

Lichtinduzierte Orientierungsprozesse in Azobenzene-Polymeren

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht am

Institut für Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

vorgelegt von Diplom-Chemiker

Thomas Fischer

Potsdam, September 2005

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Licht, Absorption und Photoselektion.....	1
1.2. Photoorientierung	5
1.3. Photoisomerisierung von Azobenzen.....	7
1.4. Selbstorganisation und Ordnung	10
1.5. Flüssigkristalline Polymere	12
1.6. Problemstellung.....	18
2. Photoorientierung in isotropen Schichten azobenzehaltiger Polymere	20
2.1. Photoorientierung von Azobenzen- Homopolymeren.....	20
2.2. Kooperative Photoorientierung in amorphen Copolymeren	25
2.3. Einfluss der nicht-photochromen Seitengruppe auf die Photoorientierung	27
2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation.....	31
2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung.....	38
2.6. Zusammenfassung des Kapitels	48
3. Photoreorientierung in anisotropen Schichten azobenzehaltiger Polymere	49
3.1. Vergleich von lichtinduzierter Orientierung und Reorientierung	50
3.2. Einfluss der Spacerlänge auf die Photoreorientierung	54
3.3. Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Photoreorientierung	61
3.4. Kooperativität der Photoreorientierung.....	67
3.5. Einfluss von Glasübergangstemperatur und Leistungsdichte	69
3.6. Störung der flüssigkristallinen Eigenschaften und Photoreorientierung.....	74
3.7. Zusammenfassung des Kapitels	77
4. Photoreorientierung in LB-Multilayern	79
4.1. Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polyglutamat LB-Multilayer	79
4.2. Modifizierung der Ordnung durch unpolarisierte Bestrahlung	85
4.3. Thermische ZE-Isomerisierung in Polyglutamat LB-Filmen.....	88
4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung	94
4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten	104
4.6. Vergleich Reorientierung im LB-Multilayer mit Photoorientierung im SC-Film .	116
4.7. Zusammenfassung des Kapitels	118
5. Zusammenfassung	120

Danksagung

Erklärung

Literaturverzeichnis

Anhang

1. Einleitung

Viele funktionale Strukturen in Natur und Technik besitzen richtungsabhängige Eigenschaften. Die Anisotropie der Eigenschaften folgt aus einem anisotropen Aufbau der Strukturen, der spontan erfolgen kann, wie im Fall der Selbstorganisation oder durch äußere Einwirkung, wie Licht erzeugt und modifiziert werden kann.

1.1. Licht, Absorption und Photoelektron

Die Wechselwirkung von Licht und "gegenständlicher" Materie, in Form von Atomen, Ionen und Molekülen ist von großer Bedeutung in biologischen und technischen Systemen. Sie gewinnt in der heutigen Zeit auch in zunehmendem Maße an technologischem Gewicht. Visualisierung, Verarbeitung und Speicherung von Informationen auf der Basis lichtinduzierter Prozesse in organischen Funktionsmaterialien spielen dabei eine wesentliche Rolle.

Licht, als elektromagnetische Strahlung, fasst man als "zusammengesetzte" Welle auf. Eine magnetische und eine elektrische Welle überlagern sich derart, dass die Ausbreitungsrichtungen zusammenfallen, jedoch die Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehen. Die Amplituden des magnetischen und des elektrischen Anteils werden mit Vektoren (E und H) beschrieben. Für die Betrachtung der Lichtwelle wird jedoch zumeist nur der elektrische Anteil benutzt.

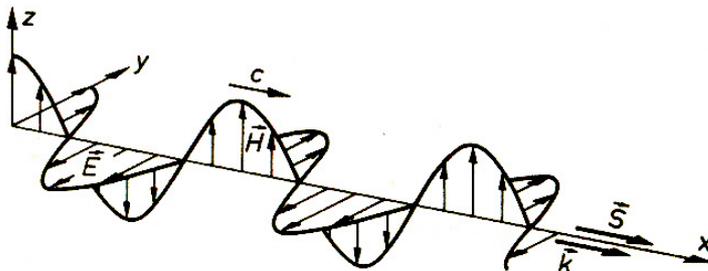


Abb. 1.1:
Die elektromagnetische Welle [1]

Natürliches Licht ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vielzahl von Wellenzügen, die jeweils ein Lichtquant beschreiben, Ebenenscharen bilden. Es existiert keine bevorzugte Schwingungsebene. Man bezeichnet es daher als unpolarisiertes Licht. Wenn Licht in Wechselwirkung mit Körpern oder Substanzen tritt, kann jedoch das Ergebnis von der Lage der Schwingungsebene beeinflusst oder bestimmt werden. Beispiele hierfür sind unter anderem die Reflexion an Grenzflächen oder die Ausbreitung in anisotropen, transparenten Medien. Wenn Licht einen anisotropen Einkristall in einer Richtung durchstrahlt, die nicht mit der optischen Achse (Richtung, in der der Kristall optisch isotrop ist) zusammenfällt, so breiten sich die Wellenzüge in Abhängigkeit von der Schwingungsebene mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus. Sie werden dadurch unterschiedlich stark gebrochen.

