U/min) eine Schicht auf einen Glasträger aufgebracht. Die resultierenden Brechungsindices sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Es ergab sich eine leichte Präferenz für die Moleküle, sich parallel zur Filmebene auszurichten. Dies ist möglicherweise auf die beim Aufschleudern auftretenden Fliehkräfte zurückzuführen. Zum Vergleich wurde eine Schicht des gleichen Polymers aus einer weniger konzentrierten Lösung ($c = 20 \text{ mg/ml}$) durch Antrocknenlassen (5 min) und nachfolgendes Ausschleudern bei einer niedrigeren Geschwindigkeit (800 U/min) hergestellt. Der Brechungsindex war geringer (1,630) und die Vorzugsorientierung ($\delta n_{zx} = -0.003$) ebenfalls. Die Schichtdicke war etwa doppelt so groß (2,0 μm).

Daraufhin wurde das Verhalten bei Photoorientierung untersucht. Die erste Schicht wurde mit polarisiertem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge in der $n\pi^*$ -Bande der

Azobenzeneinheit lag. Hierauf resultierte eine Abnahme des Brechungsindex in Polarisationsrichtung und eine Zunahme in den beiden anderen Richtungen. Das Brechungsindexellipsoid des Films war daraufhin nahezu einachsigenegativ oder oblat ($n_x < n_y \approx n_z$), wie es bei konventioneller Photoorientierung zu erwarten ist. Diese Ordnung konnte durch Erhitzen über die Glasatemperatur wieder gelöscht werden.

Tab. 3.6. Dreidimensionale Struktur einer Schicht von Copolymer ZPK60. Hergestellt aus 100 mg Polymer/ml in THF und bei 1500 U/min für 60 s aufgeschleudert. Bestrahlt wurde mit 488 nm, 50 mW/cm² für 12 h (Sättigung). Getempert wurde bei 90 °C (13 K über T_g) für 4 h.

Behandlung	n _x	n _y	n _z	d / μm	Δn _{zx}	Δn _{yx}	Σn _i /3	
Frisch	1,637		1,628	1,25	-0,009		1,631	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,601	1,659	1,658	1,16	0,057	0,058	1,639	oblat
Getempert	1,644	1,644	1,640	1,15	-0,004	0,000	1,643	isotrop

Die zweite Schicht wurde nur über die Glasatemperatur (1 h 30 min, 85 °C) erhitzt, ohne sie vorher durch Licht zu orientieren, und ähnlich wie bei der ersten Schicht wurde eine Zunahme des Brechungsindex auf 1,644 festgestellt, wobei die Vorzugsorientierung denselben Wert von Δn_{zx} = -0,004 annahm. Verkippungen im Sinne des vorigen Abschnitts wurden bei keiner der Schichten festgestellt. Es kann also festgestellt werden, dass entweder der über der Glasatemperatur stabile Zustand ebenfalls eine, wenn auch noch geringere, Vorzugsorientierung parallel zur Glasoberfläche aufwies, oder dass die Dauer des Erhitzens nicht lange genug war, um diese Vorzugsorientierung zu zerstören.

Daraufhin wurde ein flüssigkristallines Polymer untersucht. Dabei wurde eine Verstärkung der Ordnung in eine der Richtungen beim Tempern über der Glasatemperatur erwartet. Vom smektischen Homopolymer ZPK340 mit wie bei ZPK60 4'-cyanosubstituierten Azobenzenseitengruppen wurden 20 Schichten aus Lösungen in Tetrahydrofuran (c = 20 mg/ml) durch Antrocknenlassen und nachfolgendes Ausschleudern mit Dicken zwischen 700 nm und 5,3 μm hergestellt. (Eine Schicht wurde aus einer Lösung mit c = 40 mg/ml hergestellt und war nicht signifikant unterschiedlich.) Der aus den drei Raumrichtungen gemittelte (isotrope) Brechungsindex variierte relativ stark um einen Mittelwert von 1,647 mit einer Standardabweichung von 0,010. Die Vorzugsorientierung war bei diesem Polymer

senkrecht zur Glasoberfläche und variierte um $0,010 \pm 0,008$. Es konnte keine Korrelation zwischen Brechungsindex und Vorzugsorientierung festgestellt werden. Ein Zusammenhang schien allerdings zwischen Schichtdicke und Variationsgrad des Brechungsindex zu bestehen, und zwar dergestalt, dass dickere Schichten stärker variierten.

Die Schichten wurden auf ihr Verhalten bei Photoorientierung untersucht. Die kurze Bestrahlung (1 h) einer Schicht der Dicke von $5,3 \mu\text{m}$ ergab Gradienten der Brechungsindices senkrecht zur Polarisationsrichtung, die in Abb. 3.11 dargestellt sind. Man erkennt die erwarteten, exponentiell von der Bestrahlungsseite (der Luftgrenzfläche der Polymerschicht) her abfallenden Gradienten.

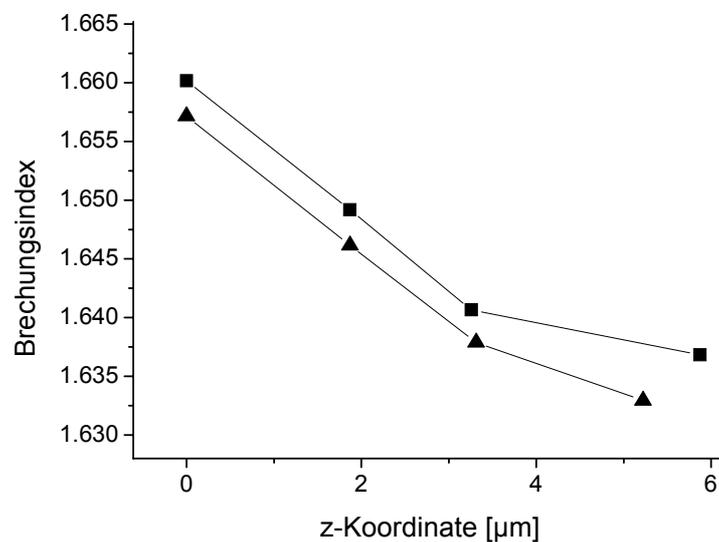


Abb. 3.11. Brechungsindices, gemessen in z-Richtung (Quadrate) und y-Richtung (Dreiecke), einer $5,3 \mu\text{m}$ dicken Schicht aus ZPK 340, die kurz (1 h, $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 488 nm) polarisiert bestrahlt wurde, in Abhängigkeit von der z-Koordinate.

Die Bestrahlung einer etwas dünneren ($1,7 \mu\text{m}$), vorbehandelten (Erhitzung über den Klärpunkt und Bestrahlung mit UV-Licht) Schicht für eine Dauer von 11 h mit der höheren Leistungsdichte von $90 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ergab eine etwa doppelt so hohe Doppelbrechung in der Schichtebene von $\Delta n_{yx} = 0,069$ (gegenüber $0,035$). Die weiteren Daten dieser Schicht sind in Tab. 3.7 zusammengefasst.

Das Verhalten beim Tempern war zu den vorher beschriebenen Experimenten unterschiedlich. Beim sehr kurzen Erhitzen für nur 5 min in der flüssig-kristallinen Phase

ergab sich eine Verstärkung der oblaten Ordnung. Dies kann durch die Bildung von Mikrodomänen oder eine nur lokale Kooperativität der Seitenketten erklärt werden. Die Streuung des Films nahm stark zu, was sich in weniger tieferen und breiteren Intensitätsminima in der Reflektivitätskurve äußerte. Das bedeutet, dass sich lokale Aggregationen nahe der Größenordnung der roten Wellenlänge gebildet hatten. Zusätzlich war diese Streuung anisotrop, was bedeutet, dass die Aggregate ebenfalls anisotrop waren.

Tab. 3.7. Dreidimensionale Struktur einer Schicht des Homopolymers ZPK340. Hergestellt aus einer Lösung ($c = 20 \text{ mg/ml}$) in THF, nach Antrocknen ausgeschleudert. Der Film wurde vorbehandelt durch Tempern bei $T > 115 \text{ °C}$ und UV-Bestrahlung für 4-5 h mit 10 mW/cm^2 bei 365 nm . Bestrahlt wurde mit 488 nm , 90 mW/cm^2 für 11 h (Sättigung). Getempert wurde bei 90 °C (13 K über T_g) für 5 min.

Behandlung	n_x	n_y	n_z	$d / \mu\text{m}$	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Vorbehandelt	1,650	1,649	1,655	1,7	0,005	-0,001	1,651	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,610	1,679	1,673	1,8	0,063	0,069	1,654	oblat
Getempert	1,565	1,683	1,682	1,6	0,117	0,118	1,643	oblat

Wenn ein nicht vorbehandelter Film der gleichen Dicke für 12 h mit der gleichen Leistungsdichte bestrahlt wurde, resultierte nach dem Bestrahlen eine etwa gleiche ($\Delta n = 0,068$), nahezu perfekt oblate Ordnung. Beim Tempern wurde jedoch die z-Richtung deutlich stärker als die y-Richtung verstärkt. (Die z und y-Richtungen waren auf Grund der starken Streuung nicht direkt messbar.) Es wurde eine Messung der Doppelbrechung in der Ebene (nach Ehringhaus) vorgenommen, und ein Gleichbleiben des gemittelten Brechungsindex angenommen. Es resultierte $n_z = 1,750 > n_y = 1,655 > n_x = 1,558$. Diese Tendenz zur homöotropen Aufrichtung setzte sich fort, wenn ein $2,0 \mu\text{m}$ Film nach extrem kurzer Bestrahlung (8 s) für 18 min getempert wurde. Dieser Film zeigte im Vergleich zum Zustand nach dem Bestrahlen immer noch eine erhöhte Doppelbrechung in der Ebene des Films (0,022 statt 0,011). Die Schicht war aber im großen und ganzen fast homöotrop ($n_z = 1,716 \gg n_y = 1,579 > n_x = 1,557$). Dies ist möglicherweise auf die stärkere Orientierung senkrecht zur Schicht-Ebene gegenüber der y-Richtung bereits nach der Bestrahlung zurückzuführen ($n_z = 1,641 > n_y = 1,622 > n_x = 1,611$).

Mit C2/10 wurde ein weiteres flüssig-kristallines Copolymer mit der gleichen photochromen 4'-Cyano-azobenzene-Einheit untersucht. Die photochrome Seitengruppe ist hier nur in einem Verhältnis von 1:9 zu dem Comesogen im Polymer enthalten. Der geringere Azobenzengehalt bewirkt eine höhere Transparenz des Polymers im Sichtbaren und macht es damit für manche Anwendungen interessant. Das Copolymer C2/10 hat eine smektische Phase, und es ist bekannt, dass sich die nicht-photochromen Seitengruppen bei polarisierter Bestrahlung selbst unterhalb der Glasübergangstemperatur kooperativ mit den photochromen Seitengruppen orientieren [J. Stumpe et al., 1999]. Eine Verstärkung der photoinduzierten Ordnungen durch Erhitzen in die flüssig-kristalline Phase wurde bei diesem Polymer für relativ dünne Filme (um 200 nm) in derselben Arbeit berichtet.

Die frischen Schichten des Copolymers C2/10 zeigten ein anderes Bild als die des Homopolymers ZPK340. Es wurden 6 Schichten zwischen 2,8 μm und 5,8 μm aus einer Lösung in THF ($c = 20 \text{ mg/ml}$) durch Antrocknenlassen und Ausschleudern hergestellt. Die Prismenkopplermessungen zeigten im Vergleich zu dem Homopolymer ZPK340 sehr scharfe Intensitätsminima. Das kann einerseits auf die geringere Absorption bei 632,8 nm zurückgeführt werden. Andererseits ist die Streuung in diesen Filmen auf Grund einer geringeren Aggregationstendenz ebenfalls geringer. Die 6 Filme zeigten einen mittleren Brechungsindex von $1,580 \pm 0,002$ und variierten damit deutlich weniger als das Homopolymer ZPK340. Drei Filme wurden aus Cyclopentanon-Lösungen hergestellt und waren mit einem signifikant niedrigeren Brechungsindex von $1,559 \pm 0,001$ weniger dicht gepackt. Die Vorzugsorientierung war hier mit $\Delta n_{zx} = 0,003 \pm 0,002$ deutlich geringer, jedoch wurde ebenfalls eine etwas stärkere Population der z-Richtung gefunden.

Tab. 3.8. Dreidimensionale Struktur einer Schicht von Copolymer C2/10. Hergestellt aus THF-Lösung (20 mg/ml), nach Antrocknen ausgeschleudert. Bestrahlt wurde mit 488 nm, 56 mW/cm² für 14 h. Getempert wurde bei 90 °C (27 K über T_g) für 4 h.

Behandlung	n_x	n_y	n_z	$d / \mu\text{m}$	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,579	1,580	1,581	2,7	0,002	0,001	1,580	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,570	1,586	1,595	2,6	0,025	0,016	1,584	~oblat
Getempert	1,548	1,556	1,645	2,6	0,097	0,008	1,583	homöotr.

Eine der Schichten aus THF wurde zur Photoorientierung polarisiert bestrahlt. Hiernach zeigte sich eine stärkere Orientierung aus der Ebene als nach den Werten des frischen Films erwartet worden wäre (Tab. 3.8). Das deutet bereits auf eine Selbstordnungstendenz während des Bestrahleins hin. Durch Tempern wurde der Film nahezu homöotrop.

Ein Film von C2/10, der nur 1 h (um herauszufinden ob die lange Bestrahlung für die homöotrope Ordnung verantwortlich war) mit 100 mW/cm^2 bestrahlt wurde, zeigte ebenfalls eine Orientierung mit starker z-Richtung nach dem Bestrahlen ($\Delta n_{zx} = 0,014 > \Delta n_{yx} = 0,008$). Durch Tempern wurde dieser Film ebenfalls homöotrop. Unbestrahlte Schichten der Dicke von $2,8 \text{ }\mu\text{m}$, $3,3 \text{ }\mu\text{m}$ und $3,7 \text{ }\mu\text{m}$ wurden beim Tempern ebenfalls homöotrop. In einer Schicht ($3,3 \text{ }\mu\text{m}$), die vor dem Bestrahlen zwei Tage vorgetempert worden war, liess sich durch einstündige Bestrahlung bei 100 mW/cm^2 keine detektierbare Doppelbrechung mehr induzieren. Die Intensitätsminima waren verglichen mit dem Ausgangszustand etwas breiter. Dies könnte auf Streuung durch Aggregation hindeuten. Im Vergleich mit den Experimenten mit ZPK340 ist zu sagen, dass die Temperzeiten mit mindestens 2 h bei C2/10 deutlich höher waren, und dass dies möglicherweise ein weiterer Grund für die Einstellung der stabileren homöotropen Ordnung war. Die Tendenz zum Aufrichten während dem Bestrahlen war außerdem beim Homopolymer nicht vorhanden, die z-Richtung bei frischen Filmen allerdings stärker populiert.

Eine zweite Möglichkeit, die Transparenz im Sichtbaren zu erhöhen, besteht in der Änderung der Substitution in der 4'-Position der Azobenzeneinheit. (Azo-CN \rightarrow Azo-H). So absorbiert ein 4-Alkoxy-azobenzol im Gegensatz zum 4-Alkoxy-4-cyano-azobenzol bei kürzeren Wellenlängen. Das flüssig-kristalline (s_A) Copolymer Ru864/1 zeigt daher in Schichten ein Absorptionsmaximum des $\pi\pi^*$ -Überganges des Azobenzols von 345 nm gegenüber 370 nm bei C2/10. Es enthält die gleiche nicht-photochrome Seitengruppe wie C2/10, diese aber nur zu einem Gehalt von 70 %. Allerdings wurde auch der Spacer für die photochrome Gruppe auf zwei CH_2 -Gruppen verkürzt (vgl. Abschnitt 2.1.2.1).

Von Copolymer Ru864/1 wurden 6 Schichten zwischen 870 nm und $4,1 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke aus THF Lösungen mit $c = 20 \text{ mg/ml}$ präpariert. Diese zeigten einen gemittelten Brechungsindex von $1,588 \pm 0,003$. Die Vorzugsorientierungen lagen in diesem Falle in der Schichtebene, die entsprechende Doppelbrechung war mit $\Delta n_{zx} = -0,001 \pm 0,001$ denkbar gering. Zwei Schichten ($4,6 \text{ }\mu\text{m}$ und $5,0 \text{ }\mu\text{m}$ dick), die auf einer Unterlage von geriebenem Polyimid zur

Unterstützung einer planaren homogenen Orientierung präpariert wurden, hatten gemittelte Brechungsindices von 1,581 und 1,580 und waren im Rahmen der Messgenauigkeit völlig isotrop. Eine weitere Schicht von 2,2 μm Dicke wurde aus einer hoch konzentrierten Lösung ($c = 125 \text{ mg/ml}$) durch Schleudern (bei 1500 U/min) ohne vorheriges Antrocknenlassen präpariert. Diese Schicht hatte einen deutlich höheren Brechungsindex von 1,594, und war somit dichter. Sie hatte mit $\Delta n_{zx} = -0,003$ allerdings nur eine geringfügig erhöhte Vorzugsorientierung in der Schichtebene.

Während die Schichten zur Photoorientierung bestrahlt wurden, ergab sich eine geringe Präferenz der Moleküle, sich parallel zu der Glas- oder Polyimidoberfläche auszurichten. Beim Tempern nach dem Bestrahlen war sowohl bei einem Film, der auf geriebenem Polyimid hergestellt wurde, als auch bei einer direkt auf das Glassubstrat aufgetragenen Schicht eine deutliche Bevorzugung der z-Richtung festzustellen. Allerdings war die out-of-plane Orientierung (Δn_{zx}) bei den Polyimidschichtsystemen um einen Faktor drei höher. Dies könnte daran liegen, dass die Wechselwirkung mit der Polyimidoberfläche zuerst eine Ausrichtung des Polymers erleichtert, obwohl sich die Seitengruppen danach aufrichten. Allerdings waren die Temperdauern mit 17 Tagen (Schicht mit Polyimid) und 23 Stunden (Schicht ohne Polyimid) sehr unterschiedlich. In Tab. 3.9 sind die Daten für eine Schicht, die auf Polyimid aufgebracht wurde, zusammengefasst. Hier wurde im Gegensatz zu der Schicht, die direkt auf Glas aufgebracht worden war, noch eine leichte Verstärkung der Doppelbrechung in der Ebene der Schicht durch das Tempern festgestellt.

Tab. 3.9. Dreidimensionale Struktur einer Schicht von Copolymer Ru864/1 auf geriebenem Polyimid. Hergestellt aus THF-Lösung ($c = 20 \text{ mg/ml}$), nach Antrocknen ausgeschleudert. Bestrahlt wurde mit 488 nm, 50 mW/cm² für 9 h. Getempert wurde bei 85 °C (11 K über T_g) für 17 d. Der Stern bedeutet, dass dieser Wert aus einer Ehringhaus-Messung bestimmt wurde.

	n_x	n_y	n_z	$d / \mu\text{m}$	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,580	1,580	1,580	4,6	0,000	0,000	1,580	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,568	1,603	1,598	4,4	0,030	0,035	1,590	~oblat
Getempert	1,540	1,588*	1,679	(2,7)	0,139	0,048*	1,602	~homöotr.

Die Auswertung des Gradienten war nur für die bestrahlte, direkt auf Glas aufgebrachte Schicht möglich. Es wurde ein deutlicher linearer Abfall des Brechungsindex in z-Richtung von einem Wert von 1,626 an der Luftoberfläche auf einen Wert von 1,564 an der Substratseite erhalten. Eine nachfolgende UV-Bestrahlung (1h 40 min, 30 mW/cm², 365 nm) dieser Schicht verringerte die homöotrope Doppelbrechung Δn_{zx} von 0,031 auf 0,014.

Eine unbestrahlte Schicht, die auf geriebenes Polyimid aufgebracht und danach getempert wurde, ergab ebenfalls einen, allerdings deutlich ausgeprägteren Gradienten des Brechungsindex n_z (Abb. 3.12). Die Doppelbrechung in der Ebene war mit $\Delta n_{yx} = 0,005$ sehr gering. Eine Aufrichtung nach 23 h Tempern war auch bei unbestrahlten Schichten von 1,7 μm und 3,1 μm Dicke, die direkt auf Glas aufgebracht wurden, festzustellen. Der Unterschied zwischen dem Brechungsindex für Licht, das senkrecht zur Schichtebene polarisiert war, und dem für in der Schichtebene polarisiertes Licht war allerdings mit $\Delta n_{zx} = 0,034$ bzw. $\Delta n_{zx} = 0,028$ wieder um etwa einen Faktor drei geringer als bei den 17 Tage lang getemperten Schichten auf Polyimid.

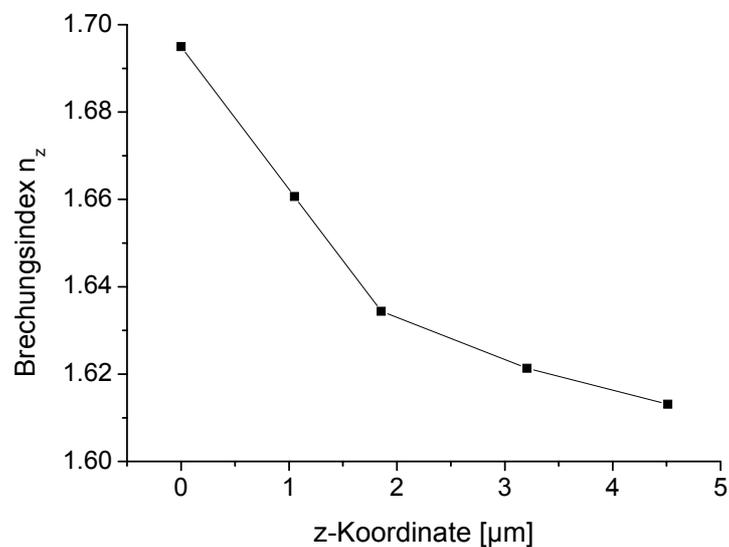


Abb. 3.12. Brechungsindex in z-Richtung einer unbestrahlten Ru864/1-Schicht auf Polyimid. Getempert wurde bei 85 °C für 17 d.

Die bis hierhin beschriebenen Untersuchungen könnten den Schluss nahe legen, dass die verwendete Benzanilid-Seitengruppe für eine Tendenz zur Aufrichtung der Polymere

sorgt. Ein Copolymer mit einer anderen nicht-photochromen Seitengruppe, der sogenannten HEMA-(2-Hydroxyethyl-methacrylat)-Gruppe, welche stark mit der Glasoberfläche wechselwirken sollte und ausserdem die Möglichkeit bietet, das Polymer (mit Hilfe von Formaldehyd) zu vernetzen, ist MEI95/10. Die Azobenzeneinheit ist hier mit einer Butoxy-Gruppe in 4'-Stellung substituiert, was das Spektrum zu einer Wellenlänge des Maximums von 360 nm langwellig verschiebt.

Es wurden 6 Schichten von MEI95/10 aus einer Chloroform-Lösung ($c = 20 \text{ mg/ml}$) hergestellt, eine aus Cyclopentanon-Lösung ($c = 200 \text{ mg/ml}$) und eine aus THF-Lösung ($c = 200 \text{ mg/ml}$). Die Filme, die durch Warten und späteres Schleudern aus der verdünnten Lösung hergestellt wurden, hatten Dicken von 730 nm bis $3,7 \text{ }\mu\text{m}$ und Brechungsindices von $1,573 \pm 0,007$. Diese Filme waren mit einer Ausnahme tatsächlich alle bevorzugt in der Schichtebene orientiert und wiesen eine Doppelbrechung Δn_{zx} von $-0,010 \pm 0,006$ auf. Der aus der hochkonzentrierten Cyclopentanonlösung ohne Warten präparierte Film ($1,7 \text{ }\mu\text{m}$) hatte einen ähnlichen Brechungsindex von 1,567 und eine ebenfalls bevorzugt planare Doppelbrechung von $\Delta n_{zx} = -0,008$. Der aus der THF-Lösung ohne Antrocknenlassen erzeugte Film ($8,2 \text{ }\mu\text{m}$) hatte einen Brechungsindex von 1,563 und eine geringere planare Vorzugsorientierung von $\Delta n_{zx} = -0,003$.

Beim Tempern einer unbestrahlten $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ Schicht aus dem HEMA-Copolymer MEI95/10 bei $73 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhte sich die planare Vorzugsorientierung leicht von 0,015 auf 0,020.

Die Photoorientierung durch Bestrahlung der Filme mit polarisiertem Licht der Wellenlänge 488 nm erzeugte Strukturen, bei denen die y-Richtung deutlich stärker populiert war als die z-Richtung. Dies zeigt folgendes Beispiel. Ein $2,9 \text{ }\mu\text{m}$ dicker Film wies vor dem Bestrahlen nur eine Vorzugsorientierung von $\Delta n_{zx} = -0,007$ auf und hatte nach dem Bestrahlen für 20 s mit 260 mW/cm^2 eine Doppelbrechung in der Ebene des Films von $\Delta n_{yx} = 0,021$. Es wurde ein Unterschied zwischen den beiden weniger stark populierten Richtungen Δn_{zx} von nur 0,002 gemessen. Das Tempern dieses im Mittel in der Schichtebene prolaten Films für 50 min bei 73°C führte dennoch zu einem Rückgang der Doppelbrechung in der Ebene. Es ist denkbar, dass dies auf Grund von Gradienten wegen der kurzen Bestrahlungszeit der Fall war.

Ein Beispiel für eine Schicht, die länger bestrahlt wurde, ist in Tab 3.10 gezeigt. Hier ergab das Tempern bei $73 \text{ }^\circ\text{C}$ eine leichte Verstärkung der nach dem Bestrahlen induzierten biaxialen Ordnung.

Tab. 3.10. Dreidimensionale Struktur einer Schicht von Mei95/10. Hergestellt aus einer CHCl_3 -Lösung ($c = 20 \text{ mg/ml}$), nach Antrocknen ausgeschleudert. Bestrahlt wurde mit 488 nm , 88 mW/cm^2 für 12 h . Getempert wurde bei $73 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 d .

Behandlung	n_x	n_y	n_z	$d / \mu\text{m}$	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,575	1,576	1,564	3,7	-0,011	0,001	1,572	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,534	1,603	1,587	3,8	0,053	0,069	1,575	~oblat
Getempert	1,527	1,603	1,581	3,3	0,054	0,076	1,570	~oblat

Wenn bestrahlte Schichten von $1,2 \mu\text{m}$ und $1,7 \mu\text{m}$ bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ oder darüber getempert wurden, ergaben sich Ordnungen, bei denen die z -Richtung am stärksten populiert war. Dies war unabhängig von der Ausgangsordnung der frisch präparierten Filme. Die Doppelbrechungen in der Ebene wurden nur geringfügig verstärkt. Ein dünnerer Film aus MEI95/10 von 730 nm Schichtdicke ergab nach Bestrahlen und Tempern bei 83°C eine Ordnung, bei der die y -Richtung überwog, und die damit zwischen einer oblaten und einer prolateren Ordnung in der Ebene des Films lag. Die Bestrahlungsbedingungen waren in diesem Falle 25 s bei 260 mW/cm^2 , ähnlich denen bei dem oben erwähnten $2,9 \mu\text{m}$ dicken Film. Der entscheidende Unterschied war die geringere Dicke der Schicht. Dies führte zu einem schwächeren Abfall des Bestrahlungslichts in fortschreitender z -Richtung (von der dem Licht zugewandten Seite weg) auf Grund der Absorption der Schicht.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Ausgangsordnung der Filme gering und hauptsächlich von der Struktur der Polymere abhängig war. Die Ordnung durch Bestrahlen mit polarisiertem Licht ist nahezu oblat, und es gibt je nach Polymerstruktur und Ausgangsordnung Abweichungen von dieser oblaten Ordnung. Das Tempern für kurze Zeiten oder bei tiefen Temperaturen führt zu lokaler Verstärkung der photoinduzierten Ordnungen. Längeres Tempern bei erhöhten Temperaturen führte bei dickeren Filmen zu homöotroper Ordnung und bei dünneren Filmen zu prolater Ordnung, bei der die lange Achse in der Schichtebene liegt.

Eine Ausnahme stellt der smektische Polyester P8A11 dar, welcher einen Spacer von 11 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette hat. Es ist bekannt, dass dieses Polymer eine hohe Neigung zur Aggregation und Mikrophasenseparation hat [I. Zebger *et al.*, 2003]. Nach polarisierter Bestrahlung einer $1,2 \mu\text{m}$ dicken Schicht mit einer Leistungsdichte von 35 mW/cm^2 für 5 min ergab sich eine Ordnung, in der sogar die Richtung senkrecht zur

Filmebene am wenigsten populiert war. Ein Verstärken der induzierten Ordnung erfolgt bei diesem Polymer bereits während dem Bestrahlen, da die Glastemperatur nahe der Raumtemperatur liegt. Die Doppelbrechung in der Ebene war $\Delta n_{yx} = 0,063$ und die Differenz zwischen den Brechungsindices in z- und x-Richtung $\Delta n_{zx} = -0,028$. (Es war auf Grund des Festhaftens dieses Polymers an dem Messprisma nicht möglich, in zwei Orientierungen zu messen. Daher wurden nur n_x und n_z gemessen, n_y wurde dann aus diesen Werten und dem gemittelten Brechungsindex von 1,589 berechnet; vgl. Abschnitt 3.4.2.2) Offensichtlich ist die Wechselwirkung der Azobenzenseitenketten mit der Glasoberfläche wegen des längeren Hauptkettenspacer stärker.

3.4.2.2. Azobenzopolymere mit Photoorientierung mit rotem Licht

Die Photorientierung mit rotem Licht nach einer UV-Bestrahlung, die in Abschnitt 3.1.2.1 bereits erwähnt wurde, führt zu einer Ordnung bei der die lange Achse des Brechungsindexellipsoids in der Schichtebene parallel zum elektrischen Feldstärkevektor ausgerichtet ist [C. Kempe *et al.*, 2003], [I. Zebger *et al.*, 2003]. Daher wurde erfolgreich versucht, diese Ordnung in den dickeren Schichten, die der Prismenkopplermessung zugänglich sind, ebenfalls durch Tempern zu verstärken.

Aus dem smektischen (s_F), azobenzehaltigen Copolymer Polyazo4 wurde eine relativ dünne Schicht (680 nm) hergestellt. Es ergab sich eine kaum messbare planare Vorzugsorientierung von $\Delta n_{zx} = -0,002$ und ein mittlerer Brechungsindex von 1,619. Die UV-Bestrahlung (365 nm, 11 mW/cm²) wurde für viermal drei Minuten im Wechsel von Polymeroberfläche und Substratoberfläche her durchgeführt. Dies soll dazu führen, dass das Polymer durchgehend belichtet wird. Die anschließende polarisierte HeNe-Bestrahlung (632,8 nm, 500 mW/cm²) ergab, wie erwartet, eine Vorzugsorientierung parallel zur Polarisationsrichtung (x-Richtung). Die z-Richtung war allerdings etwas bevorzugt gegenüber der y-Richtung. Die gesamten Ergebnisse sind in Tab. 3.11 aufgeführt.

Aus den Messwerten lässt sich ableiten, dass sich nach dem Tempern wieder ein Anteil der Moleküle gegenüber der Schichtebene aufgerichtet hat. Die Doppelbrechung in der Ebene wurde jedoch um einen Faktor 10 verstärkt und erreichte einen hohen Wert nahe -0,1.

Tab. 3.11. Dreidimensionale Struktur einer Schicht des Copolymers Polyazo4. Bestrahlt wurde wie im Text oben ausgeführt. Getempert wurde bei 100 °C (12 K über T_g).

Behandlung	n_x	n_y	n_z	$d / \mu\text{m}$	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,620		1,618		-0,002		1,619	isotrop
Bestrahlt	1,632	1,623	1,627		-0,005	-0,009	1,627	~prolat
Getempert	1,672	1,531	1,629	0,68	-0,043	-0,098	1,611	Biaxial

Eine 1,4 μm dicke Schicht des Polymer P8A11, das eine größere Tendenz hat sich parallel zur Glasoberfläche auszurichten, wurde ebenfalls auf das Verhalten bei Bestrahlung mit dieser Zwei-Schrittmethodem untersucht. Die Schicht war vor Bestrahlen trübe. Nach UV-Bestrahlung für wenige Sekunden (333.6 nm-363.8 nm, 20 W/cm²) und gleichzeitigem Erhitzen mit einem Fön verschwand die Streuung und das Polymer wurde für 1 h mit 200 mW/cm² mit polarisiertem rotem Licht bestrahlt. Die resultierende Doppelbrechung in der Ebene wurde mit dem Retarmet zu $\Delta n_{yx} = 0,077$ bestimmt. Die Brechungsindices $n_x = 1,588$ und $n_z = 1,514$ konnten mit dem Prismenkoppler gemessen werden. Daraus ergaben sich $n_y = 1,665$ und ein mittlerer Brechungsindex von 1,589. Die lange Bestrahlungszeit mit rotem Licht führte bei diesem Polymer nicht zu einer Umkehr der Orientierung durch eine nachfolgende konventionelle, senkrechte Photoorientierung durch das rote Licht, wie sie bei anderen Polymeren [C. Kempe *et al.*, 2003] beobachtet worden war. Stattdessen führte die Selbstorganisation bereits nach kurzen Bestrahlungszeiten zur der großen Orientierung parallel zum elektrischen Feldstärkevektor des roten Lichts, die dann auch bei längerer Bestrahlung auf Grund des Beharrungsvermögen der flüssig-kristallinen Ordnung stabil war.

3.4.2.3. Zimtsäurecopolymer

Im Gegensatz zu azobenzehaltigen Polymeren sind zimtsäurehaltige Polymere im Sichtbaren transparent. Die macht sie für die Anwendung in Displays interessant. Flüssig-kristalline Polymere mit Zimtsäureeinheiten orientieren sich ebenfalls (zumindest in dünnen Filmen [u. a. N. Kawatsuki *et al.*, 1998]) nach einer Bestrahlung mit polarisiertem UV-Licht und Tempem in der flüssig-kristallinen Phase parallel zur Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichts. Damit ist prinzipiell die Chance gegeben zu in der Schichtebene prolaten Brechungsindexellipsoiden zu gelangen. Daher wurden die dreidimensionalen Eigenschaften

von dickeren Filmen aus dem Zimtsäurecopolymer CINZ und ihre Änderung nach Bestrahlen und Tempern untersucht.

Es wurden wieder zwei Herstellungsmethoden verwendet. Eine erste Serie von 4 Schichten zwischen 1,2 μm und 3,5 μm Schichtdicke wurde aus einer THF-Lösung ($c = 40 \text{ mg/ml}$) von CINZ nach vorherigem Antrocknenlassen und anschliessendem Schleudern auf die Glassubstrate aufgebracht. Diese Schichten zeigten mittlere Brechungsindices zwischen 1,594 und 1,604, wobei der dünnste Film den höchsten Brechungsindex aufwies. Diese mittleren Brechungsindices schienen mit den Vorzugsorientierungen der Filme zu korrelieren. Dabei war der dichtere Film jeweils stärker in z-Richtung ausgerichtet. Die Doppelbrechungen Δn_{zx} variierten zwischen 0,001 und 0,041. Alle Filme dieser Serie zeigten in z-Richtung einen höheren Brechungsindex als in der Schichtebene.

Drei Filme wurden mit Licht der Wellenlänge 325 nm und der Leistungsdichte 10 mW/cm^2 polarisiert (x-Richtung) bestrahlt. Die erreichten Doppelbrechungen in der Ebene variierten dabei je nach Dicke des Films und Bestrahlungsdauer. Es ergaben sich Werte von $\Delta n_{yx} = -0,010$ für einen Film der Dicke 1,2 μm , der 3 min 45 s lang bestrahlt worden war, sowie Werte von -0,001 (2,8 μm ; 10 min 11 s) und -0,002 (3,5 μm ; 6 min). Der dünnste Film scheint eine gewisse Selbstorganisation während der Bestrahlung zu zeigen, während die anderen beiden Filme kaum Änderungen aufweisen. Ein Abbau durch den ablaufenden Photocycloadditionsprozess konnte aufgrund der mittleren Brechungsindices nach dem Bestrahlen von 1,607 gegenüber 1,604 vor dem Bestrahlen und 1,599 (gegenüber 1,599), sowie 1,595 (1,595) nicht nachgewiesen werden. Dies lag wohl am geringen Umsatz. Der jeweilige Brechungsindex in z-Richtung war mit Doppelbrechungen Δn_{zx} von 0,035 und 0,009, beziehungsweise 0,008 in allen drei Fällen grösser als die induzierte Doppelbrechung in der Ebene.

Beim Tempern des 1,2 μm dicken Films bei 100 °C für einen Tag ging die Doppelbrechung in der Ebene verloren und die Vorzugsorientierung war mit $\Delta n_{zx} = 0,150$ die Richtung senkrecht zur Schichtebene. Dies ist ein Hinweis darauf, dass erstens die Ausgangsorientierung des Films einen Einfluss auf die Orientierung nach dem Tempern hatte und zweitens die winkelselektive Bildung der Photocycloadditionsprodukte in diesem Falle nicht ausreichte, die Schichtorientierung zu bestimmen.

Zwei weitere Filme (770 nm und 1,7 μm Schichtdicke) wurden aus einer höher konzentrierten THF-Lösung ($c = 131 \text{ mg/ml}$) des gleichen Polymers CINZ hergestellt. Die

Herstellung des dünneren Films gelang mit Schleuderbedingungen von 1000 U/min (Beschleunigung 300 U/min/s; Dauer 30 s), die des dickeren mit zwei Stufen von 300 U/min (100 U/min/s; 30 s) und 2000 U/min (700 U/min/s; 30 s) Rotationsgeschwindigkeit. Die gemittelten Brechungsindices der Filme waren mit 1,602 und 1,601 fast gleich und ähnlich der ersten Serie. Der dünnere und zuerst schneller geschleuderte Film zeigte jedoch eine Vorzugsorientierung in der Ebene des Films mit $\Delta n_{zx} = -0,007$, während der zuerst langsam geschleuderte Film ähnlich wie die Filme, die mit Antrocknenlassen hergestellt worden waren, eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Ebene des Films mit $\Delta n_{zx} = 0,009$ aufwies. Dies kann als Hinweis auf eine Präparationsabhängigkeit der Ausgangsorientierung bei diesem Polymer gewertet werden.