1.1. Licht, Absorption und Photoelektron

Auf diese Weise wird der Lichtstrahl in zwei Komponenten zerlegt, die beide bevorzugte Schwingungsebenen besitzen. Sie unterscheiden sich dadurch, dass die Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehen.

Licht mit einer bevorzugten Schwingungsebene wird als polarisiertes Licht bezeichnet. Es lassen sich hier grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden: Dreht sich die Vorzugsebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, so handelt es sich um zirkular polarisiertes Licht, verändert sich die Lage hingegen nicht, so liegt linear polarisiertes Licht vor.

Die Wechselwirkung von Licht mit Molekülen kann auf unterschiedlichste Weise verlaufen, eine besondere Rolle spielt hier die Absorption. Bei diesem Prozess wird das Lichtquant vom Molekül aufgenommen, wodurch es selbst in einen energetisch höheren, angeregten Zustand versetzt wird. Durch die Absorption können sich physikalische und chemische Eigenschaften des Moleküls verändern. So wird zum Beispiel die elektronische Struktur des Moleküls verändert. Dies kann zur Veränderung des Dipolmoments führen. Durch die Absorption befindet sich das Molekül in einem energiereicheren, angeregten Zustand mit veränderter Elektronenstruktur und veränderten Eigenschaften. Aus dem angeregten Zustand gelangt das Molekül in seinen Grundzustand durch diskrete Energieabgabe (Fluoreszenz, Phosphoreszenz), ungerichtete Energieabgabe (Schwingungsrelaxation) oder durch eine chemische Reaktion (Photoreaktion). Die unterschiedlichen Desaktivierungsprozesse werden im allgemeinen Jablonski-Diagramm in Abbildung 1.2 verdeutlicht.

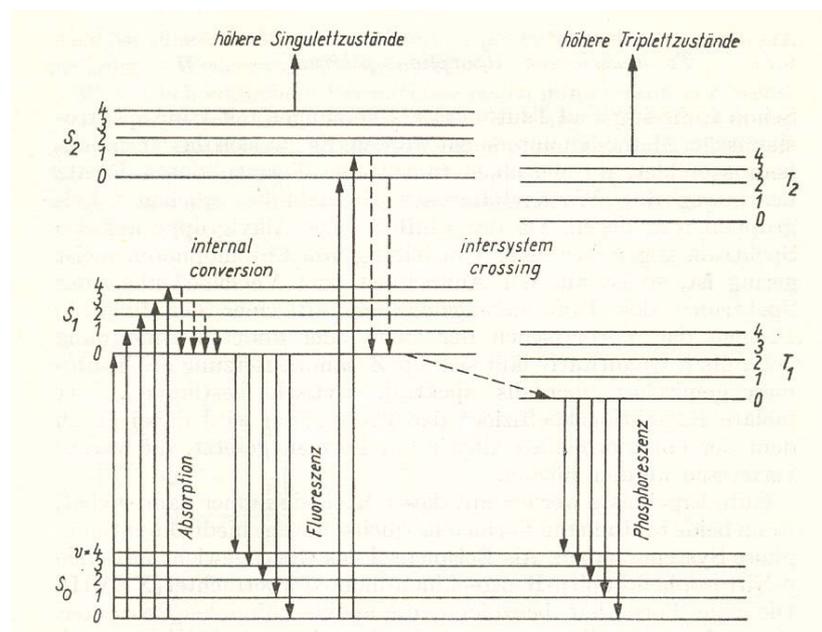


Abb. 1.2:
Allgemeines
Jablonski-Diagramm [2]

Photoreaktionen sind chemische Reaktionen angeregter Moleküle oder Reaktionen, die zwischen angeregten Molekülen und anderen erfolgen.

Da die einzelnen energetischen Zustände von Molekülen diskreter Natur sind, können nur bestimmte Energiequanten aufgenommen werden. Die elektronische Struktur eines Moleküls, seine "Gestalt" ist nicht beliebig veränderlich, sondern kann nur bestimmte, den Zuständen entsprechende Formen annehmen. Die Veränderung der Struktur durch einen Übergang von einem Zustand zum anderen wird durch das Produkt beider Wellenfunktionen widerspiegelt. Es wird als Übergangsmoment bezeichnet und ist ebenfalls eine gerichtete Größe. Ist dieser Übergang nicht symmetrisch im Sinne von Kompensation mit anderen gleichartigen Übergängen und darüber hinaus an ein anisometrisches Molekülgerüst (unterschiedliche räumliche Ausdehnung) gebunden, wird die gerichtete Absorption zu einer gerichteten Eigenschaft des Moleküls. Einen Idealfall stellt das Zusammenfallen der Ausrichtung der Molekül-Längsachse und des Übergangsmoments dar. In diesem Fall ist eine Absorption umso wahrscheinlicher, je kleiner der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor (\vec{E}) des Lichtes und dem Übergangsmoment des Moleküls (\vec{M}) ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional $\cos^2(\omega)$, wobei ω den Winkel darstellt, der von E und M eingeschlossen wird [3]. Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption wird also nicht nur durch die Energie des Lichtquants bestimmt, sondern auch von der Lage der Schwingungsebene des E -Vektors bezüglich der Lage des Übergangsmomentes, die wiederum durch die Moleküllage bestimmt wird (Abb. 1.3). Dieser Zusammenhang stellt auch die molekulare Grundlage der winkelabhängigen Absorption und des Dichroismus dar.

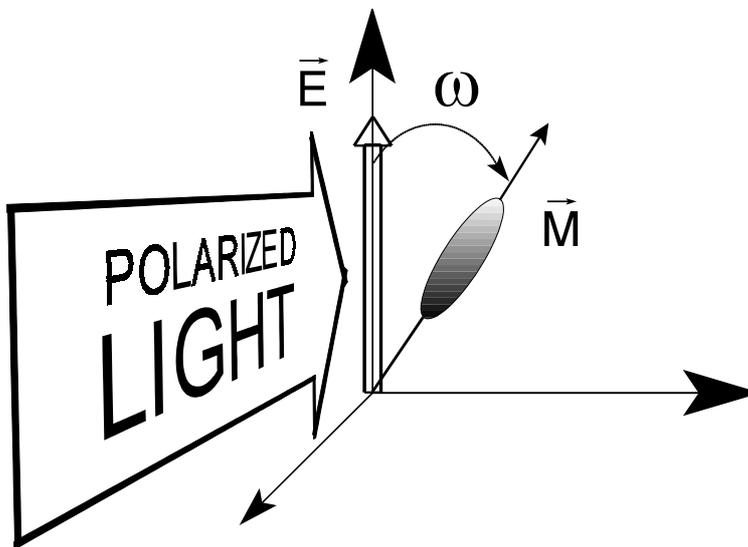


Abb. 1.3:
Lage des Moleküls und des
elektrischen Vektors

Trifft nun linear polarisiertes Licht auf ein Ensemble von zufällig ausgerichteten Molekülen, so werden bevorzugt jene angeregt, deren Übergangsmoment im geringsten Winkel zum E -Vektor liegen. Für jene, die nahezu senkrecht liegen, besteht nur eine geringe

Übergangswahrscheinlichkeit. Dieser Zusammenhang wird winkelabhängige PhotoSelektion genannt [4].

In Folge soll die Desaktivierung über photochemische Reaktionen näher diskutiert werden: In einem Ensemble von Molekülen mit isotroper Ausrichtung und Verteilung reagieren die Moleküle am wahrscheinlichsten, die parallel zum E-Vektor ausgerichtet sind. Damit wird die ehemals isotrope Verteilung zu einer anisotropen, in der senkrecht zum E-Vektor die Moleküle unverändert bleiben, während parallel dazu die Produktbildung erfolgt. Dieser Zustand kann jedoch nur beobachtet werden, wenn der Einfluss dieses winkelabhängigen Prozesses größer ist, als der der thermisch verursachten, ungerichteten Translations- und Rotationsbewegungen der Moleküle. In Abbildung 1.4 wird schematisch ein solcher Zustand dargestellt.

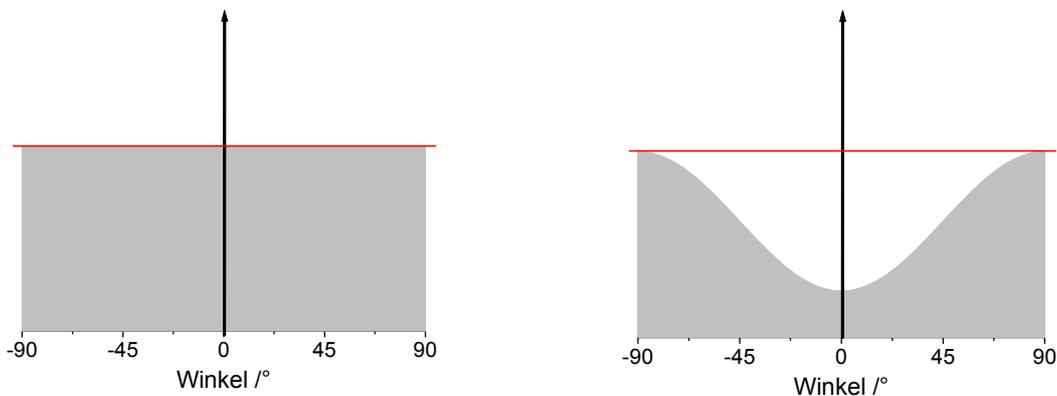


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der Verteilung der Moleküle vor und nach einer winkelabhängigen Photoreaktion

Winkelabhängige PhotoSelektion wurde erstmals 1929 von Weigert beobachtet. Weigert beschrieb zunächst den „Photodichroismus“ in Fotoplatten und später das winkelselektive Ausbleichen von Sehpurpur in trocknen Gelatine-Schichten [5, 6].