Die Bestrahlung mit polarisiertem Licht der Wellenlänge 365 nm und einer Leistungsdichte von 14 mW/cm² führte zu Doppelbrechungen in der Ebene der Filme von $\Delta n_{yx} = -0,006$ (dünnerer Film, 23 min Bestrahlungsdauer) und $\Delta n_{yx} = 0,002$ (dickerer Film, 30 min Bestrahlungsdauer). Die gemittelten Brechungsindices waren wie bei der ersten Serie (mit Warten) mit 1,607 und 1,603 etwas erhöht gegenüber dem Ausgangszustand. Wie bei der ersten Serie scheint die Selbstorganisation während der (kürzeren) Bestrahlung im dünneren Film stärker zu sein. Hierbei ist zu bemerken, dass anders als bei einer Wellenlänge von 325 nm bei dieser Serie bei 365 nm nicht mit einer Filterwirkung durch die Absorption der Probe zu rechnen ist. Deshalb wird das Bestrahlungslicht innerhalb des Films nicht abgeschwächt.

Beim Tempern der beiden Filme für 3½ Tage bei 100 °C ergab sich für den dünneren Film eine fast prolata Ordnung in der Ebene. Hierbei war die Doppelbrechung in der Ebene mit $\Delta n_{yx} = -0,157$ vergleichbar mit der homöotropen Ordnung des getemperten Films der ersten Serie. Die Werte sind in Tabelle 3.12 zusammengestellt.

Tab. 3.12. Dreidimensionale Struktur einer Schicht aus Zimtsäurecopolymer CINZ. Hergestellt, bestrahlt und behandelt wie im Text oben ausgeführt.

Behandlung	n_x	n_y	n_z	d / μm	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,604		1,597		-0,007		1,602	isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,610	1,604	1,607		-0,003	-0,006	1,607	Biaxial
Getempert	1,702	1,545	1,559	0,77	-0,143	-0,157	1,611	~prolat

Das Tempern des dickeren Filmes führte zu Brechungsindices in der Schichtebene $n_x = 1,628$ und $n_y = 1,553$ sowie einem Brechungsindex senkrecht zur Schichtebene $n_z = 1,646$.

Die Reflektivitätskurve für TE-Polarisation (Abb. 3.13) senkrecht zur Polarisationsrichtung des Bestrahlungslichtes macht allerdings deutlich, dass ein Gradient in diesem Film besteht. Der Abstand zwischen den beiden Intensitätsminima bei höheren Einfallswinkeln ist deutlich größer als zwischen den Intensitätsminima bei kleineren Einfallswinkeln.

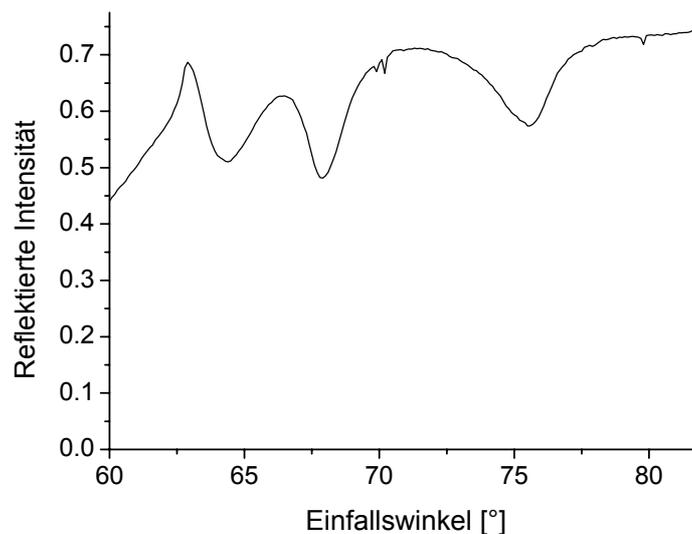


Abb. 3.13. Prismenkopplerexperiment (TE-Polarisation, s. Text) eines $1,7 \mu\text{m}$ dicken Filmes des Copolymers CINZ. Herstellungs-, Bestrahlungs- und Temperbedingungen siehe Text.

Bei Betrachtung der Tiefen der Intensitätsminima für TM-Polarisation und TE-Polarisation zeigt sich, dass es sich um einen Gradienten handelt, bei dem n_z von der Luftoberfläche her steigt, während die Orientierung parallel zur Bestrahlungsrichtung n_x an der Luftoberfläche am stärksten ist. Das Intensitätsminimum beim höheren Einfallswinkel für TM-Polarisation ist deutlich schwächer ausgeprägt als das bei kleinerem Einfallswinkel, während die Intensitätsminima für TE-Polarisation alle ähnlich tief sind.

Bei dem Polymer CINZ führt die Wechselwirkung mit der Glasoberfläche stärker zu einer homöotropen Aufrichtung, und es ist nicht die Luftgrenzfläche dafür verantwortlich. Das Zimtsäure-Copolymer CINZ verhält sich somit anders als das in Abschnitt 3.4.2.1 beschriebene Copolymer Ru864/1. Durch geeignete Wahl der Schleuderbedingungen kann allerdings dieser Tendenz entgegengewirkt werden. So gelang die Ausbildung einer nahezu in

der Schichtebene prolaten Ordnung durch Bestrahlen mit polarisiertem UV-Licht und nachfolgendem Tempern bei einem (dünneren) Film, der bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellt wurde.

3.4.2.4. Charakterisierung von Proben mit Verkippungsgradienten (reaktives Mesogen)

Im folgenden werden Schichten untersucht, bei denen eine Verkippung des Brechungsindexellipsoids gegenüber der Schichtebene existiert und bei denen sich der Verkippungswinkel entlang der Schichtnormalen ändert. Diese Schichten können mit Hilfe von vernetzbaren niedermolekularen Flüssigkristallen, sogenannten reaktiven Mesogenen, realisiert werden, denen oberflächenaktive Komponenten zugegeben wurden. Diese Flüssigkristalle werden auf eine geriebene Polyimidschicht aufgebracht und dann nach Erhitzen in die flüssigkristalline Phase mit Hilfe eines Photoinitiators durch Bestrahlen mit UV-Licht vernetzt. Für solche Schichten kann man mit Hilfe des Prismenkopplers den Verlauf des Verkippungsgradienten bestimmen, sofern die Schichten dick genug sind und die Verkippung groß genug ist.

Wie in Abschnitt 3.4.1.2. beschrieben, erhält man aus den beiden Messungen, bei denen die Verkippungsachse parallel zur Einfallsebene liegt, die Brechungsindices senkrecht zur Verkippungsachse jeweils aus der Auswertung je einer Sorte der Intensitätsminima. Die Messung mit s-Licht, bei der die Verkippungsachse senkrecht zur Einfallsebene liegt, gibt den dritten Brechungsindex entlang der Verkippungsachse. Die Messung mit p-Licht für diese Orientierung der Probe ergibt schließlich den Verkippungswinkel.

Eine Probe, deren Herstellung in Kapitel 2.2.18. beschrieben wird (8 min Tempern), wurde mit Hilfe des Prismenkopplers vermessen. Die Reibrichtung des Polyimids wurde dabei senkrecht und parallel zur Einfallsebene ausgerichtet, und die Messungen jeweils mit s- und p-Licht ergaben folgendes Bild. Die beiden Messungen, bei denen die Reibrichtung senkrecht zur Einfallsebene lag, ergaben je zwei Sorten von unterschiedlich tiefen Minima, wobei die Winkel der tieferen bei p-Licht, denen der wenig tieferen bei s-Licht entsprachen. Somit wurde eine Kopplung von TE- und TM-Schwingungsmoden nachgewiesen. Für den kleineren der beiden Brechungsindices ergab sich ein Wert von 1,531, für den größeren 1,688, wobei für den größeren kein Gradient festgestellt werden konnte. Die Messungen mit Einfallsebene parallel zur Reibrichtung ergaben keine Kopplung. Die Messung mit s-Licht

ergab wieder einen Wert von 1,531 und die Messung mit p-Licht ergab einen Gradienten, der weiter unten ausgewertet wird. Somit ist festzustellen, dass die Verkippsachse (y-Achse) senkrecht zur Reibrichtung lag, und dass es sich um eine uniaxiale Probe mit Verkippsgradienten handelte.

Für die Auswertung des Verkippsgradienten wurde die WKB-Methode (Abschnitt 3.4.1) verwendet. Diese ergab scheinbare Brechungsindices $n'(z)$, die wie folgt mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen unter Heranziehung der aus den Messungen bekannten Brechungsindices $n_{z'}=1,688$ für die lange Achse (z' -Achse) und $n_{x'}=1,531$ für die kurze Achse (x' -Achse) des Brechungsindexellipsoids in Verkippswinkel umgerechnet wurden.

Aus den ermittelten Brechungsindices n' , dem Prismenindex n_p und dem internen Prismenwinkel θ_{int} kann man mit Hilfe des Brechungsgesetzes (3.39) die Brechungswinkel θ berechnen. Diese Brechungswinkel θ bestimmen näherungsweise den Winkel zwischen Wellennormalenrichtung \vec{s} und Schichtnormale z .

$$\theta = \arcsin \frac{n_p \sin \theta_{\text{int}}}{n'} \quad (3.39)$$

Die Komponenten der Wellennormalenrichtung entlang der Hauptachsen des Brechungsindexellipsoids in Abhängigkeit vom Verkippswinkel φ lauten:

$$s_{x'} = \sin(\varphi - \theta), s_{y'} = 0, s_{z'} = \cos(\varphi - \theta) \quad (3.40)$$

Aus diesen Beziehungen und den Fresnel-Gleichungen (3.41), welche die Wellennormalenrichtung mit dem scheinbaren Brechungsindex n' und den Brechungsindices in Richtung der Hauptachsen des Brechungsindexellipsoids verknüpfen, kann man dann Gleichung (3.42) ableiten. Daraus kann der Verkippswinkel bestimmt werden.

$$\frac{s_{x'}^2}{\frac{1}{n_{x'}^2} - \frac{1}{n'^2}} + \frac{s_{y'}^2}{\frac{1}{n_{y'}^2} - \frac{1}{n'^2}} + \frac{s_{z'}^2}{\frac{1}{n_{z'}^2} - \frac{1}{n'^2}} = 0 \quad (3.41)$$

$$\Rightarrow \sin^2(\varphi - \theta) = \frac{\frac{1}{n_{x'}^2} - \frac{1}{n'^2}}{\frac{1}{n_{x'}^2} - \frac{1}{n_{z'}^2}} \quad (3.42)$$

Im vorliegenden Falle resultierte die in Abb. 3.14 dargestellte, fast völlig lineare Abhängigkeit des Verkippswinkels von der z-Koordinate. Zu bemerken ist, dass der

mittlere Verkippungswinkel mit 22.4° etwas von dem mit Transmissionselektroskopie ermittelten Verkippungswinkel von 21° abweicht. Außerdem wird die Schichtdicke mit $5,2 \mu\text{m}$ um 800 nm überschätzt. Bei der Auswertung mit der WKB-Methode von Daten, die durch Simulation mit Hilfe der Berreman-Methode gewonnen wurden, traten für vergleichbare Schichtparameter Abweichungen des mittleren Verkippungswinkels von $1,8^\circ$ und der Schichtdicke von 440 nm auf. Die Form des Verlaufs wurde allerdings richtig wiedergegeben. Damit ist gezeigt, dass bei der untersuchten Schicht tatsächlich ein linearer Verlauf des Verkippungswinkels in z-Richtung existiert.

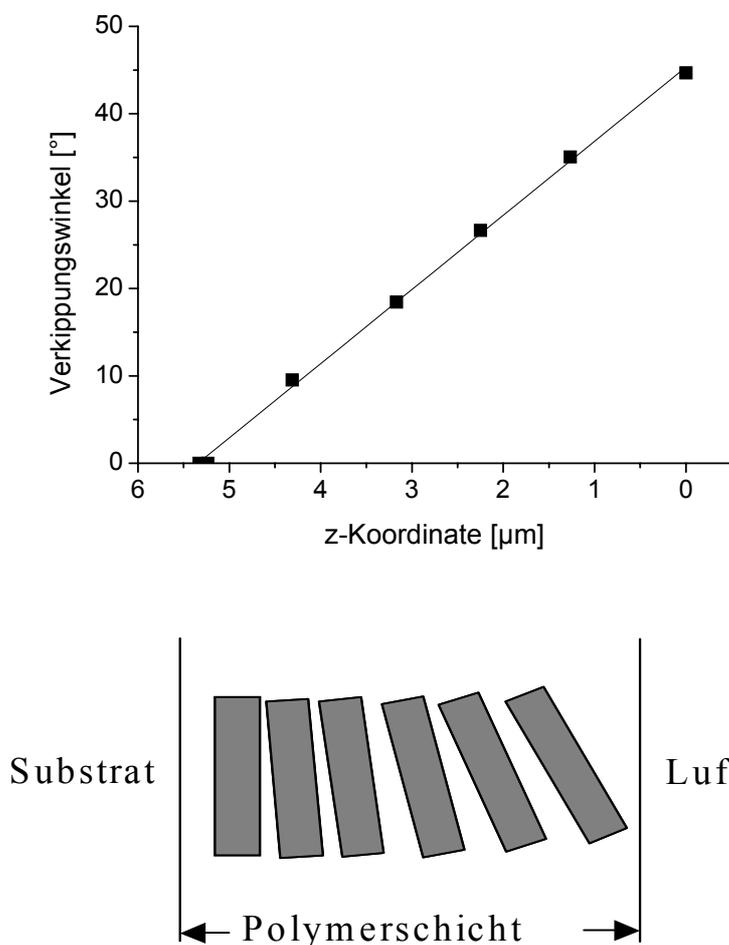


Abb. 3.14. Lineare Abhängigkeit des Verkippungswinkels von der z-Koordinate ($z = 0$ ist die Polymer/Luftgrenzfläche) bei einer reaktiven Mesogenschicht. (Herstellung s. Abschnitt 2.2.18). Unten ist eine schematische Skizze zur Illustration der geometrischen Verhältnisse angebracht.

3.5. Konventionelle Ellipsometrie dünner biaxialer Filme

3.5.1. Theorie und Stand der Forschung

Schichten, deren geringe Schichtdicke die Charakterisierung mit dem Prismenkoppler nicht erlaubt, können mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht werden. Man arbeitet dabei entweder in Reflexion oder in Transmission. Gemessen werden die Parameter Ψ und Δ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Dabei bedeutet der Tangens von Ψ den Quotienten $|\rho|$ der Absolutwerte der Reflexions-(bzw. Transmissions-)koeffizienten für p- und s-Licht R_s und R_p . Δ ist der Phasenunterschied zwischen reflektiertem (bzw. transmittiertem) p- und s-Licht, der durch die Probe verursacht wurde. In komplexer Notation [R. M. A. Azzam und N. M. Bashara, 1987] gilt also Gleichung 3.44.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.44)$$

Die nötigen Gleichungen für ρ für eine biaxiale Schicht (n_x, n_y, n_z ; y ist senkrecht zur Einfallsebene, z senkrecht zur Schichtebene) ohne Verkippung auf einem isotropen Substrat (n_2) in einem isotropen Umgebungsmedium (n_0) unter Berücksichtigung der Vielfachreflexion in der Schicht findet man für Reflexion u. a. in [M. Schubert, 1996]. Aus den in Gleichung (3.45)-(3.46) angegebenen Reflexionskoeffizienten für Reflexion zwischen Umgebungsmedium und Schicht r_{01} ergeben sich die Reflexionskoeffizienten r_{02} zwischen Schicht und Substrat durch Ersetzen von n_0 und φ_0 durch n_2 und $\varphi_2 = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_2} \sin \varphi_0\right)$ und anschließenden Vorzeichenwechsel.

$$r_{01p} = \frac{n_x n_z \cos \varphi_0 - n_0 \sqrt{n_z^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}}{n_x n_z \cos \varphi_0 + n_0 \sqrt{n_z^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \quad (3.45)$$

$$r_{01s} = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - \sqrt{n_y^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}}{n_0 \cos \varphi_0 + \sqrt{n_y^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \quad (3.46)$$

Mit der Schichtdicke d und der Wellenlänge λ ergeben sich die Phasendicken β_p und β_s

$$\beta_p = 2\pi \frac{d}{\lambda} \frac{n_x}{n_z} \sqrt{n_z^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}, \quad \beta_s = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{n_y^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \quad (3.47)$$

Daraus kann man schließlich unter Berücksichtigung der Vielfachreflexion in der Schicht mit Hilfe einer Reihenentwicklung die Reflexionskoeffizienten berechnen.

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta_p}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta_p}} \quad (3.48)$$

Für s-Polarisation gilt eine entsprechende Gleichung. Der Imaginärteil ist in dieser Gleichung positiv zu nehmen, die Dicke ebenfalls.

Für Transmission lassen sich die Gleichungen für die Transmissionskoeffizienten an den beiden Grenzflächen mit Hilfe von [H. Schopper, 1952] finden.

$$t_{01p} = \frac{n_0}{n_x} (1 + r_{01p}), \quad t_{01s} = 1 + r_{01s} \quad (3.49)$$

$$t_{12p} = \frac{n_x}{n_2} (1 + r_{12p}), \quad t_{12s} = 1 + r_{12s} \quad (3.50)$$

Daraus ergeben sich schließlich die Transmissionskoeffizienten durch die Schicht T_p und T_s .

$$T_p = \frac{t_{01p} t_{12p} e^{i\beta_p}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta_p}} \quad (3.51)$$

Für s-Polarisation gilt eine entsprechende Gleichung. Eine inkohärente Reflexion an der von der Polymerschicht abgewandten Substratseite wurde für die Transmissionsmessung zusätzlich berücksichtigt. Dies erfolgte durch Multiplikation der Transmissionskoeffizienten mit denen für die Grenzfläche zwischen Substrat und Umgebungsmedium.

Die Reflexionsmessungen können analog zu den im Abschnitt 3.4.1.2. beschriebenen Prismenkopplermessungen für zwei Orientierungen einer transparenten biaxialen Probe in der Ebene durchgeführt werden. Im Prinzip könnten damit durch nichtlineare Anpassung der ellipsometrischen Messwerte in Abhängigkeit vom Messwinkel an die theoretischen Gleichungen die drei Brechungsindices und die Dicke der Schicht gefunden werden. Der Brechungsindex des Substrates muss dazu als bekannt vorausgesetzt werden.

Bereits aus der Literatur [E. G. Bortchagovsky, 1997] ist jedoch bekannt, dass man dabei auf Schwierigkeiten mit der Messgenauigkeit stößt. So findet man für p bei sehr dünnen uniaxialen Schichten mit Brechungsindices $n_x = n_y \neq n_z$ (z ist die Schichtnormale) näherungsweise dieselben Gleichungen wie für isotrope Schichten mit einem effektiven Brechungsindex, der nicht von Schichtdicke und Einfallswinkel abhängt.