Ein weiteres Beispiel einer winkelabhängigen Photoreaktion stellt die [2+2] Photocycloaddition von Zimtsäure- oder Cumarinderivaten dar. Parallel zum E-Vektor erfolgt vorrangig die Bildung der Cycloaddukte, während senkrecht dazu die Edukte erhalten bleiben (Abb. 1.4). In realen Polymersystemen können ungerichtete Molekül- oder Segmentbewegungen nicht ausgeschlossen werden. Da auch das Übergangsmoment oft nicht vollständig in der Molekül-Längsachse liegt, ist das beobachtete Verhalten ein zunehmendes, winkelabhängiges Umsetzen (Ausbleichen) der Edukte. Depolarisations- und Energieübertragungsprozesse können die Winkelselektivität der Anregung und Produktbildung stark verringern.

Winkelabhängige Photoreaktionen waren Gegenstand vieler Arbeiten und Publikationen [7-14] und werden auch heute weiter untersucht, da ihnen durch die Photoalignment-Technologie große technische Bedeutung bei der Produktion von Flüssigkristalldisplays zukommt. Die makroskopische Ausrichtung von Flüssigkristallen ist ein Grenzflächeneffekt, der durch die anisotrope Verteilung der Photoprodukte induziert wird. Die Vorteile dieser Technologie liegen in der Möglichkeit, Bereiche mit verschiedenen Orientierungsrichtungen zu realisieren, was mit der herkömmlichen mechanischen Reibetechnik nicht möglich ist. Durch Photoalignment können so Multidomänen-Strukturen aufgebaut werden, die zu einer wesentlichen Verringerung der Blickwinkelabhängigkeit und zur Erhöhung des Kontrastes führen.

1.2. Photoorientierung

Ein anderes Verhalten wird beobachtet, wenn Anregung und photochemische Desaktivierung in einer monomolekularen Reaktion zu einem metastabilen Produkt führen, das sich seinerseits durch Anregung oder durch eine thermische Reaktion in das Edukt umwandelt. Eine hierfür typische Verbindungsklasse stellen Azobenzen-Derivate dar.

Die Wirkungsmechanismen der Photoorientierung werden von Michl und Thulstrup [3] wie folgt beschrieben: Ein über den Mechanismus der Photoselektion durch linear polarisiertes Licht angeregtes Molekül gibt thermische Energie an seine nächste Umgebung ab und versetzt diese kurzzeitig in einen niedriger viskosen Zustand. Dadurch wird die Beweglichkeit in diesem Bereich kurzzeitig erhöht und das Chromophor kann durch ungerichtete thermische Bewegung seine Lage verändern. Die Energie wird durch Wärmeleitung schnell abgeführt und die neue Lage eingefroren. In dieser Lage besteht eine zum Ausgangszustand verschiedene Anregungswahrscheinlichkeit. Ist der Winkel zwischen Übergangsmoment in der neuen Lage und Polarisationssebene näher an 90° , wird eine erneute Anregung weniger wahrscheinlich. Somit kommt es bevorzugt zur Anregung und damit zur Lageveränderung für die Moleküle, deren Lage einen kleinen Winkel zur Polarisationssebene des aktinischen Lichtes bildet. Erfolgt nun dieser Vorgang durch Photoselektion sehr häufig, kann es zur Ausbildung einer Vorzugsorientierung eines Ensembles von Chromophoren kommen. Da jedoch der Prozess der Photoorientierung bisher nur zweifelsfrei für Azobenzen-Derivate gezeigt werden konnte, scheint eine durch die Isomerisierung bewirkte Lageveränderung eher Voraussetzung für diesen Prozess zu sein, als eine bloße lokale Erwärmung, wie oben beschrieben. Demnach kann der Photoorientierungsprozess besser wie folgt beschrieben werden: Die Absorption der individuellen Azobenzengruppe ist dem Quadrat des Kosinus des

1.2. Photoorientierung

Winkels zwischen dem elektrischen Feldvektor des aktinischen Lichtes und der Richtung des Übergangsmoments, das mit der Molekül-Längsachse der E-Isomeren nahezu zusammenfällt, proportional. Die EZ-Isomerisierung bewirkt einerseits eine Störung der Matrix und zum anderen stellt sich in ein wellenlängenabhängiges photostationäres Gleichgewicht ein. Die wiederholte winkelabhängige Anregung durch die linear polarisierte Bestrahlung, führt zu einer Änderung der Orientierung der photochromen Gruppen bei jedem Isomerisierungsschritt. Dadurch wird Absorptionswahrscheinlichkeit verändert. Durch die wiederholte Abfolge von winkelabhängiger Anregung der photochromen Gruppen und die daraus folgenden EZ- und ZE-Photoisomerisierungs- sowie Rotationsdiffusionsschritte wird photochemisch ein physikalischer Reorientierungsprozess induziert. Dieser Prozess bewirkt die Anreicherung der photochromen Gruppen senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes, da diese nicht mehr angeregt werden. Die wesentlichen Schritte der Photoorientierung sind schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 1.5):

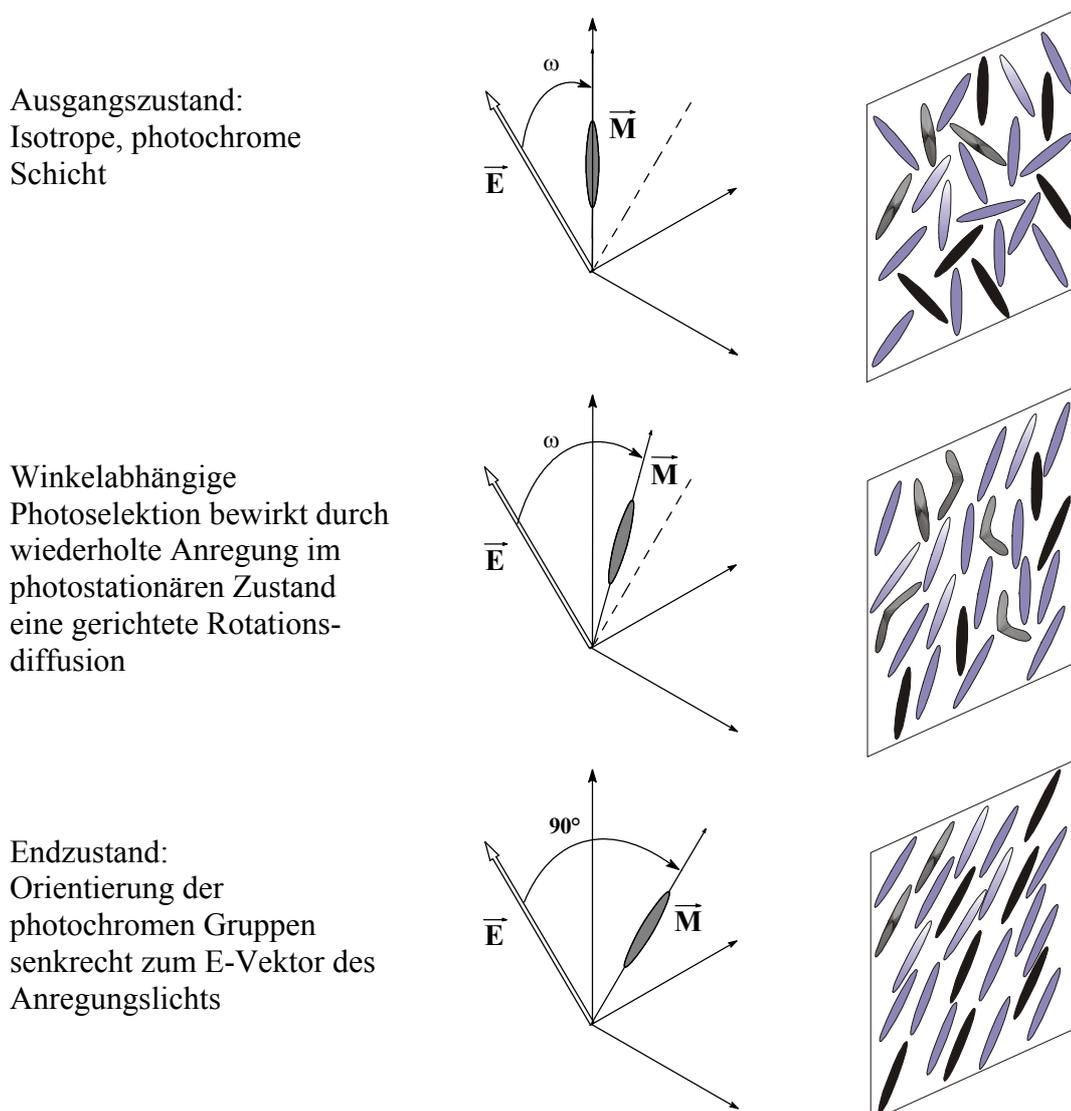


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der Photoorientierung

Unterliegen die angeregten Moleküle einer Desaktivierung, die ihre ursprüngliche Lage verändert und sind diese dem gleichen Prozess erneut unterworfen, kann es zum Entstehen einer veränderten, nicht mehr zufälligen Verteilung der Moleküllagen kommen, da ihre Gleichberechtigung aufgehoben wird. Dies kann jedoch nur eintreten, wenn der Einfluss dieses Prozesses größer ist, als der der thermisch verursachten Bewegung der Moleküle. So ist der Glaszustand von Polymeren ausreichend viskos, um die thermische Bewegung einzuschränken und die ordnende Wirkung der Photoorientierung zu unterstützen.