Simulationen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, ergaben, dass der Levenberg-Marquardt-Algorithmus für uniaxiale dünne Schichten nach 40 Iterationen nicht konvergierte. Bei realen Daten ist also zu erwarten, dass auf Grund der Messungenauigkeit falsche Werte resultieren. Die Anpassung an simulierte Daten von biaxialen dünnen Schichten gelang unabhängig von den Ausgangswerten. Allerdings war zu erkennen, dass die Messungenauigkeit Probleme bereiten könnte.

In einer anderen Arbeit [O. Yaroshchuk *et al.*, 2001] findet man eine Untersuchung zur Entwicklung der dreidimensionalen Struktur einer Azobenzene-Polymerschicht bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht. Dabei wurden Daten aus der Transmissions-Ellipsometrie und Daten, die mit UV/Vis-Spektroskopie bei veränderlichem Einfallswinkel erhalten wurden, ausgewertet. Für die Differenz zwischen Brechungsindex in der Ebene und senkrecht dazu wurde eine Stelle nach dem Komma angegeben. Es wurde eine Ordnung nach Bestrahlung gefunden, die in der Schichtebene prolat war. Die Struktur des dort untersuchten Polymers wies, wie das in meiner Arbeit untersuchte Polymer P8A11, einen relativ langen Hauptkettenspacer mit acht Methylengruppen auf.

Eine Kombination von Reflexions- und Transmissionsellipsometrie findet man in [C. M. Ramsdale und N. C. Greenham, 2002]. Damit wurden Schichten von konjugierten elektrolumineszenten Polymeren untersucht und die Brechungsindices auf zwei Stellen nach dem Komma angegeben. Das Ergebnis wurde dabei erfolgreich auf Kramers-Kronig-Konsistenz untersucht. In beiden Arbeiten wurden bei geschleuderten Filmen deutlich höhere Brechungsindices in der Ebene der Polymerschichten als senkrecht dazu gefunden.

Eine weitere in der Literatur beschriebene Methode ist schließlich die verkippte UV/Vis-Spektroskopie unter Immersion [T. Srihirin *et al.*, 2002]. Damit wurden ebenfalls die Änderungen der dreidimensionalen Struktur von flüssig-kristallinen Azobenzene-Polymerschichten nach Bestrahlung mit polarisiertem Licht untersucht. Diese Autoren nahmen einen isotropen Brechungsindex im Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande zur Auswertung ihrer Messungen an. Die Ergebnisse wurden auf zwei geltende Ziffern angegeben. Nach dem Bestrahlen fanden sie näherungsweise in der Ebene prolate Ordnungen. Die Struktur des untersuchten Polymers wies in ortho-Stellung zur Azo-Gruppe Substituenten an den Phenylringen auf.

Quantitative Untersuchungen des Einflusses eines Temperschritts auf die dreidimensionale photoinduzierte Ordnung in photochromen Polymerschichten wurden nicht

in der Literatur gefunden. [M. Han und K. Ichimura, 2000] fanden durch konoskopische Untersuchung qualitativ eine homöotrope Aufrichtung bei einem bestrahlten azobenzehaltigen Film. Dieselben Autoren [M. Han und K. Ichimura, 2001a] beschreiben auch qualitativ verkippte UV/Vis-Absorptionsmessungen für bestrahlte und getemperte Filme.

3.5.2. Reflexionsellipsometrie für dünne biaxiale Filme

Diese Experimente wurden mit dem Ellipsometer M-220 (JASCO) unter Verwendung eines He/Ne-Lasers durchgeführt. Zur Anpassung der experimentellen Δ -Werte wurde dabei mit Hilfe der Formel $\Delta = \text{sign}(\text{Re}(\rho)) \arctan \frac{\text{Im}(\rho)}{\text{Re}(\rho)} - 180^\circ$ vorgegangen. Dies war notwendig, da dieses Gerät nicht in zwei Konfigurationen misst. Die Schichten wurden in zwei zueinander senkrechten Orientierungen, wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, gemessen. Nach Anpassung der Messergebnisse an das biaxiale Modell ergab sich eine starke Korrelation der Parameter des Modells. Dies äusserte sich darin, dass sich die mittlere quadratische Abweichung von theoretischer und experimenteller Messkurve kaum änderte, wenn einer der Parameter (z. B. n_z) an verschiedenen Werten festgehalten wurde und die restlichen angepasst wurden. Die dreidimensionale Ordnung änderte sich allerdings. Damit war gezeigt, dass die Reflexionsellipsometrie keine geeignete Methode ist, um bei einer Wellenlänge und veränderlichen Einfallswinkeln die dreidimensionale Ordnung unabhängig von anderen zusätzlichen Messungen zu bestimmen.

Zur Auswertung der Messungen an Schichten des Polymers ZPK340 wurde daher der mittlere Brechungsindex von 1.6535 herangezogen, der sich aus einer Subpopulation von 11 dünneren Schichten bei der Prismenkopplermessung ergeben hatte (Abschnitt 3.4.2.1). Die Ergebnisse für vier dünne Schichten sind in Tab. 3.14 aufgeführt und mit den Absorptionswerten im Absorptionsmaximum verglichen.

Zwischen Absorption und Schichtdicke ergab sich eine recht gute Korrelation. Abweichungen sind bei den trüben Schichten möglicherweise auf die Bildung von Aggregaten oder flüssig-kristallinen Domänen zurückzuführen. Die Schichten sind alle vorzugsweise in der Ebene orientiert, was auf die zur Herstellung von dünnen Filmen höheren Schleudergeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Dies ist im Einklang mit den Prismenkopplermessungen zu dickeren Schichten des gleichen Polymers aus Abschnitt.

3.4.1.2. Die polarisierte Bestrahlung führte zu näherungsweise oblaten Ordnungen, wie es bei der konventionellen Photoorientierung zu erwarten ist. Allerdings ist die Vorzugsorientierung in der Schichtebene nach der langen Bestrahlung verschwunden, und stattdessen ist die z-Richtung wahrscheinlich auf Grund von Selbstorganisation während der Bestrahlung leicht bevorzugt.

Beispielhaft sind in Abb. 3.15 die ellipsometrische Messkurve und die durch nichtlineare Anpassung erhaltenen Daten für den bestrahlten, 64 nm dicken Film miteinander verglichen. Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen den beiden Orientierungen am Pseudo-Brewsterwinkel (Minimum für ψ).

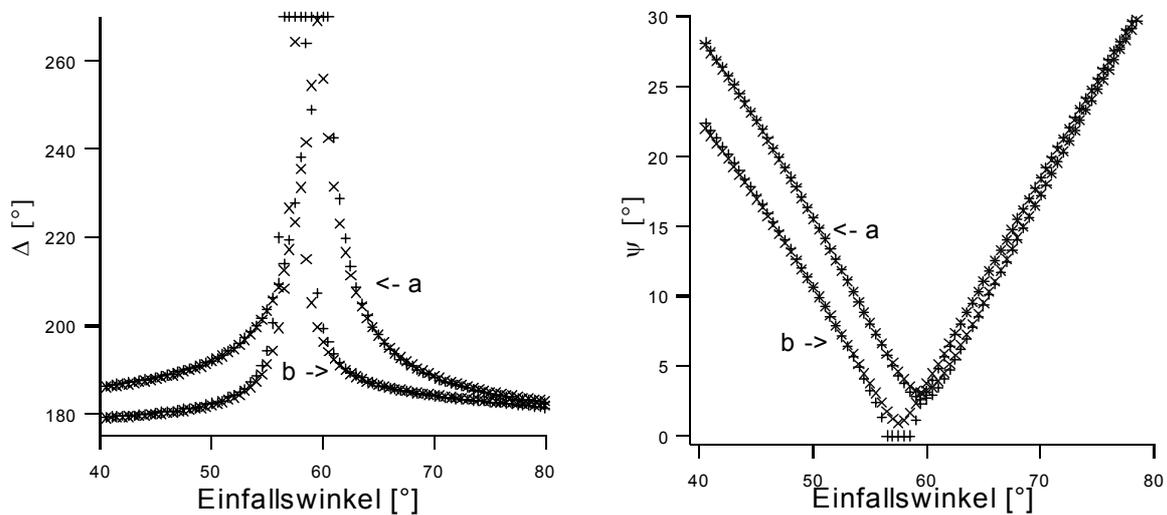


Abb. 3.15. Experimentelle (+) und theoretische (x) ellipsometrische Daten zu einem bestrahlten Film aus ZPK340. Dicke ca. 64 nm. Orientierung a: Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene. Orientierung b: gegenüber a um 90° um die Schichtnormale gedreht.

Es wurden Simulationen zu in der z-Richtung inhomogenen Schichten (Gradienten) durchgeführt. Anpassungen des homogenen biaxialen Modells an die Daten, die mit diesen Simulationen gewonnen wurden, ergaben Werte der Doppelbrechung in der Ebene, die von der über die z-Koordinate gemittelten Doppelbrechung in der Ebene stark abwichen. Die Anpassung der Daten war ausserdem schlecht. Bei bekannter gemittelter Doppelbrechung in der Ebene, wie sie zum Beispiel durch die im nächsten Abschnitt 3.5.3 beschriebene

Transmissionsellipsometrie bestimmt wird, kann somit mit Hilfe der Reflexionsellipsometrie eine mögliche Inhomogenität in z-Richtung (ein Gradient) detektiert werden.

Tab. 3.14. Vier dünne Filme, hergestellt aus dem Polymer ZPK340. Die Bestrahlung erfolgte bei 488 nm. Der dünnste Film 1 wurde für 1 h mit 45 mW/cm² bestrahlt, Film 2 für 1 h 10 min bei 49 mW/cm².

Dicke [nm], nach 2 Wochen	Absorption, frisch	Δn_{zx} , frisch	Opt. Eindruck	Δn_{yx} , polarisiert bestrahlt	Δn_{zx} , polarisiert bestrahlt
<u>1</u> : 64	0,43	-0,01		0,06	0,08
<u>2</u> : 127, 98*	0,64	-0,03		0,09	0,09
<u>3</u> : 293	1,64		trübe		
<u>4</u> : 363, 350*	1,44	-0,02	trübe		

(Es wird jeweils die dünnste mögliche Schichtdicke genannt. *Profilometer (Dektak))

3.5.3. Kombinierte Reflexions- und Transmissionsellipsometrie

Die Transmissionsellipsometrie liefert bei normalem Einfall die Phasenverschiebung zwischen s- und p-Licht als Δ in Grad. Bei bekannter Schichtdicke d und Wellenlänge λ kann man daraus näherungsweise die Doppelbrechung in der Ebene $\Delta n_{yx} = \Delta \frac{\lambda}{360^\circ d}$ bestimmen.

Wenn der Einfallswinkel variiert wird, gibt es einen Einfluss des Brechungsindex in der z-Richtung auf die Messergebnisse. (Das von mir gebaute Nullellipsometer erzeugt Δ -Werte, deren Vorzeichen umgekehrt ist als bei [M. Schubert, 1996].)

Zur Untersuchung des Einflusses von Temperaturänderungen wurde eine Schicht aus Polymer ZPK340 hergestellt. Diese hatte eine Extinktion von 1,86 im Absorptionsmaximum. Die Probe wurde mit Licht der Wellenlänge von 488 nm und einer Leistungsdichte von 50 mW/cm² 90 min polarisiert bestrahlt. Danach wurde die Änderung des Gangunterschiedes in der Ebene $d\Delta n_{yx}$ bei Erwärmen der Probe mit einer Heizrate von 3°C/min detektiert. Das Ergebnis ist in Abb. 3.16 zu sehen. (Die Interferenzen, die durch thermische Dickeänderungen des Substrats entstehen, sind hier durch Anbringen eines zusätzlichen aufgerauten Substrats unter Einsatz von Immersionsöl unterdrückt.)

Man erkennt zuerst eine Abnahme der Ordnung bis 64 °C, danach das Erreichen des Ausgangswertes und schliesslich den Verlust der Ordnung bei ca. 100 °C. Die Messwerte gehen nicht ganz auf Null zurück. Um herauszufinden, ob es sich bei der anfänglichen Abnahme um eine Aufrichtung der Moleküle senkrecht zur Schichtebene handelte, wurde eine zweite Schicht der Extinktion 1,64 unter ähnlichen Bedingungen polarisiert bestrahlt (488nm, 48,5 mW/cm², 90 min, $\Delta n_{yx} = 0,06$), auf 64 °C aufgeheizt und dann schnell mit Hilfe von Trockeneis abgekühlt. Diese Schicht wurde mit Reflexionsellipsometrie vermessen (Uvisel, Jobin-Yvon, das Vorzeichen von Δ ist bei diesem Gerät ebenfalls umgekehrt). Es ergaben sich Doppelbrechungen in der Ebene $\Delta n_{yx} = 0,04$ und als Unterschied zwischen der kurzen Achse in der Ebene und der z-Richtung $\Delta n_{zx} = 0,06$.

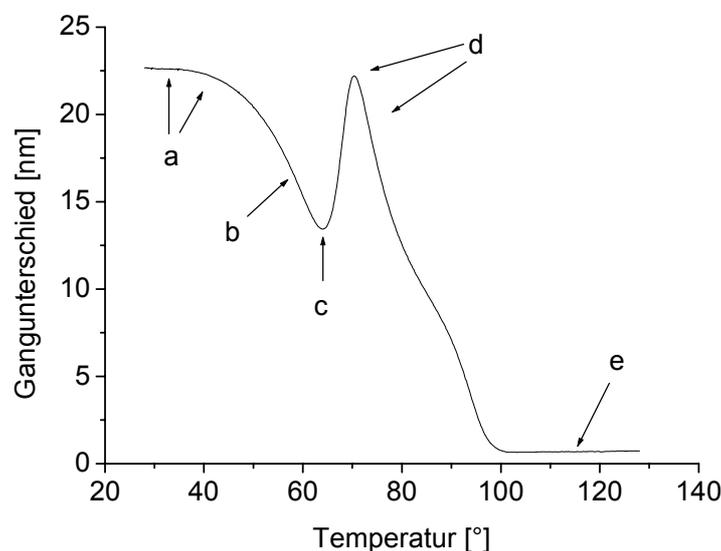


Abb. 3.16. Temperaturabhängigkeit des Gangunterschiedes einer konventionell bestrahlten Schicht aus Polymer ZPK340 beim Heizen. a: anisotropes Glas. b: 58°C, Glastemperatur bei einer DSC-Messung einer größeren Probe. c: 64 °C, hier wurde die dreidimensionale Ordnung bestimmt. d: Hier wirken die flüssig-kristallinen Eigenschaften und die Randwechselwirkungen. e: 115°, Klärpunkt bei einer DSC-Messung einer größeren Probe.

Vergleicht man diese Werte mit denen der ähnlich bestrahlten Filme in Tab. 3.14 und mit der Ausgangsordnung in der Ebene von 0,06, dann liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Löschung der Ordnung handelt, wie sie beim Erhitzen von amorphen

Polymerschichten über die Glasübergangstemperatur auftritt. Die flüssig-kristallinen Eigenschaften wirken offensichtlich langsamer (Heizrate war 3 °C/min) und führen zum Erreichen der Ausgangsordnung.

Eine Verstärkung der Orientierung in der Ebene gegenüber der Ausgangsordnung war möglicherweise deshalb nicht möglich, weil in der Zeit von zwei Wochen zwischen Herstellung und Bestrahlung der Schichten freies Volumen verloren gegangen ist. Allerdings war auch die z-Richtung nach der Bestrahlung etwas stärker populiert als die lange Achse in der Schichtebene, so dass eine Verstärkung der Orientierung eines frischeren Films zu einer homöotropen Aufrichtung geführt hätte. Daher ist es angezeigt, in solchen Fällen die Bestrahlungsdauer zu verringern.

Die Transmissionsellipsometrie kann nun bei veränderlichem Einfallswinkel in Kombination mit der Reflexionsellipsometrie zur Bestimmung der dreidimensionalen Ordnung auch bei inhomogenen Schichten mit Erfolg herangezogen werden. Dies wurde bei einer Schicht von Polymer C2/10 unternommen. Die Schicht hatte nach der Herstellung aus THF-Lösung eine maximale Extinktion von $E = 0,215$. Die kurze polarisierte Bestrahlung (488 nm, 60 mW/cm², 5 min) erzeugte einen Dichroismus von nur $D = 0,044$. Dieser erhöhte sich dann nach Erhitzen auf 90 °C und Halten bei dieser Temperatur für 6 d auf 0,583 und sank nach weiteren 15 d auf 0,493. Danach wurde der Film bei Raumtemperatur gelagert. Die Messung mit Hilfe von Transmissionsellipsometrie bei variablem Einfallswinkel ist in Abb. 3.17 zu sehen. Die Auswertung wurde mit Hilfe des bekannten, gemittelten Brechungsindex 1,584 aus den Prismenkopplermessungen unternommen. Die Schichtdicke wurde aus der Reflexionsmessung zu 184 nm bestimmt. (Messungen am Rand der Schicht mit einem Rasterkraftmikroskop ergaben Werte zwischen 140 und 170 nm und starke Rauigkeit.) Die Anisotropie wurde mit Hilfe der Schichtdicke, die aus der Reflexionsmessung resultierte, aus der Transmissionsmessung bestimmt.

Dabei ergab sich eine Doppelbrechung in der Ebene von $\Delta n_{yx} = 0,084$ und ein $\Delta n_{zx} = 0,018$. Die Qualität der Anpassung des homogenen Modells an die Ψ -Werte der Reflexionsmessungen war allerdings schlecht, und aus der Reflexionsmessung ergab sich eine stark unterschiedliche Doppelbrechung ($\Delta n_{yx} = 0,16$). Damit ist gezeigt, dass bei diesem Film ein Anisotropie-Gradient entlang der z-Richtung existierte (letzter Absatz, Abschnitt 3.5.2). Im Mittel erscheint die Schicht jedoch als prolat in der Ebene. Dies ist wahrscheinlich auf die gegenüber den dickeren Filmen veränderten Herstellungsbedingungen

zurückzuführen. Die dicken Filme des gleichen Polymers werden erst nach Warten und Verdampfen des Lösemittels geschleudert, wenn die Lösung schon viel viskoser ist. Daher werden die dickeren Schichten nach Bestrahlen und Tempern homöotrop (Abschnitt 3.4.2.1).

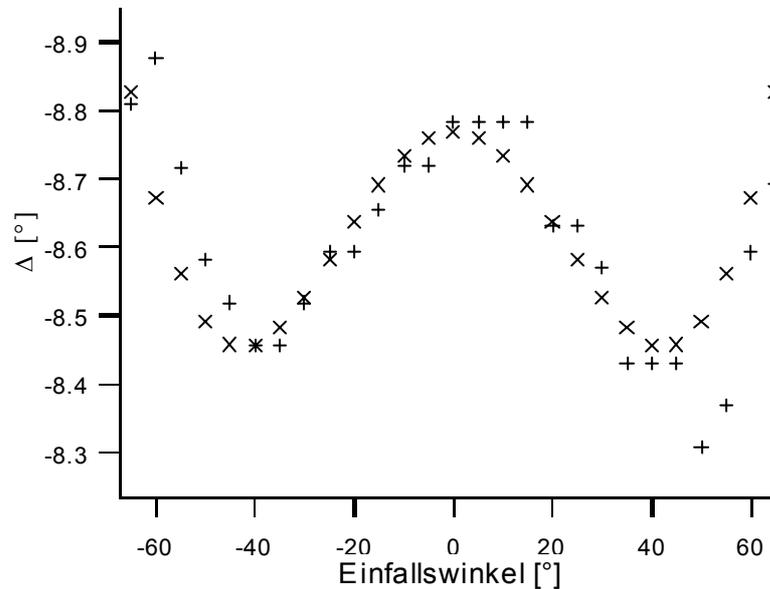


Abb. 3.17. Transmissionsellipsometrie bei veränderlichem Einfallswinkel. Abgebildet ist der Messparameter Δ (+: Experiment, x: Theorie) einer polarisiert bestrahlten und getemperten Schicht aus Polymer C2/10. Schichtdicke 184 nm. Bedingungen s. Text. Die s-Polarisation ist parallel zur Polarisationsrichtung der Bestrahlung.

Um dies zu untermauern, und auszuschließen, dass die Anisotropie des Polymerknäuels in den dünnen Filmen für die beobachteten in-plane Verstärkungseffekte sorgt, wurde ein Film der gleichen Absorption durch Antrocknenlassen einer sehr verdünnten Lösung hergestellt und mit polarisiertem Licht bis zur Einstellung der gleichen Ordnung bestrahlt. Das Tempern ergab eine Reduktion des Ordnungsgrades und der Absorption und damit eine homöotrope Aufrichtung der Moleküle dieses dünnen Films.

3.6. Entwicklung einer neuen Methode für dünne biaxiale Filme: Immersions-Transmissions-Ellipsometrie (ITE)

3.6.1. Theorie zur Immersionsellipsometrie

Die vorhergehenden Abschnitte zeigten auf, dass die Auswertung der mit Hilfe von konventioneller Ellipsometrie erhaltenen Daten ungenau ist. Ein prinzipielles Problem stellt die genaue Bestimmung des absoluten Brechungsindex dar. Simulationen haben gezeigt, dass ohne Kenntnis des absoluten Brechungsindex auch die dreidimensionale Anisotropie von dünnen Filmen im allgemeinen nur ungenau bestimmt werden kann. Dies rührt von Korrelationen zwischen den Parametern der Schicht her.

Eine Kenntnis dieses absoluten Brechungsindex ist auch dann von Nutzen, wenn die UV/Vis-Absorptions-Daten mit Hilfe der in [V. Cimrova et al., 1999] beschriebenen Methode einer Kramers-Kronig-Transformation unterzogen werden sollen. Man kann mit dieser Methode eine Aussage darüber machen, welche Übergänge für die Anisotropie des Brechungsindex bei einer Wellenlänge verantwortlich sind. Eine Aussage zur Anisotropie der einer Messung nicht zugänglichen UV-Absorptionsdaten bei Wellenlängen unter 200 nm wird dann möglich. Ausserdem gibt der absolute Brechungsindex Hinweise auf die Dichte des Materials nach der Herstellung. Seine Entwicklung bei Bestrahlung ist ebenfalls von Interesse, da *a priori* nicht davon ausgegangen werden kann, dass keine Zersetzung durch die Bestrahlung bewirkt wird.

Nach der Diskussion in Abschnitt 3.3.2. ist eine Kenntnis des absoluten Brechungsindex auch für den Vergleich von Theorie und Experiment wichtig. Der absolute Brechungsindex wirkt über die Polarisierung auf die Intensität der Banden und umgekehrt. Schliesslich hat der absolute Brechungsindex auch einen kleinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von optischen Funktionsschichten.

Um die Korrelationen zu beseitigen, die bei der konventionellen Ellipsometriemessung entstehen, gibt es verschiedene Ansätze. Einige wurden schon in Abschnitt 3.5.1 besprochen. Es wird unter anderem auch vorgeschlagen, verschiedene Substrate zu benutzen. Dies ist wegen der ebenfalls an den Schichten vorzunehmenden UV/Vis-Absorptions-Messungen nur begrenzt möglich. Ausserdem kann die Wechselwirkung des Polymers mit verschiedenen

Grenzflächen unterschiedlich sein. Die Transparenz des Gesamtsystems stellt zudem eine Bedingung für die Verwendung als optische Funktionsschicht dar.

Eine analytische Methode, die von [J.-P. Moy, 1981] beschrieben wurde, ist die Immersionsellipsometrie. Bei dieser Methode wird das Umgebungsmedium der zu vermessenden Schicht gezielt verändert. Die in der Literatur beschriebene Version der Immersionsellipsometrie arbeitet in Reflexion.

Simulationen im Rahmen meiner Doktorarbeit ergaben nun, dass die Messung von ellipsometrischen Daten in Reflexion, sowohl in Immersion als auch ohne Immersion sehr stark von Anisotropie-Gradienten in z-Richtung beeinflusst werden. Dies gilt für Schichten, bei denen sich die Anisotropie des Brechungsindex kontinuierlich durch die gesamte Schicht verändert. Selbst monomolekulare Oberflächenschichten (von 2 nm), die eine andere Anisotropie aufweisen als der Rest der ansonsten homogenen Schicht beeinflussen das Messergebnis stark. Es ist nicht *a priori* davon auszugehen, dass die Oberfläche auf Grund ihrer speziellen Lage die gleiche Anisotropie aufweist wie das innere Volumen der Schicht. (Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit ebenfalls durchgeführt; Abschnitt 3.9). Außerdem wurden in Abschnitt 3.4.2 mit Hilfe der Prismenkopplermethode kontinuierliche Gradienten in manchen Schichten festgestellt. Eine dünne Schicht, die entweder einen kontinuierlichen Gradienten oder eine abweichende Anisotropie einer Oberflächenschicht aufweist, wurde in Abschnitt 3.5.3 besprochen.

Die Immersionsellipsometrie in Transmission ist nicht so empfindlich für Oberflächenschichten mit unterschiedlicher Anisotropie, und sie gibt daher Aufschluss über den gemittelten absoluten Brechungsindex und die gemittelte dreidimensionale Struktur der Filme. Die Eigenschaften in Transmission sind außerdem für die Anwendung als optische Funktionsschichten von größerem Interesse als die Eigenschaften in Reflexion. Zur Beseitigung der Korrelationen zwischen den Schicht-Parametern sind zwei Messungen in unterschiedlichen Umgebungsmedien in Transmission notwendig. Außerdem muss die Bestimmung der Schichtdicke entweder durch Ellipsometrie in Reflexion, durch Profilometrie oder durch Rasterkraftmikroskopie erfolgen.

3.6.2. Technische Realisierung der Immersions-Transmissions-Ellipsometrie

Zur technischen Realisierung wurden in meiner Doktorarbeit die Umgebungsmedien Luft (konventionelle Transmissionsellipsometrie) und transparentes Substratmaterial verwendet. Das Substrat mit der aufgetragenen Schicht wird dabei zwischen zwei Halbkugeln aus dem Substratmaterial eingebracht. Um optischen Kontakt herzustellen, wird dabei eine Immersionsflüssigkeit zwischen das Polymer und eine der Halbkugeln und zwischen das Substrat und die andere der beiden Halbkugeln eingebracht (Abb. 3.18). Diese neue Methode wird Immersions-Transmissions-Ellipsometrie (ITE) genannt.

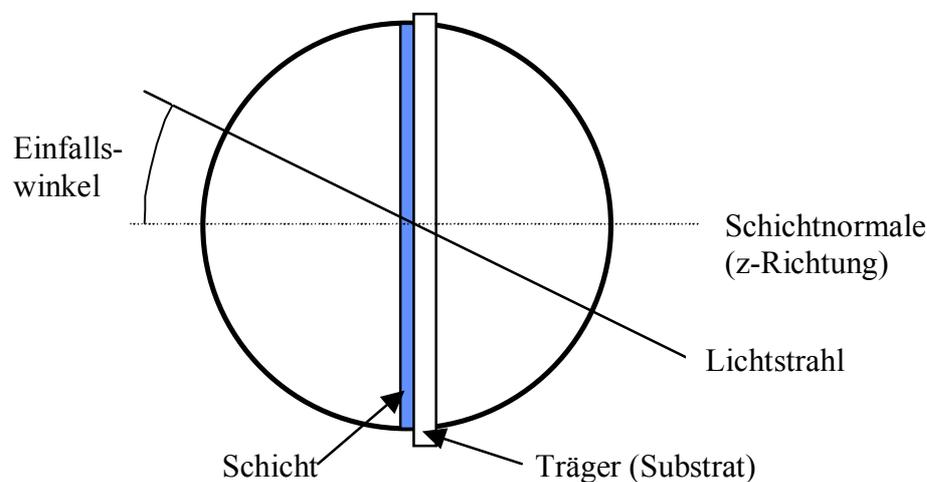


Abb. 3.18. Messanordnung zur Immersionsellipsometrie in Transmission (ITE).

Diese Vorgehensweise hat mindestens fünf Vorteile gegenüber der konventionellen Ellipsometrie in Transmission.

Erstens werden die Korrelationen zwischen den Schichtparametern andere und damit durch die Kombination mit der konventionellen Transmissionsellipsometrie entfernt. Dies macht bei sehr dünnen Schichten die Messung der dreidimensionalen Anisotropie erst möglich, bei dünnen Schichten sehr viel genauer. Zweitens werden auf diese Weise die Reflexion an der Substratrückseite und damit Interferenzen im Messergebnis bei veränderlichem Einfallswinkel verhindert. Drittens ist die Reflexion an der dem Substrat abgewandten Polymeroberfläche und damit die Empfindlichkeit auf unterschiedliche Oberflächenanisotropien weitgehend unterdrückt. Die Unterdrückung dieser Reflexion verringert auch die Korrelation zwischen den Parametern, die durch konventionelle

Transmissions- und Reflexionsellipsometrie noch nicht beseitigt wurde. Viertens ist die Brechung an der Grenzfläche zwischen Umgebungsmedium und Polymerschicht so beeinflusst, dass in der Polymerschicht höhere Winkel erreicht werden, und somit ist die Messung der Eigenschaften für Licht, das senkrecht polarisiert ist zur Schichtebene, viel größer. Fünftens ist die Größe des Messflecks wegen der Divergenz des Messstrahls geringer, wenn ein räumlich begrenzter Detektor in einiger Entfernung, wie im Rahmen dieser Doktorarbeit geschehen, eingesetzt wird.

Die Auswahl der geeigneten Immersionsflüssigkeiten erfolgte nach den Löslichkeitsdaten und den Daten zur Verträglichkeit mit verschiedenen Werkstoffen, die von der Fa. Cargille (New Jersey, USA) bereitgestellt wurden. Ein Problem stellt dabei der Einfluss der Immersionsflüssigkeit auf die Grenzfläche dar.

Zunächst wurde ein spezieller Halter für die Glashalbkugeln konstruiert. Da nach Auftropfen der Immersionsflüssigkeit auf die Probe und Aufbringen einer Halbkugel im allgemeinen Luftblasen entstanden, wurden diese durch wiederholtes Einbringen eines Keils zwischen Probe und Halbkugel entfernt. Die Befestigung der Halbkugeln geschah ohne Druck und war nur durch die Kapillarkräfte zwischen Probe und Halbkugeln gegeben. Diese Vorgehensweise war notwendig, da bei Anziehen von Befestigungsschrauben Spannungsdoppelbrechung in den Halbkugeln induziert wurde, die von der Transmissions-Ellipsometrie gemessen werden konnte.

Weiterhin wurde der Versuch unternommen, eine Antireflexschicht (Hensoldt AG, Wetzlar) auf die Halbkugeln aufzubringen. Diese erwies sich jedoch als doppelbrechend. Eine solche Antireflexschicht ist auf Grund der Geometrie der Halbkugeln nicht unbedingt nötig. Erstens kann der an der gekrümmten Oberfläche der Kugel zweimal reflektierte Strahl auf Grund des Unterschieds zwischen Radius (15 mm) und Brennweite der Halbkugel wegen seiner anderen Divergenz nicht mit dem transmittierten Strahl interferieren. Zweitens weist dieser Strahl wegen des normalen Einfalls auf die Glasoberfläche eine geringere Intensität auf als der transmittierte. Zusätzlich ergibt sich durch die Krümmung für die Intensität des zweimal reflektierten Strahls eine Verringerung um den Faktor 10 gegenüber dem an zwei planparallelen Oberflächen reflektierten Strahl im konventionellen Transmissionsellipsometrie-Experiment.

3.6.3. Resultate der ITE-Untersuchung eines Azobenzon-HEMA-Copolymers

Dünne Filme des flüssig-kristallinen Copolymers MEI95/10 wurden genauer untersucht, da solche Schichten abhängig von der Temperatur zwei unterschiedliche Arten der Verstärkung der Ordnung in der Ebene zeigten. Die Filme (Herstellung, Bestrahlung siehe Tab. 3.15) wurden nach der polarisierten Bestrahlung entweder bei 83 °C oder bei 87 °C für eine Woche getempert. Es resultierten für die Filme, die bei der niedrigeren Temperatur getempert wurden, Verstärkungen des induzierten UV/Vis-Dichroismus von 0,14 auf Werte um 0,4. Die Filme, die bei der höheren Temperatur getempert wurden, erreichten dagegen einen Dichroismus um 0,63. Einflüsse der Luftfeuchtigkeit, der Art des Substrates, Reibens des Substrates vor dem Aufbringen des Polymers, einer Relaxation bei Raumtemperatur vor dem Tempern und der kleinen Variationen von Schichtdicke und induzierter Ordnung konnten nicht festgestellt werden. Eine DSC-Untersuchung dieses Copolymers ergab beim ersten Heizen Peaks bei 43,8 °C, bei 83,3 °C und bei 123,1 °C. Beim zweiten Heizen findet man eine Stufe, deren Mittelpunkt bei 84 °C lag. Ausserdem wurde beim zweiten Heizen ein Peak bei 117,7 °C festgestellt, der bei Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop dem Klärpunkt zugeordnet werden kann. Ob der Übergang bei 84 °C ein Glasübergang oder eine andere Relaxation war, konnte nicht geklärt werden. Die Phase über 84 °C wurde als nematisch identifiziert.

Die Untersuchung der dreidimensionalen Struktur eines frischen Films mit Hilfe von Reflexionsellipsometrie, konventioneller Ellipsometrie und Immersions-Transmissionsellipsometrie (ITE) wurde auf folgende Weise durchgeführt. Zuerst wurde ein Schätzwert für die Schichtdicke aus der Reflexionsellipsometrie unter der Annahme eines isotropen Films gewonnen. Mit Hilfe dieses Wertes wurde dann der absolute Brechungsindex und die dreidimensionale Struktur der Schicht mit Hilfe der ITE-Messung bestimmt. Der absolute Brechungsindex wurde wieder dazu verwendet, mit Hilfe der Reflexionsmessung die Schichtdicke zu verfeinern, die dann wieder in die Auswertung des ITE-Experiments einging.

Der Vergleich zwischen der konventionellen Transmissionsellipsometrie und der ITE-Messung wurde auf folgende Weise durchgeführt. Der absolute Brechungsindex wurde bei verschiedenen fiktiven Werten festgehalten und dann aus der Anpassung des biaxialen Modells an die Messungen die Doppelbrechung Δn_{zx} in z-Richtung bestimmt. Es ergab sich sowohl für die konventionelle Transmissionsellipsometrie (wobei nur Δ berücksichtigt wurde)

als auch für die ITE-Messung eine eindeutige Korrelation. Die beiden Abhängigkeiten schneiden sich genau in dem Punkt, der schon von der alleinigen ITE-Messung vorhergesagt wurde (Abb. 3.20).

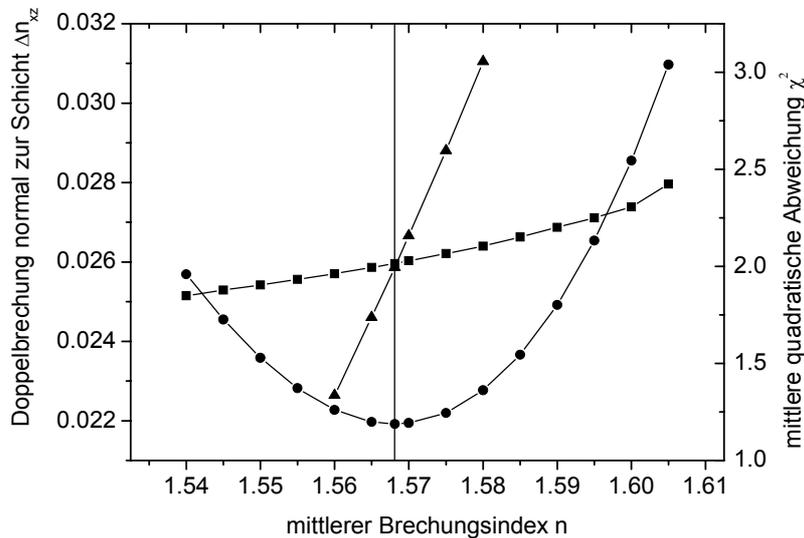


Abb. 3.20. Auswertung der mit Hilfe von konventioneller (Korrelation: Dreiecke) und Immersions-Transmissions-Ellipsometrie (ITE; Korrelation: Quadrate, χ^2 : Kreise) gewonnenen Daten eines 137,7 nm dicken Films aus Copolymer MEI95/10 (siehe Tab. 3.15).

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich für einen 517 nm dicken Film desselben Polymers. Für den dünneren Film ergab dieses Verfahren einen mittleren Brechungsindex von $n = 1,568$, für den dickeren von $n = 1,578$. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass während der höheren Schleudergeschwindigkeiten dem Polymer weniger Zeit bleibt, sich dichter zu packen. Die Doppelbrechung normal zur Schicht war für beide Schichten ähnlich. Sie betrug $\Delta n_{zx} = -0,0254$ für die dünnere Schicht und $\Delta n_{zx} = -0,0273$ für die dickere Schicht.

Der dünnere Film wurde auch mit verkippter polarisierter UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Mit Hilfe von spektroskopischer Transmissionsellipsometrie bei normalem Einfall wurde eine Wellenlänge ausgesucht, bei der der Film keine Doppelbrechung zeigte ($\Delta = 0^\circ$). Die Absorptionsdaten beim Einfallswinkel von 45° und bei normalem Einfall wurden an ein Modell angepasst, das einen isotropen Realteil des Brechungsindex annahm und einen biaxialen Imaginärteil. Hierbei wurden die Gleichungen (3.51) zur Berechnung der kohärenten Reflexionen verwendet und zusätzlich eine inkohärente Reflexion an der

Substratrückseite berücksichtigt. Das Ergebnis bestätigte eine auf 2-3 Stellen genaue Linearität zwischen den drei Brechungsindices bei 632,8 nm und den drei Imaginärteilen des Brechungsindex bei der ausgewählten Wellenlänge.

Mit dem so gewonnenen Linearitätsfaktor wurde auch die dreidimensionale Extinktion eines frischen Films aus der dreidimensionalen Brechungsindex-Anisotropie und der gemessenen Extinktion in der Ebene berechnet. Der aus den drei Raumrichtungen gemittelte Imaginärteil des Brechungsindex betrug 0,218. Die durch Ablösen des Films gewonnene Dichte betrug $1,1 \text{ g/cm}^3$. Der Extinktionskoeffizient war damit um einen Faktor 1,5 niedriger als in THF-Lösung. Dies kann unter anderem auf die in Abschnitt 3.3.2 diskutierten Einflüsse zurückgeführt werden. Eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxy-Gruppen und den Ether-Sauerstoffatomen der Azobenzensubstituenten des Copolymers MEI95/10 ist auch eine mögliche Ursache.