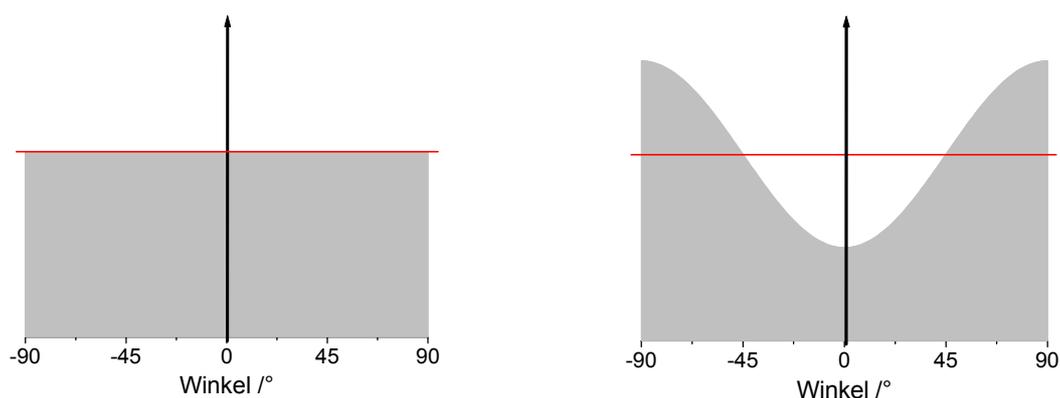


Abb. 1.6: Schematische Darstellung der Verteilung der Moleküle vor und nach der Photoorientierung

In der Abbildung 1.6 wird das Resultat einer erfolgten Photoorientierung schematisch dargestellt. Im Unterschied zur winkelselektiven Photoreaktion (Abb. 1.4) werden die Azobenzengruppen in paralleler Lage zum E-Feld-Vektor abgereichert. Sie reichern sich jedoch senkrecht dazu an und werden nicht in Photoprodukte überführt.

Photoorientierung wurde erstmals 1984 durch Todorov [15] beschrieben. Todorov beobachtete nach linear polarisierter Bestrahlung einer isotropen PVA-Schicht mit Methyl-Orange eine Erhöhung der Extinktion senkrecht zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts. Die Extinktionserhöhung senkrecht zur Polarisationssebene belegt die Anreicherung der photochromen Verbindung in dieser Richtung.

Die Photochemie bzw. das Verhalten von Azobenzenderivaten soll im weiteren näher beschrieben werden, da sie die Grundlage für die Photoorientierung als lichtinduzierten, winkelabhängigen Orientierungsprozess darstellen.

1.3. Photoisomerisierung von Azobenzen

Das UV/vis-Spektrum des Azobenzens weist drei Banden auf. Sie werden von den Benzen-Übergängen um 240nm ($\phi\phi^*$), dem $\pi\pi^*$ -Übergang bei 330nm (E-Isomer) und dem $n\pi^*$ -Übergang bei 450nm verursacht. Die Photoisomerisierung erfolgt bei Anregung im $\pi\pi^*$ -

1.3. Photoisomerisierung von Azobenzenen

Bereich über einen Rotationsmechanismus. Bei Anregung im $n\pi^*$ -Bereich hingegen verläuft sie über einen Inversionsmechanismus [16, 17]. Die Photoisomerisierung des Azobenzens bewirkt Änderungen seiner molekularen Eigenschaften, wie der geometrischen und Elektronenstruktur, der Polarität und der Richtung des Übergangsmomentes, indem die stäbchenförmigen E-Isomeren durch die Bestrahlung in "gebogene" Z Isomere überführt werden. Zwischen beiden Struktur-Isomeren stellt sich bei fortwährender Bestrahlung ein wellenlängenabhängiges dynamisches Gleichgewicht ein. Das Isomerenverhältnis im photostationären Gleichgewicht wird im wesentlichen von den Quantenausbeuten der EZ- und der ZE-Photoisomerisierung sowie den Extinktionskoeffizienten der Isomeren bei der Bestrahlungswellenlänge bestimmt. Das Isomerenverhältnis kann bei Kenntnis dieser Größen wie folgt ermittelt werden [16]:

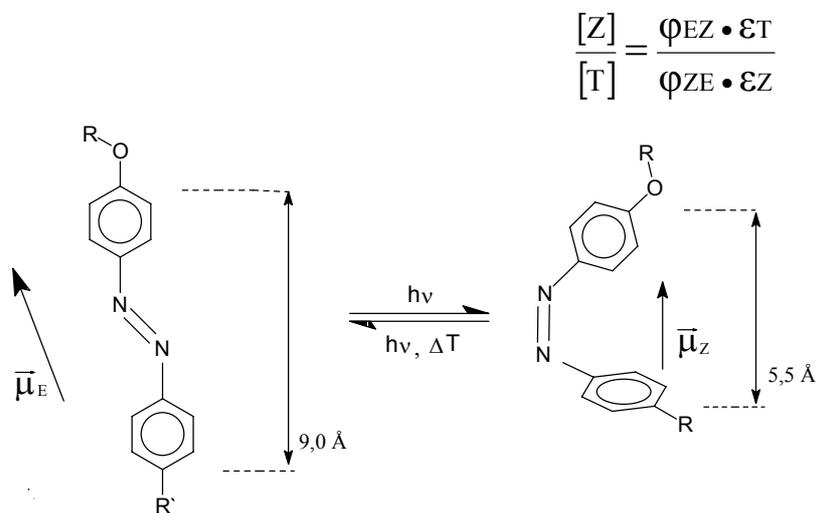


Abb. 1.7: Photoisomerisierung und thermische Reaktion des Azobenzens

Da die ZE-Quantenausbeuten häufig 4mal ($\pi\pi^*$) bis 2mal ($n\pi^*$) so hoch sind wie die der EZ-Photoisomerisierung [17], kann der Ausdruck vereinfacht werden und das Isomerenverhältnis entspricht annähernd einem Viertel bzw. der Hälfte des Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten an Anregungswellenlänge.

Da das E-Isomer das thermodynamisch Stabilere ist und die Aktivierungsbarriere bei Raumtemperatur überwunden werden kann, erfolgt auch eine thermische Isomerisierung des Z-Isomers in das E-Isomer in Konkurrenz zu den photochemischen Reaktionen. In verschiedenen Untersuchungen [18] konnte gezeigt werden, dass das Isomerenverhältnis im photostationären Zustand deutlich durch die thermische ZE-Isomerisierung beeinflusst wird. Dieser Einfluss bewirkt eine Senkung des Z-Isomergehaltes, wie durch temperaturabhängige Experimente deutlich gezeigt werden konnte. Die Höhe der Aktivierungsbarriere hängt stark von der Substitution an den Phenylringen ab. So führt eine

Donor/Akzeptor-Substitution zu einer drastischen Erhöhung der Geschwindigkeit der thermischen ZE-Isomerisierung.

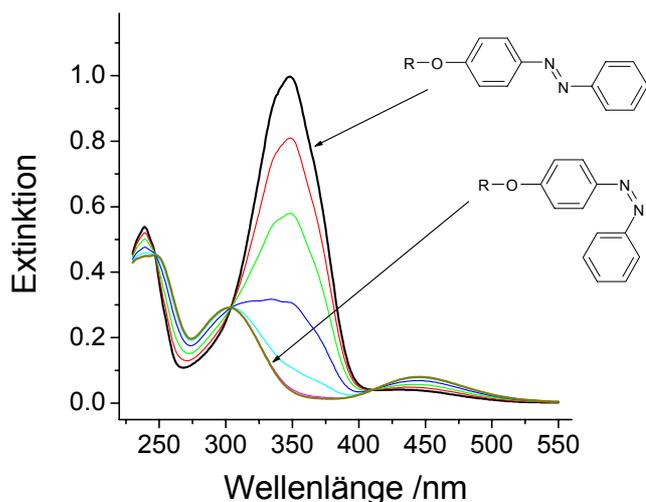


Abb. 1.8:
Photoisomerisierung eines Azobenzene-Derivates in THF-Lösung

Durch die Stärke der Donor/Akzeptor-Substitution wird außerdem die Lage des $\pi\pi^*$ -Überganges wesentlich beeinflusst. In Abbildung 1.9 wird dieser Einfluss an ausgewählten Azobenzene-Derivaten verdeutlicht. Bei unsubstituiertem Azobenzene liegt das Absorptionsmaximum bei 320nm. Eine Alkoxy-Substitution in 4-Position führt zu einer bathochromen Verschiebung auf 345nm. Die Einführung eines Akzeptors in der 4'-Position erhöht die bathochrome Verschiebung zusätzlich. Ein Dialkylamino-Donor in der 4- oder 4'-Position führt zu einem Maximum um 420nm und dadurch schon zur teilweisen Überlagerung von $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Übergang. Eine weitere Erhöhung der Stärke der Donor/Akzeptor-Substitution verschiebt das $\pi\pi^*$ -Maximum noch weiter in bathochrome Richtung.