Eine kurze Bestrahlung (30 s, 100 mW/cm^2) eines weiteren Films (142,5 nm) ergab eine biaxiale Ordnung. Das Ergebnis der ITE-Messung ist in Abb. 3.21 dargestellt. Die Bestrahlung hat hier die planare Vorzugsorientierung nicht völlig zerstört, sondern die z-Richtung ist weiterhin am wenigsten stark populiert. Die Auswertung ist auch in Tab. 3.15 zusammengefasst. Es wäre auf Grund dieser Ordnung nach dem Bestrahlen eine Verstärkung der Ordnung in der Ebene beim Tempern in der flüssig-kristallinen Phase zu erwarten.

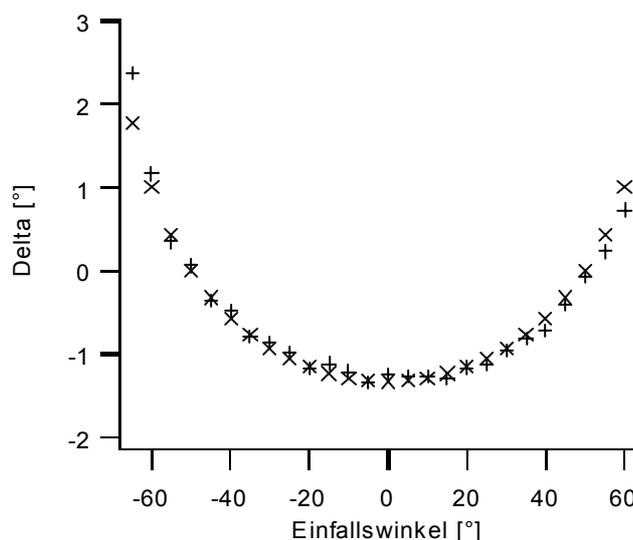


Abb 3.21. ITE-Messung (+) und theoretische Modellierung (x) einer biaxialen Schicht (141,5 nm) des Copolymers Mei95/10. Herstellung und Bestrahlung siehe Tab. 3.15. Die s-Polarisation ist parallel zur Polarisationsrichtung der Bestrahlung.

Um zu erkennen, ob die Anisotropie bei 632,8 nm tatsächlich nur von der Anisotropie der Banden im messbaren Bereich herrührte, wurde eine Kramers-Kronig(KK)-Transformation nach [V. Cimrova et al., 1999] durchgeführt. Die Variable in diesem Verfahren, der Brechungsindex im UV, wurde durch Anpassen der mit Hilfe der KK-Transformation gewonnenen Brechungsindices an die gemessenen Brechungsindices bei 632,8 nm ermittelt. Es ergab sich, dass die Doppelbrechung in der Ebene nur zu 2/3 durch die Banden im messbaren Bereich erklärbar ist, der Rest wird durch die UV-Banden unter 200 nm bewirkt. Es muss bemerkt werden, dass eine Dispersion des Brechungsindex, der durch diese Banden bewirkt wird, in dem verwendeten Verfahren nicht berücksichtigt wird. Ein weiteres Ergebnis der KK-Transformation war die Feststellung, dass die in vielen Schichten beobachtete schwache, langwellige und breitbandige scheinbare Absorption einer Interferenz in der Schicht zuzuschreiben ist.

Die dreidimensionale Struktur der erreichten Ordnung nach dem Tempern bei den beiden verschiedenen Temperaturen ist unterschiedlich. Für die niedrigere Temperatur wurde mit Hilfe von gleichzeitigem Anpassen von ITE und TE bei einem 147,8 nm dicken Film eine Ordnung festgestellt, die ungefähr einer oblaten Struktur entsprach, wie in Tab. 3.15 zu erkennen.

Bei diesem Film ergab die Kramers-Kronig-Transformation ebenfalls einen etwa 30%-prozentigen der UV-Banden unter 200 nm an der gemessenen Doppelbrechung bei 632,8 nm.

Tab. 3.15. Dreidimensionale Struktur verschiedener Schichten von Copolymer MEI95/10. Hergestellt aus 20 mg Polymer/ml in THF und bei 1500 U/min für 60 s aufgeschleudert (Beschleunigung 1000 U/min·s). Bestrahlt wurde polarisiert mit 488 nm, 100 mW/cm² für 30 s. Getempert wurde bei 83 °C für 7 d. * bedeutet die Dicke des frischen, nicht bestrahlten Films. Die x-Richtung ist parallel zur Polarisationsrichtung der Bestrahlung.

Behandlung	n_x	n_y	n_z	d / nm	Δn_{zx}	Δn_{yx}	$\Sigma n_i/3$	
Frisch	1,578	1,577	1,552	137,7	-0,0254	-0,0007	1,569	Isotrop
Polarisiert bestrahlt	1,568	1,585	1,552	142,5* 141,5	-0,0157	0,0168	1,568	Biaxial
Getempert	1,545	1,589	1,575	147,8* 147,9	0,0294	0,0439	1,570	Biaxial

Mit Hilfe der verkippten UV/Vis-Spektroskopie (S. 94, unten) wurde die dreidimensionale Ordnung einer 183,5 nm dicken Schicht bestimmt, die unter denselben Bedingungen bestrahlt worden war, und dann bei 87 °C getempert wurde. Es ergab sich eine nahezu prolate Ordnung. Die einzelnen Werte für den ermittelten Imaginärteil k des Brechungsindex ergaben sich zu 0,098 und 0,363 in der Ebene und 0,115 senkrecht zur Schichtebene. Der Durchschnitt der drei Werte war mit 0,192 etwas geringer als der oben ermittelte Wert für eine frische Schicht. Die Betrachtung des Spektrums ergab ausserdem eine „card pack“-Aggregation der langen Richtung, wie in [M. Kasha, 1963] beschrieben. Hierbei sind die Dipole parallel und nicht antiparallel ausgerichtet.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass es sich bei der niederen Temperatur im wesentlichen um eine lokale Verstärkung der induzierten Ordnung handelt, während die höhere Temperatur zu einer prolaten, flüssig-kristallinen Ordnung führt. Dies kann mit einer bei 84 °C beobachteten Stufe im DSC-Experiment (Abschnitt 2.2.6) zusammenhängen. Wenn es sich bei dem untersuchten Polymer um eine Block-Copolymer handelte, könnte es sich um einen zweiten Glasübergang gehandelt haben.

Um herauszufinden, ob es bei den untersuchten Schichten größere phasenseparierte Bereiche gab, und um die Dicke der Schichten zu überprüfen, wurden Rasterkraftmikroskopie-Experimente („phase imaging“, wie bei [E. Shen *et al.*, 2001] beschrieben) durchgeführt. Diese ergaben keine größeren Bereiche von unterschiedlicher lokaler Elastizität. Die Schichtdicke konnte auf einen nm genau reproduziert werden.

Weiterhin ist unklar, um was für einen Übergang es sich handelt. Es ist unwahrscheinlich, dass es sich bei der Phase bei Temperaturen unterhalb des Übergangs um eine biaxiale Phase handelt. Allerdings zeigen Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung im Allgemeinen eine Wärmetönung im DSC-Experiment, die hier nicht beobachtet wurde. Der Übergang (oder die Relaxation) beeinflusst daher wohl die Reichweitigkeit der intermolekularen Wechselwirkungen. Es kann sich hierbei statt um eine thermodynamische um eine kinetische Behinderung der Ausbildung der flüssig-kristallinen Monodomäne handeln. In diesem Zusammenhang sollten Arbeiten erwähnt werden, die sich mit Glasübergängen in dünnen Filmen befassen: [C. Benecke *et al.*, 1996], [J. L. Keddie *et al.*, 1994] benutzen indirekte Methoden und [A. Minakov *et al.*, 2003] berichten über ein Dünnschichtkalorimeter. Auch wenn die Stufe im DSC-Experiment einer anderen Relaxation (wie bei [V. Percec und B. Hahn, 1989] diskutiert) zuzuordnen sein sollte, als einem

Glasübergang, ist dennoch nicht auszuschliessen, dass diese im Film bei einer anderen Temperatur als bei dem DSC-Experiment in einer größeren Probe auftritt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Ergebnisse besteht darin, dass sich die Ausrichtung einer oder beider Grenzflächen der Polymerschicht bei Temperaturänderung verändert und dass sich der Film bei unterschiedlichen Tempertemperaturen deshalb unterschiedlich verhält.

Bei einer Röntgenmessung (Abschnitt 2.2.14) ergab sich übrigens eine reversible negative thermische Ausdehnung eines Films aus Mei95/10 bei Erhitzen von Raumtemperatur über 65 °C, 85 °C auf 105 °C, wie sie auch in einem anderen Fall von [M. Mukherjee *et al.*, 2002] beschrieben wurde bei einem amorphen Polymer unterhalb der Glastemperatur.

3.6.4. Charakterisierung einer verkippt bestrahlten Probe des Zimtsäure-Copolymers CINZ

Die Induktion von Verkippungswinkeln ist für zimtsäurehaltige Polymere durch Bestrahlung mit p-Licht unter einem von Null verschiedenen Einfallswinkel möglich. Die Charakterisierung solcher Proben mit Hilfe von ITE und TE wird in diesem Abschnitt beschrieben. Die optischen Eigenschaften einer Schicht, die einen Verkippungswinkel φ aufweist, wird als Spezialfall der allgemeinen Berreman-Methode [M. Schubert, 1996] beschrieben.

Für den Dielektrizitätstensor ε ergeben sich folgende von Null verschiedene Elemente:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} &= \varepsilon_{0x} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{0z} \sin^2 \varphi, \\ \varepsilon_{13} &= (\varepsilon_{0x} - \varepsilon_{0z}) \sin \varphi \cos \varphi, \\ \varepsilon_{22} &= \varepsilon_{0y} \\ \varepsilon_{33} &= \varepsilon_{0x} \sin^2 \varphi + \varepsilon_{0z} \cos^2 \varphi\end{aligned}\tag{3.52}$$

Die ε_{0i} sind die Dielektrizitätskonstanten entlang der Hauptachsen von ε . Damit ist es möglich die in [M. Schubert, 1996] definierte Matrix Δ für s- und p-Licht zu entkoppeln. Und es entstehen die Matrizen Δ^p und Δ^s mit ihren Eigenwerten $\lambda_{1/2}^p$ und $\lambda_{1/2}^s$.

$$\Delta^s \equiv \begin{pmatrix} \Delta_{22} & \Delta_{23} \\ \Delta_{32} & \Delta_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ k_x - \varepsilon_{22} & 0 \end{pmatrix} \text{ mit } \lambda_{1/2}^s = \pm \sqrt{\varepsilon_{22} - k_x^2}\tag{3.53}$$

$$\Delta^p \equiv \begin{pmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{14} \\ \Delta_{41} & \Delta_{44} \end{pmatrix} = 1/\varepsilon_{33} \begin{pmatrix} -k_x \varepsilon_{13} & \varepsilon_{33} - k_x^2 \\ \varepsilon_{33} \varepsilon_{11} - \varepsilon_{13}^2 & -k_x \varepsilon_{13} \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

$$\text{mit } \lambda_{1/2}^p = 1/\varepsilon_{33} \left(-k_x \varepsilon_{13} \pm \sqrt{(\varepsilon_{33} - k_x^2)(\varepsilon_{11} \varepsilon_{33} - \varepsilon_{13}^2)} \right)$$

Hierbei ist $k_x = n_a \sin \varphi_a$ aus dem Brechungsindex des Umgebungsmediums n_a und dem Einfallswinkel φ_a zu berechnen. Aus diesen Matrizen und ihren Eigenwerten errechnen sich die Transfermatrizen T^p und T^s nach dem Theorem von Cayley-Hamilton [M.Schubert, 1996].

$$T^{p/s} = e^{i \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta} = \beta_0 E + \beta_1 \Delta^{p/s} \quad (3.55)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, d die Schichtdicke und E die Einheitsmatrix. Die Koeffizienten β errechnen sich nach

$$\beta_0 = \frac{\lambda_2 e^{k\lambda_1} - \lambda_1 e^{k\lambda_2}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad \text{und} \quad \beta_1 = \frac{e^{k\lambda_1} - e^{k\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (3.56)$$

Hierbei ist $k = 2\pi \frac{d}{\lambda} i$. Diese Transfermatrizen können nun bei Gradienten für einzelne Schichtabschnitte multipliziert werden. Sie dienen dann mit dem Brechungsindex des Substrats und dem Winkel $\varphi_f = \arcsin(\frac{n_a}{n_f} \sin \varphi_a)$ zur Berechnung der Transfermatrix des gesamten Systems:

$$T_{11} = T_{11}^s - n_f T_{12}^s \cos \varphi_f - 1/n_a (T_{21}^s - n_f T_{22}^s \cos \varphi_f) \cos \varphi_a \quad (3.57)$$

$$T_{21} = T_{11}^s - n_f T_{12}^s \cos \varphi_f + 1/n_a (T_{21}^s - n_f T_{22}^s \cos \varphi_f) \cos \varphi_a \quad (3.58)$$

$$T_{33} = 1/n_a (T_{21}^p \cos \varphi_f + n_f T_{22}^p) + 1/\cos \varphi_a (T_{11}^p \cos \varphi_f + n_f T_{12}^p) \quad (3.59)$$

$$T_{43} = 1/n_a (T_{21}^p \cos \varphi_f + n_f T_{22}^p) - 1/\cos \varphi_a (T_{11}^p \cos \varphi_f + n_f T_{12}^p) \quad (3.60)$$

Daraus errechnen sich die komplexen ellipsometrischen Verhältnisse $\rho_{trans} = T_{11}/T_{33}$ und

$\rho_{refl.} = T_{43}/T_{21} \rho_{trans}$, deren Phasenwinkel und Absolutbetrag wiederum die ellipsometrischen

Parameter Δ und Ψ für Transmission und Reflexion ergeben.

Eine 230 nm dünne Schicht des Zimtsäure-Copolymers CINZ wurde mit p-Licht unter einem Einfallswinkel von 15° bestrahlt. Das ITE-Experiment ergab einen Verkippungswinkel von $4,3^\circ$, und Doppelbrechungen $\Delta n_{yx} = 0,20$ und $\Delta n_{zx} = -0,01$. Das TE-Experiment dagegen ergab einen Verkippungswinkel von $2,0^\circ$. Wie Simulationen zeigten, kann diese Diskrepanz auf einen Gradienten des Verkippungswinkels zurückzuführen sein. (Noch größere Gradienten äußern sich auch in scheinbar biaxialen Brechungsindexellipsoiden, wenn sie mit einem homogenen Modell angepasst werden.) Dieser Gradient ist möglicherweise auf eine zu kurze Bestrahlungsdauer oder auf die stärkere Orientierung parallel zur Schichtebene nahe der Substratgrenzfläche auf Grund des Schleuderns zurückzuführen.

3.7. Generalisierte Ellipsometrie für eine Probe mit elliptischen Eigenpolarisationen

Zur Charakterisierung von Proben, die auch eine Verdrillung (Abb. 3.22) aufweisen können, kann man die generalisierte Ellipsometrie [R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, 1987] verwenden. Es wird mit einem Fourier-Ellipsometer mit rotierendem Kompensator nach der Probe gearbeitet [P. S. Hauge und F. H. Dill, 1975]. Dieses Vorgehen hat Vorteile gegenüber der Methode, die mit dem rotierenden Analysator arbeitet, weil die Mehrdeutigkeiten, die auf Grund von nicht bestimmbar Vorzeichen herrschen, aufgehoben werden. Diese Methode dient der eindeutigen Bestimmung der Jones-Matrix einer völlig unbekannt Probe. Man kann sogar depolarisierende Proben charakterisieren, wobei nur der Grad aber nicht die Art der Depolarisation bestimmt wird.

Die Gleichungen in der Literatur [P. S. Hauge und F. H. Dill, 1975] hatten ein falsches Vorzeichen, deswegen werden sie hier noch einmal aufgelistet. Unter der Annahme, dass die verwendeten Polarisatoren ideal sind, können die Eigenschaften des verwendeten $\lambda/4$ -Kompensators genau bestimmt werden. Dazu werden die sogenannten Ungenauigkeits-Parameter q , r und s bestimmt. Der Analysator A wird auf 0° gestellt, der Polarisator P auf einen Wert mit $2P \neq A \pm 90^\circ$. Dann wird der Kompensator zwischen Polarisator und Analysator um 360° gedreht (die schnelle Achse ist anfangs parallel zu A). Aus der Intensität werden die Fourier-Koeffizienten A_0, A_2, B_2, A_4, B_4 [I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, 1991] bestimmt und durch Teilen durch A_0 die normalisierten Fourier-Koeffizienten a_2, b_2, a_4, b_4 ermittelt. Daraus berechnen sich die Ungenauigkeits-Parameter mit dem Stokes-Parameter des polarisierten Lichts vor dem Kompensator $S_1 = \cos 2P$ zu

$$\begin{aligned}
 q &= 2 \frac{1 - a_4/S_1}{1 + a_4}, \quad s = -a_2 \frac{1 + q/2 S_1}{S_1 + 1}, \\
 r &= \sqrt{1 - s^2 - (q - 1)^2}
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

Die Probe wird bei drei verschiedenen Polarisatorstellungen P (z. B. 0° , 20° und 45°) zwischen Polarisator und rotierendem Kompensator vermessen. Aus den so ermittelten Fourier-Koeffizienten ergeben sich die Stokes-Parameter des Lichtes nach der Probe:

$$\begin{aligned}
 S_1 &= \frac{2a_4}{2 - q(a_4 + 1)}, \quad S_2 = \frac{2 + qS_1}{2 - q} b_4, \\
 S_3 &= \frac{1}{r} \left[sS_2 - \left(1 + \frac{q}{2} S_1\right) b_2 \right]
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Mit den Gleichungen (3.63) werden daraus Azimut θ_o , Elliptizität ε_o und Polarisationsgrad $p = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}$ bestimmt.

$$\theta_o = \frac{1}{2} \arg(S_1 + iS_2), \quad \varepsilon_o = \frac{1}{2} \arcsin \frac{S_3}{p} \tag{3.63}$$

Diese können dann mit Hilfe von (3.64) zu der Polarisationsvariablen χ_o umgerechnet werden. Die jeweilige Polarisationsvariable des eingestrahnten Lichts ist $\chi_i = \tan P$

$$\chi_o = \frac{\tan \theta_o + i \tan \varepsilon_o}{1 - i \tan \theta_o \tan \varepsilon_o} \tag{3.64}$$

Mit den aus den drei Messungen erhaltenen, korrespondierenden Polarisationsvariablen ergibt sich die Jones-Matrix T in kartesischer Darstellung zu

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{(\chi_{03} - \chi_{01})(\chi_{i3} - \chi_{i2})}{(\chi_{03} - \chi_{02})(\chi_{i3} - \chi_{i1})}, \\
 T &= \begin{pmatrix} \chi_{i1}H - \chi_{i2} & 1 - H \\ H\chi_{i1}\chi_{o2} - \chi_{o1}\chi_{i2} & \chi_{o1} - H\chi_{o2} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

Nach der Bestimmung der Eigenvektoren \vec{x}_1 und \vec{x}_2 lassen sich aus den $\vec{x} = (x_p, x_s)$ und den Polarisationsvariablen $\chi = x_s/x_p$ die Azimute und Elliptizitäten der Eigenvektoren zu

$$\theta = \arg(\operatorname{Re}(x_p) + i \operatorname{Re}(x_s)), \tag{3.66}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \arcsin \left[2 \frac{\operatorname{Im}(\chi)}{1 + |\chi|^2} \right]$$

berechnen.

Im vorliegenden Fall wurde eine transparente Probe, deren Herstellung in Abschnitt 2.2.19 beschrieben ist (Temperzeit 6 min) in Transmission vermessen. Es ergab sich für die drei Azimute des Lichtes nach der Probe jeweils eine Drehung um ungefähr $\alpha = 20^\circ$ gegenüber dem jeweiligen Polarisationszustand des Lichtes vor der Probe. Die Jones-Matrix konnte durch einen (zweidimensionalen) Rotator mit eben diesen 20° beschrieben werden, der von einem Phasenschieber mit Phasenverschiebung $\Delta = 25^\circ$ gefolgt war, wobei das ganze System noch um $\beta = -12,5^\circ$ gedreht war. Die Phasenverschiebung und der Rotator wurden durch Anpassen der Elliptizitäten der Eigenvektoren und des Arguments des Quotienten der Eigenwerte einer fiktiven Jones-Matrix aus Rotator (20°) und Phasenschieber (Δ) an die gemessenen Elliptizitäten der Eigenvektoren von T ermittelt. Die azimutale Drehung um $-12,5^\circ$ wurde durch nachfolgendes Anpassen der Azimute der Eigenvektoren an eine rotierte Matrix aus Rotator (20°) und Phasenschieber (25°) ermittelt. Die fiktive Matrix lautet mit den Rotationsmatrizen (siehe Gleichung 3.2)

$$\mathfrak{R}(\beta) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Delta} \end{pmatrix} \mathfrak{R}(\alpha) \mathfrak{R}(-\beta) \quad (3.67)$$

Die Erklärung für die Schraubenstruktur der untersuchten Schicht liegt wohl in der Herstellung durch Schleudern und den viskosen Eigenschaften während des Entweichens des Lösemittels beim Schleudern begründet. Das kurze Tempern führte dann noch nicht zum Zustand mit linearen Eigenpolarisationen. Die Verdrillung der Moleküle beträgt nach Betrachten der zusätzlich gemachten Prismenkopplermessungen nur 20° (s. Abb. 3.22) und nicht, wie es nach der generalisierten Ellipsometrie noch möglich wäre, 20° addiert zu ganzzahligen Vielfachen von 360° .

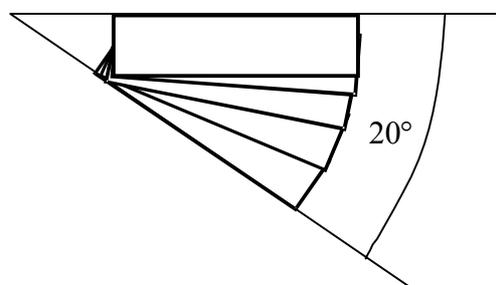


Abb. 3.22. Darstellung einer Verdrillung. Blickrichtung ist die Senkrechte zur Schichtebene. (Nicht maßstabsgetreu). Man beachte die Händigkeit.

3.8. Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Doppelbrechungen

In diesem Abschnitt werden die mit Hilfe der PPP-Methode gewonnenen, theoretischen Resultate zu den Eigenschaften der Absorption der verwendeten Chromophore umgerechnet in die maximal erreichbaren Doppelbrechungen bei uniaxialer Orientierung. Diese werden dann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Für die Azobenzene-Chromophore wurde nur die langwelligste $\pi\pi^*$ -Bande berücksichtigt. Die Resultate wurden alle unter der Annahme eines Ordnungsgrades der Moleküllängsachse von $S = 0,59$ berechnet. Es wurden die in Abschnitt 3.1.2.3 mit Hilfe der Dipolgeschwindigkeitsformel gewonnenen Oszillatorstärken, Richtungen und Wellenlängen der Übergänge verwendet. Für die Dämpfungskonstante γ der Übergänge wurde ein Wert von 0,5 eV angenommen. Zur Umrechnung in die Anisotropie des Brechungsindex bei 632,8 nm wurden die Formeln 3.26 für die Suszeptibilität verwendet. Dabei wurde eine Dichte von 1 g/cm³ angenommen. Für die Umrechnung in den Brechungsindex wurde ein Restbrechungsindex von 1,5 angenommen, wie er experimentell sinnvoll erschien. Die so gewonnenen theoretischen Resultate sind mit Doppelbrechungen, wie sie für uniaxiale Orientierungen der Polymere experimentell beobachtet wurden, in Tab. 3.16 verglichen.

Tab. 3.16. Maximal erreichte Doppelbrechungen und theoretische Vorhersagen zu maximal erreichbaren Doppelbrechungen bei einem Ordnungsgrad von 0,59. Für die experimentellen Resultate bedeutet (h) homöotrop, (p) prolat in der Ebene und (b) leicht biaxial, fast homöotrop.

Polymer	Experiment	Theorie
C2/10	0,097 (h)	0,118
ZPK340	0,159 (h)	0,275
Ru864/1	0,139 (b)	0,143
Mei95/10	0,085 (p)	0,179
P8/A11		0,169
Polyazo4		0,285
CINZ	0,157 (p)	0,211

Für die azobenzenehaltigen Polymere ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die Polymere C2/10 und Ru864/1. Die Abweichung bei Mei95/10 liegt zum Großteil in der schon in Abschnitt 3.6.3 diskutierten starken Abweichung zwischen dem Extinktionskoeffizienten in

Lösung und in der Schicht begründet. Außerdem kommt es sowohl bei Mei95/10, als auch bei ZPK340 zu Aggregationen, die das Spektrum zu kürzeren Wellenlängen verschieben und wohl auch den Ordnungsgrad verringern. Für das zimtsäurehaltige Polymer CINZ waren die berechneten Winkel des Übergangsmomentes zur Längsachse des zimtsäurehaltigen Chromophors davon abhängig, ob die Dipollängenformel oder die Dipolgeschwindigkeitsformel verwendet wurde. Allerdings ergäbe sich bei Verwendung der Dipollängenformel ein noch größerer theoretischer Wert wie bei allen untersuchten Chromophoren.

4. Zusammenfassung

Die Doktorarbeit befasste sich mit der theoretischen und experimentellen Untersuchung von Anisotropie und dabei insbesondere mit der Untersuchung von lichtinduzierter Anisotropie in teilweise geordneten, organischen dünnen Schichten.

Die Grundlage makroskopischer Anisotropie sind molekulare Parameter, nämlich die innermolekulare Lage der Übergangsmomente von Absorption und Emission. Verschiedene semiempirische, quantenmechanische Methoden zur Berechnung der innermolekularen Lage von Übergangsmomenten wurden miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass trotz verschiedener Resultate bezüglich der Absorptionswellenlängen die innermolekulare Lage der Übergangsmomente von den untersuchten Methoden einheitlich vorhergesagt wird.

Es wurde gefunden, dass eine Bestimmung der innermolekularen Lage der Übergangsmomente von Absorption und Emission in Chromophoren aus experimentellen Resultaten bei Fluorophoren in teilweise geordneten, uniaxialen Systemen nur unter der Annahme möglich ist, dass beide Momente in einer Ebene mit der Orientierungsachse des Moleküls liegen. Hierbei wurden die zur Berechnung der makroskopischen Anisotropie aus den molekularen Parametern zu verwendenden mathematischen Gleichungen in der Literatur berichtet.

Experimentelle Resultate zur Anisotropie von Fluorophoren in niedermolekularen Flüssigkristallen und in gestreckten Polyethylenfolien konnten gewonnen werden. Die entsprechenden theoretischen Resultate zu den Winkeln zwischen Übergangsmoment der Absorption und Moleküllängsachse der Fluorophore konnten unter der Annahme, dass diese die Orientierungsachse ist, nicht widerlegt werden.

Maximal induzierbare Anisotropien in flüssig-kristallinen Copolymeren und Homopolymeren mit verschiedenen Chromophoren wurden theoretisch vorhergesagt.

Die dreidimensionale Orientierung von dünnen Polymerschichten vor der Bestrahlung und ihre Abhängigkeit von der Polymerstruktur wurde mit Hilfe der Wellenleiterspektroskopie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die dickeren (1 μm bis 10 μm), frisch präparierten Polymerschichten fast isotrop sind und die geringen Anisotropien hauptsächlich von der Polymerstruktur und in zweiter Linie von den Herstellungsbedingungen abhängen. Ebenfalls wurde die photoinduzierte Änderung dieser Anisotropie untersucht. Bei der konventionellen Photoorientierung wurden geringe Abweichungen von der erwarteten, oblaten Struktur gefunden. Dies wurde insbesondere bei flüssig-kristallinen Seitenkettenpolymeren beobachtet.

Erstmals wurden quantitative Untersuchungen zur Änderung von lichtinduzierten, dreidimensionalen Anisotropien in dickeren Polymerschichten bei Tempern oberhalb der Glasatemperatur durchgeführt. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit von der Polymerstruktur und der Temperdauer festgestellt. Bei kurzen Temperzeiten wurden eher lokale Verstärkungen der dreidimensionalen Ordnung gefunden, während nach langen Temperzeiten meist prolate (positiv) uniaxiale Systeme oder Systeme mit Gradienten resultierten. Dabei spielen sowohl die Ordnung vor dem Tempern als auch die Grenzflächen eine wichtige Rolle.

Die neue Methode der Immersions-Transmissions-Ellipsometrie (ITE) wurde entwickelt und ein Ellipsometer aufgebaut. Diese Methode gestattet es in Kombination mit der Reflexionsellipsometrie, die absoluten Brechungsindices und die Anisotropie einer biaxialen Schicht zu bestimmen. Erstmals gelang es damit, das dreidimensionale Brechungsindexellipsoid von transparenten, dünneren (150 nm) Filmen hochgenau (drei Stellen hinter dem Komma) zu bestimmen.

Bei vielen der untersuchten Polymere war die dreidimensionale Ordnung nach dem Bestrahlen mit polarisiertem Licht und anschließendem Tempern oberhalb der Glasatemperatur von der Schichtdicke abhängig. Dünnere Schichten zeigten nach dem Tempern eine Verstärkung der induzierten Ordnung in der Ebene der Schichten. Bei dickeren Schichten nahm diese Ordnung sogar zugunsten einer Orientierung senkrecht zur Schichtebene ab.

Mit der neuentwickelten ITE-Methode wurde eine Ursache für diese Abhängigkeit von der Schichtdicke gefunden. Diese Ursache liegt in der planaren Ausgangsorientierung der dünneren Schichten. Dies wird auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen durch das Schleudern zurückgeführt. Die dünneren Schichten werden meist bei höheren Schleudergeschwindigkeiten hergestellt. Durch die Fliehkraft kommt es zu einer kleinen Ausrichtung in der Ebene der Schichten.

Es konnte mit der neuentwickelten ITE-Methode eine Abhängigkeit der dreidimensionalen Ordnung eines Polymerfilms von der Temperatur gefunden werden, bei der er nach dem Bestrahlen mit polarisiertem Licht getempert worden war. Dabei wurden zwei Arten der Verstärkung der lichtinduzierten Ordnung festgestellt: Eine lokale Verstärkung bei der niedrigeren Temperatur, die nahe einer oblaten Ordnung war, und eine größere Verstärkung bei der höheren Temperatur, die zu einer prolaten, flüssig-kristallinen Ordnung führte.

Ferner konnte mit der neuen ITE-Methode in Kombination mit UV/Vis-Spektroskopie der Extinktionskoeffizient eines azobenzehaltigen HEMA-Copolymers im Festzustand

bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich dieser Extinktionskoeffizient stark von dem in THF-Lösung unterschied.

Um Verkippungs-Gradienten in solchen Polymerschichten in ihrem Verlauf zu bestimmen, wurde eine spezielle Methode unter Benutzung des Prismenkopplers entwickelt. Filme, die durch Photovernetzung von niedermolekularen reaktiven Mesogenen hergestellt worden waren, wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Schleudern einen Einfluss auf die dreidimensionale Orientierung von niedermolekularen, reaktiven Mesogenen selbst in dickeren Schichten hat.

Die theoretisch bestimmten, maximal induzierbaren Doppelbrechungen in flüssig-kristallinen Polymeren wurden mit den experimentell gefundenen Ordnungen verglichen.

Die Methodenentwicklung sowie die Untersuchung von Filmen photosensitiver Seitengruppenpolymeren mit Azobenzene- oder Zimtsäureestergruppe führte zur genauen Charakterisierung der Filme und dient als Grundlage zur Optimierung der lichtinduzierten Herstellung anisotroper Polymerfilme.

Die neuentwickelten Methoden können auch zur Charakterisierung anisotroper dünner Schichten anderer Herstellungsart und in anderen Gebieten, wie der Nanotechnologie, Anwendung finden.

5. Literatur

K. Anderle, R. Birenheide, J. H. Wendorff; „Laser induced reorientation of the optical axis in liquid-crystalline side-chain polymers“, Makromol. Chem., Rapid Commun. **10**, 477 (1989).

P.-O. Åstrand, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, K. L. Bak, S. P. A. Sauer; „Ab initio calculation of the electronic spectrum of azobenzene dyes and its impact on the design of optical data storage materials“, J. Am. Chem. Soc. **122**, 3482-3487 (2000).

L. B. Au, L. Solymar, C. Dettmann, H. J. Eichler, R. MacDonald, J. Schwartz; „Theoretical and experimental investigations of the reorientation of liquid crystal molecules induced by laser beams“, Physica A **174**, 94-118 (1991).

R. M. A. Azzam, N. M. Bashara; „Ellipsometry and polarized light“, North-Holland, Elsevier, Amsterdam, 1987.

D. Bauman, T. Hanemann, E. Wolarz; „Spectral properties of some naphthalene derivatives of bicarboxylic acid; Comparison of experimental with theoretical predictions“, Z. Naturforsch. **49 a**, 671-679 (1994).

C. Benecke, K. Schmitt, M. Schadt; „In situ determination of glass transition temperatures in thin polymer films“, Liq. Cryst. **21**, 575-580 (1996).

R. H. Berg, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam; „Novel physically functional materials“, int. Patent WO 96/38410 (1995).

R. Birenheide, K. W. Budenheim, J. H. Wendorff; „Dielectric and optical properties of liquid crystalline side chain polymers. A MNDO-analysis“, Angew. Makromol. Chem. **185/186**, 319-327 (1991).

E. G. Bortchagovsky; „Ellipsometric method for investigation of the optical anisotropy of thin films: theory and calculations“, Thin Solid Films **307**, 192-199 (1997).

R. W. Boyd; „Nonlinear Optics”, Academic Press, San Diego, USA, 1992.

D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol; „Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient“, *Nature* **378**, 467-469 (1995).

D. J. Broer, J. A. M. M. van Haaren, C. W. M. Bastiaansen; „Progress in information displays based on functional polymers“, http://www.e-polymers.org/papers/broer_301201.pdf, 23 (2001).

I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew; „Taschenbuch der Mathematik“, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig und Nauka, Moskau, 1991.

V. Cimrova, D. Neher, S. Kostromine, Th. Bieringer; „Optical anisotropy in films of photoaddressable polymers“, *Macromolecules* **32**, 8496-8503 (1999).

E. M. Conwell; „Modes in optical waveguides formed by diffusion“, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 328-329 (1973).

S. Czaplá, R. Ruhmann, J. Rübner, V. Zschuppe, D. Wolff; „New copolymethacrylates with azo-chromophores in the side chain“, *Makromol. Chem.* **194**, 243-250 (1993).

Y. Dirix; „Polarisers based on anisotropic absorbance or scattering of light“, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Niederlande, 1997.

M. Dumont, S. Hosotte, G. Froc, Z. Sekkat; „Orientational manipulation of chromophores through photoisomerization“, *SPIE Proc.* **2042**, 2-13 (1994)

A. G. Dyadyusha, T. Y. Marusii, Y. A. Reznikov, A. I. Khizhnyak, V. Y. Reshetnyak; „Orientational effect due to a change in the anisotropy of the interaction between a liquid-crystal and a bounding surface“, *JETP Lett.* **56**, 17 (1992)

M. S. P. Eastham; „The asymptotic solution of linear differential systems”, Clarendon Press, Oxford, England, 1989.

M. Eich, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt; „Nonlinear optical self-diffraction in a mesogenic side chain polymer“, *Makromol. Chem.* **186**, 2639-2647 (1985).

M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf; „Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals“, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 59 (1987).

A. Erdélyi (Ed.); „Higher transcendental functions. Volume I.“, McGraw-Hill, New York, USA, 1953.

T. Fischer, Fraunhoferinstitut für angewandte Polymerforschung, Golm; persönliche Mitteilung.

T. Fischer, L. Läsker, S. Czapla, J. Rübner, J. Stumpe; „Interdependence of photoorientation and thermotropic self-organization in photochromic liquid-crystalline polymers“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **298**, 213-220 (1997).

C. Flueraru, S. Schrader, H. Motschmann, V. Zauls; „Sensitivity analysis of ellipsometry applied to uniaxial optical films“, *Thin Solid Films* **379**, 15-22 (2000).

O. Francescangeli, S. Slussarenko, F. Simoni, D. Andrienko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov; „Light-induced surface sliding of the nematic director in liquid crystals“, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1855-1858 (1999).

T. Fuhrmann; „Azo- und stilbenhaltige Seitenkettenpolymere für optische Datenspeicher und holographische optische Elemente“, Dissertation Universität Marburg/Lahn (1997).

T. Fuhrmann, J. H. Wendorff; „Optical storage“ in: „Polymer Liquid Crystals“ Vol. 4 (Ed. W. Brostow, A. Collyer), Chapman & Hall 1997.

R. Gimenez, M. Piñol, J. L. Serrano; „Luminescent liquid crystals derived from 9,10-bis(phenylethynyl)anthracenes“, eingereicht bei *Chem. Mat.*

J. Griffiths; „Practical aspects of colour prediction of organic dye molecules“, *Dyes and Pigments* **3**, 211-233 (1982).

D. Haarer, T. Bieringer, C. Eisenbach, K. Fischer, R. Ruhmann, R. Wuttke, J. Stumpe, T. Fischer, L. Läscher, M. Rutloh, U. Claussen; „Verfahren zur Verstärkung von Information in photoadressierbaren Seitenkettenpolymeren“, dt. Patent DE 4431823 A1 (1994).

M. Han und K. Ichimura; „Tilt orientation of p-methoxyazobenzene side chains in liquid crystalline polymer films by irradiation with nonpolarized light“, *Macromolecules* **34**, 82-89 (2001).

M. Han und K. Ichimura; „In-plane and tilt reorientation of p-methoxyazobenzene side chains tethered to liquid crystalline polymethacrylates by irradiation with 365 nm light“, *Macromolecules* **34**, 90-98 (2001a).

M. Han, S. Morino, K. Ichimura; „Factors affecting in-plane and out-of-plane photoorientation of azobenzene side chains attached to liquid crystalline polymers induced by irradiation with linearly polarized light“, *Macromolecules* **33**, 6360-6371 (2000).

P. S. Hauge, F. H. Dill; „A rotating-compensator Fourier ellipsometer“, *Opt. Comm.* **14**, 431-437 (1975).

S. D. Hong, C. Chang, R. S. Stein; „Effect of the internal field on the birefringence of polyethylene crystals and on the anisotropy of polymer chains“, *J. Polymer Sci.* **13**, 1447-1459 (1975).

H.-J. Hofmann, R. Vetter, J. Epperlein; „Das spektrale und Dissoziationsverhalten der Zimtsäure und ihrer Substitutionsprodukte“, *J. Signal AM* **1. 3**, 211-220 (1973).

K. Ichimura; „Photoalignment of liquid crystal systems“, *Chem. Rev.* **100**, 1847-1873 (2000).

K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, T. Tamaki, K. Aoki; „Reversible alignment change of liquid-crystals induced by photochromic molecular films .4.“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, Suppl. 28-3, 289-292 (1989).

T. Ikeda; „Photochemical image storage in polymer liquid crystals“, *SPIE Proc.* **1665**, 221-229 (1992).

J. D. Jackson; „Classical electrodynamics”, John Wiley & Sons, New York, USA, 1975.

I. Jánossy und A. D. Lloyd; „Low-Power Optical reorientation in dyed nematics“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **203**, 77-84 (1991).

I. Jánossy und L. Szabados; „Optical reorientation of nematic liquid crystals in the presence of photoisomerization“, *Phys. Rev. E* **58**, 4598-4604 (1998).

W. H. de Jeu, P. Bordewijk; „Physical studies of nematic azoxybenzenes. II. Refractive indices and the internal field.“, *J. Chem. Phys.* **68**, 109-115 (1978).

M. Kasha; „Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates“, *Rad. Res.* **20**, 55-71 (1963).

N. Kawatsuki, C. Suehiro, T. Yamamoto; „Photoinduced alignment of photo-cross-linkable side-chain liquid crystalline copolymers comprising cinnamoyloxybiphenyl and cyanobiphenyl groups.“, *Macromolecules* **31**, 5984-5990 (1998).

A. Kawski und Z. Gryczyński; „On the determination of transition-moment directions from emission anisotropy measurements“, *Z. Naturforsch.* **41 a**, 1195-1199 (1986).

J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory; „Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films“, *Faraday Discuss.* **98**, 219-230 (1994).

C. Kempe, M. Rutloh, J. Stumpe; „Photo-reorientation of azobenzene side chain polymers parallel or perpendicular to the polarization of red HeNe light“, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S813-S823 (2003).

I. C. Khoo, H. Li, Y. Liang; „Optically induced extraordinarily large negative orientational nonlinearity in dye-doped liquid crystal“, *IEE J. Quant. Electron.* **29**, 1444-1447 (1993).

R. Kiefer; „Ordnungsparameter in farbstoffhaltigen nematischen Flüssigkristallen in Abhängigkeit von der molekularen Zusammensetzung“, Dissertation, Universität Freiburg i. Br., 1984.

H. Knobloch, S. Katholy, J. Hesse, H. Orendi, D. Prescher, R. Ruhmann, L. Brehmer; „Photoisomerization processes in Langmuir-Blodgett films monitored by ellipsometry“, *Mat. Sci. Eng. C* **5**, 307-310 (1998).

W. Knoll, W. Hickel, M. Sawodny, J. Stumpe, H. Knobloch; „Novel optical techniques for the analysis of polymer surfaces and thin films“, *Fres. J. Anal. Chem.* **341**, 272-278 (1991).

D. Y. K. Ko, J. R. Sambles; „Scattering matrix method for propagation of radiation in stratified media: attenuated total reflection studies of liquid crystals“, *J. Opt. Soc. Am. A* **5**, 1863-1866 (1988).

Ch. Kulinna, I. Zebger, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, H. W. Siesler; „Characterization of the segmental mobility of liquid-crystalline side-chain polyesters by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy“, *Macromol. Symp.* **83**, 169-181 (1994).

L. Läscher, T. Fischer, J. Stumpe, S. Kostromin, S. Ivanov, V. Shibaev, R. Ruhmann; „Photoinduced optical anisotropy in thin films of amorphous photochromic side chain polymers“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **246**, 347-350 (1994).

R. MacDonald, P. Meindl, S. Busch, H J. Eichler; „Highly sensitive reorientation of a nematic liquid crystal by photoexcitation of space charge fields“, *Proc. SPIE, 'Liquid Crystals II'*, **3475**, 134-142 (1998).

D. Marcuse; „TE modes of graded-index slab waveguides“, *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-9**, 1000-1006 (1973).

J. Michl, E. W. Thulstrup; „Spectroscopy with polarized light“, VCH Publishers Inc., USA, 1995.

A. Minakov, F. Adamovsky, C. Schick; „Ultrafast calorimetry on controlled cooling and heating up to 10,000 K/s and isothermally with millisecond time resolution“, *e-Polymers* 2003, no. P_001.

F. Moia, H. Seiberle, M. Schadt; „Optical LPP/LCP devices: A new generation of optical security elements“, Proc. SPIE **3973**, 196-203 (2000).

S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri; „Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene“, Chem. Phys. **71**, 87-99 (1982).

T. Moschny; „Synthese und Charakterisierung 2-N,N-dialkylaminosubstituierter Imidazole – Vorstufen und Folgeprodukte –“, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 1997. Programm: <http://www.struked.de/WinPPP>. Parameter beim Autor erhältlich.

J.-P. Moy; „Immersion ellipsometry“, Appl. Opt. **20**, 3821-3822 (1981).

M. Mukherjee, M. Bhattacharya, M. K. Sanyal, Th. Geue, J. Grenzer, U. Pietsch; „Reversible negative thermal expansion of polymer films“, Phys. Rev. E **66**, 061801-1 – 061801-4 (2002)

A. B. Myers, R. R. Birge; „The effect of solvent environment on molecular electronic oscillator strengths“, J. Chem. Phys. **73**, 5314-5321 (1980).

M. Nardin, W. F. Perger, A. Bhalla; „Algorithm 707. CONHYP: A numerical evaluator of the confluent hypergeometric function for complex arguments of large magnitudes“, ACM Trans. Math. Softw. **18**, 345-349 (1992).

A. Natansohn und P. Rochon; „Photoinduced motions in azo-containing polymers“, Chem. Rev. **102**, 4139-4175 (2002).

G. Otter, R. Honecker; „Atome-Moleküle-Kerne, Band I Atomphysik“, B. G. Teubner, Stuttgart, 1993.

T. G. Pedersen, P. S. Ramanujam, P. M. Johansen; „Quantum theory and experimental studies of absorption spectra and photoisomerization of azobenzene polymers“, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 2721-2730.

V. Percec, B. Hahn; „Liquid crystalline polymers containing heterocycloalkanediyl groups as mesogens. 7. Molecular weight and composition effects on the phase transitions of poly(methylsiloxane)s and poly(methylsiloxane-co-dimethylsiloxane)s containing 2-[4-(2(S)-methyl-1-butoxy)phenyl]-5-(11-undecanyl)-1,3,2-dioxaborinane side groups”, *Macromolecules* **22**, 1588-1599 (1989).

W. F. Perger, Michigan State University; persönliche Mitteilung.

F. Perrin; „La fluorescence des solutions. Induction moléculaire. Polarisation et durée d'émission - Photochimie.”, *Ann. Phys.* **12**, 169 (1929).

A. Petri; „Cholesterische, azofarbstoffhaltige Polysiloxane – Charakterisierung der photochemischen und photomechanischen Reaktionen und die Untersuchung ihrer Eignung für optische Anwendungen“, Dissertation, Universität Bonn (1993).

A. D. Polyanin, V. F. Zaitsev; „Handbuch der linearen Differentialgleichungen“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.

W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling; „Numerical recipes in pascal”, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989.

C. M. Ramsdale, N. C. Greenham; „Ellipsometric determination of anisotropic optical constants in electroluminescent conjugated polymers”, *Adv. Mater.* **14**, 212-215 (2002).

H. Rau; „Photoisomerization of azobenzenes” in „Photoreactive Thin Films” (Ed. Z. Sekkat und W. Knoll), Elsevier Science, USA, 2002.

U. Rodekirch, J. Rübner, D. Wolff, J. Springer; „New azo-dye containing side group copolymethacrylates“, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1943-1949 (1998).

R. Rosenhauer, T. Fischer, J. Stumpe; „Light-induced anisotropy of stilbene containing LC polymers and its thermal development by self-organization“, *Proc. SPIE* **5213**, 169-182 (2004).

M. Rutloh, I. Zebger, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler; „Photo-induced orientation effects parallel and perpendicular to the polarization vector of the incident laser light observed in the same azobenzene-containing LC polymer film“, *Polymer Preprint* **39**, 324 (1998).

E. Sackmann, H. Möhwald; „Relation between the principal polarizabilities of a molecule and its average orientation in nematic liquid crystals“, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 467-470 (1971).

C. Sanchez, R. Alcala, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam; „Effect of heat and film thickness on a photoinduced phase transition in azobenzene liquid crystalline polyesters“, *J. Appl. Phys.* **93**, 4454-4460.

M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov; „Surface-induced parallel alignment of liquid-crystals by linearly polymerized photopolymers“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155-2164 (1992).

H.-W. Schmidt; „Dichroic dyes and liquid crystalline side chain polymers“, *Adv. Mater.* **7**, 218-224 (1989).

M. Scholz, H.-J. Köhler; „Quantenchemie. Ein Lehrgang. Band 3. Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie“, Ed. W. Haberditzl, M. Scholz, L. Zülicke, VEB Dt. Verlag d. Wissenschaften, 1981.

H. Schopper; „Zur Optik dünner doppelbrechender und dichroitischer Schichten“, *Z. Phys.* **132**, 146-170 (1952).

M. Schubert; „Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems“, *Phys. Rev. B* **53**, 4265-4274 (1996).

H. Seiberle, C. Benecke, T. Bachels; „Photo-aligned anisotropic optical thin films“, *SID 03 Digest*, 1162-1165 (2003).

E. Shen, R. Pizszczek, B. Dziadul, B. Narasimhan; „Microphase separation in bioerodible copolymers for drug delivery“, *Biomaterials* **22**, 201-210 (2001).

V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko; „Photoactive liquid-crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties“, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 729-836 (2003).

V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, S. A. Ivanov; „Comb-shaped polymers with mesogenic side groups as electro- and photooptical active media“ in „Polymers as electrooptical and photooptical active media“ (Ed. V. Shibaev), Springer, Berlin (1996).

T. Sriksirin, V. Cimrova, B. Schiewe, M. Tzolov, R. Hagen, S. Kostromine, T. Bieringer, D. Neher; „An investigation of the photoinduced changes of absorption of high-performance photoaddressable polymers“, *ChemPhysChem* **3**, 335-342 (2002).

J. J. P. Stewart; „Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method.“, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).

J. J. P. Stewart; „Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications“, *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989).

B. Sapich; „Einfluss photochemischer Prozesse auf Dynamik und Ordnung photochromer Polymere“, Dissertation, Universität Potsdam, 2001.

J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin, R. Ruhmann; „Photo-orientation in amorphous and aligned films of photochromic liquid crystalline polymers“, *Thin Solid Films* **284-285**, 252-256 (1996).

J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner; „Photoreaction in mesogenic media, 5. Photoinduced optical anisotropy of liquid-crystalline side-chain polymers with azochromophores by linearly polarized light of low intensity“, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 81-87 (1991).

J. Stumpe, T. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer; J. G. Meier; „Photoinduced alignment of LC polymers by the combination of photoorientation and thermotropic self-organization“, *SPIE Proc.* **3800**, 150-163 (1999).

J. Suermann, Merck, Darmstadt; persönliche Mitteilung.

T. Sugiyama, Y. Takeda, M. Fukuda; „On the numerical computation of confluent hypergeometric function with zonal polynomials of order 3”, *J. Jpn. Soc. Comp. Statist.* **11**, 1-8 (1998).

H. Suzuki; „Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules”, Academic Press, New York, USA, 1967.

M. Tanaka, I. Ninomiya, T. Torii, T. Hasegawa, K. Hatano, Y. Hatano, T. Yoshida, K. Tone, T. Kobayashi, T. Hosono; „Scientific subroutine library II“, Fujitsu, Tokio, Japan, 1987.

K. Tawa, W. Knoll; „Out-of-plane photoreorientation of azo dyes in polymer thin films studied by plasmon resonance spectroscopy”, *Macromolecules* **35**, 7018-7023 (2002).

N. M. Temme; „The numerical computation of the confluent hypergeometric function $U(a, b, z)$ ”, *Numer. Math.* **41**, 63-82 (1983).

T. Todorov, N. Tomova, L. Nikolova; „High sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy”, *Opt. Commun.* **47**, 123-126 (1983).

T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova; „Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence”, *Appl. Opt.* **23**, 4309-4312 (1984).

M. Traetteberg, I. Hilmo, K. Hagen; „A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-azobenzene“, *J. Mol. Struct.* **39**, 231-239 (1977).

H. de Vries; „A new approach to the continuum theory of birefringence of oriented polymers”, *Colloid & Polymer Sci.* **257**, 226-238 (1979).

K. Weber; „Molekulare Orientierung durch biaxiale sequentielle Verstreckung von aromatischen Polyestern untersucht mittels der polarisierten Fluoreszenz“, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1994.

- J. H. Wendorff und M. Eich; „Nonlinear Optical Phenomena in liquid crystalline side chain polymers“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **169**, 133-166 (1989).
- J. M. White, P. F. Heidrich; „Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis“, *Appl. Opt.* **15**, 151-155 (1975).
- E. Wolarz; „Determination of some dye parameters by polarized fluorescence spectroscopy“, *Z. Naturforsch.* **47a**, 807-812 (1992).
- E. Wolarz, E., H. Moryson, H., D. Bauman; „Dichroic fluorescent dyes for ‚guest-host‘ liquid crystal displays“, *Displays* **13**, 171-178 (1992).
- Y. Wu, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Q. Zhang; „Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 4. Dynamic study of the alignment process“, *Polymer* **40**, 4787-4793 (1999).
- Y. Wu, T. Ikeda, Q. Zhang; „Three-dimensional manipulation of an azo polymer liquid crystal with unpolarized light“, *Adv. Mater.* **11**, 300-302 (1999a).
- Y. Wu, J. Mamiya, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Q. Zhang; „Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 6. Biaxiality and three-dimensional reorientation“, *Macromolecules* **32**, 8829-8835 (1999).
- A. Yacoubian und T. M. Aye; „Enhanced optical modulation using azo-dye polymers“, *Appl. Opt.* **32**, 3073-3080 (1993).
- S. Yamamoto, Y. Koyamada, T. Makimoto; „Normal-mode analysis of anisotropic and gyrotropic thin-film waveguides for integrated optics“, *J. Appl. Phys.* **43**, 5090-5097 (1972).
- O. Yaroschuk, T. Sergan, J. Lindau, S. N. Lee, J. Kelly, L.-C. Chien; „Light induced structures in liquid crystalline side-chain polymers with azobenzene functional groups“, *J. Chem. Phys.* **114**, 5330-5337 (2001).

O. Yaroshchuk, A. D. Kiselev, Yu. Zakrevskyy, J. Stumpe, J. Lindau; „Spatial reorientation of azobenzene side groups of a liquid crystalline polymer induced by linearly polarized light”, *Eur. Phys. J. E* **6**, 57-67 (2001).

O. Yaroshchuk, T. Sergan, J. Kelly, I. Gerus; „Spatial anisotropy in poly(vinylcinnamate) films”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 275-279 (2002).

C. Zannoni; „A theory of time dependent fluorescence depolarization in liquid crystals”, *Mol. Phys.* **38**, 1813-1827 (1979).

I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted; „Photoorientation of a liquid-crystalline polyester with azobenzene side groups: Effects of irradiation with linearly polarized red light after photochemical pretreatment”, *Macromolecules* **36**, 9373-9382 (2003).

Danksagungen

Meinem Betreuer, Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Stumpe danke ich sehr herzlich für die Themenstellung, für sein stetes Interesse an der Arbeit, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, viele wertvolle Anregungen und die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. L. Brehmer danke ich für die Begleitung meiner Arbeit und die Möglichkeit, an den Seminaren des Lehrstuhls für Physik kondensierter Materie der Universität Potsdam teilzunehmen.

Ebenso danke ich ihm, sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Schulz und Herrn Dr. U. Buller für die bereitwillige Überlassung von Institutseinrichtungen des Instituts für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik in Teltow und Berlin und des Fraunhofer-Instituts für angewandte Polymerforschung in Golm.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Insbesondere möchte ich Herrn T. Fischer für zahlreiche anregende Diskussionen, die Leitung der Teilprojekte in den EU-Projekten Photoflu und INCELL und die Einarbeitung in die Thematik danken.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Frau Dr. O. Kulikovska für fruchtbare Diskussionen.

Für die Überlassung von Polymeren bin ich R. Ruhmann (micro resist technology, Berlin), S. Kostromin (Bayer AG, Leverkusen), S. Czaplá (Technisch Universität Berlin), A. Vinuales (Universität Zaragoza), G. Galli (Universität Pisa) und I. Zebger (Universität Essen) zu Dank verpflichtet.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn S. Kleinschmidt, Herrn Kranepuhl, Herrn Schüler und den anderen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physik der Universität Potsdam für ihre fachkundige Hilfe bei der Konstruktion und Herstellung von technischen Gerätschaften zur Durchführung meiner Experimente.

Herrn M. Rutloh, Frau Dr. B. van der Zande, Frau R. Rosenhauer und Herrn C. Kempe danke ich für die Herstellung einiger Schichten und für anregende Diskussionen.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. A. Wedel für die Überlassung seines spektroskopischen Ellipsometers.

Für wertvolle Hinweise bei der Justage des Prismenkopplers danke ich Herrn Dr. V. Zauls.

Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Orendi für wertvolle Hinweise beim Aufbau des Nullellipsometers.

Herrn Prof. Dr. L. Zülicke und seinen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Potsdam und Herrn T. Moschny danke ich für wertvolle Diskussionen.

Für DSC-Messungen bin ich Frau A. Kohlmeier und Herrn Dr. M. Horn dankbar.

Frau Dr. K. Gharagozloo-Hubmann bin ich für die Durchführung von rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. T. Geue danke ich für die Durchführung von Röntgenmessungen und wertvolle Hinweise.

Ich danke Herrn B. Bister für NMR-Untersuchungen und Herrn Dr. S. Bruzzano für GPC-Untersuchungen eines Polymers.

Bei allen Mitgliedern des Instituts für Physik der Universität Potsdam, des Instituts für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik in Teltow und des Fraunhofer-Instituts für angewandte Polymerforschung in Golm, die nicht namentlich erwähnt sind, möchte ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Herrn Prof. Dr. K. Ichimura, Herrn Dr. S. Morino und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe vom Research Laboratory of Resources Utilization am Tokyo Institute of Technology in Yokohama in Japan danke ich für die freundliche Aufnahme und die Gelegenheit zu Messungen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, 18. April 2004

Carl Christoph Jung