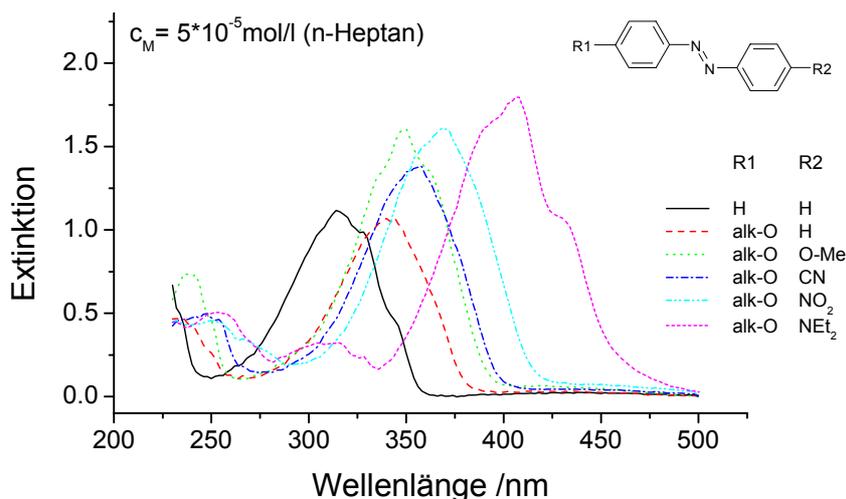


Abb. 1.9:
Einfluss der Substitution in 4/4'-Position auf das UV/vis-Spektrum in Lösung

1.4. Selbstorganisation und Ordnung

Gegenständliche Materie besitzt die Fähigkeit, Strukturen auszubilden und sich somit zu größeren Systemen zu organisieren. Atome, Moleküle und Ionen können Bindungen eingehen, Assoziate bilden oder auf andere Art mit einander in Wechselwirkung treten. Grundlage dieser Fähigkeit zur Selbstorganisation sind Eigenschaften, die den einzelnen Elementen des Systems innewohnen. Die Formierung von supramolekularen Strukturen beruht zum Beispiel auf Moleküleigenschaften wie Dipolmoment, Polarisierbarkeit, Ladungsverteilung oder geometrische Gestalt. Flüssigkristalline Phasen sind eine Form der supramolekularen Strukturen. Ursache für die Ausbildung dieser Phasen ist im Falle der lyotropen Flüssigkristalle die räumliche Trennung von lyophilen und lyophoben Eigenschaften in einem Molekül.

Im Falle der thermotropen Flüssigkristalle ist die Ursache für die Selbstorganisation eine stark ausgeprägte Formanisotropie der Moleküle. Das heißt, die einzelnen Molekülachsen besitzen sehr unterschiedliche Ausdehnungen. Aufgrund dieser Formanisotropie bilden sich zwischen den Molekülen anisotrope, gerichtete Wechselwirkungen aus. Thermotrope Flüssigkristalle wurden 1888 erstmals von Reinitzer und Lehmann [18, 19] bei Cholesteryl-Benzoaten beschrieben und untersucht. Die flüssigkristallinen Phasen lassen sich weder den isotropen Flüssigkeiten, noch den Kristallen zuordnen. Sie stellen einen Übergang zwischen beiden dar und werden deshalb auch Mesophasen genannt. Während Kristalle eine Fernordnung der Masseschwerpunkte (Positionsordnung) und der Orientierung im Falle von formanisotropen Bausteinen (Orientierungsordnung) aufweisen, ist bei isotropen Flüssigkeiten nur noch eine Nahordnung zu beobachten.

Alle unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasentypen weisen eine Orientierungsordnung auf (Vorzugsrichtung). Dagegen ist die Positionsordnung in mindestens einer Dimension aufgehoben. Die Existenzbereiche der Mesophasen sind stark von der Temperatur abhängig, da das ordnende Prinzip der Selbstorganisation im Widerstreit mit der ungerichteten thermischen Bewegung der Moleküle liegt. Mesophasen ausbildende, formanisotrope Moleküle (Mesogene) können entsprechend ihrer Form zu verschiedenen Gruppen zusammengefasst werden. Dabei bilden diese Gruppen unterschiedliche Phasentypen:

Nematische Phasen weisen nur eine Orientierungsordnung aber keine Positionsordnung auf. Bei verdrillt nematische bzw. cholesterischen Phasen dreht sich die Vorzugsorientierung regelmäßig in einer Raumrichtung senkrecht zur Vorzugsrichtung. Bei smektischen Phasen

existiert zusätzlich zur Orientierungsordnung noch eine eindimensionale Positionsordnung in Form von geordneten oder ungeordneten Schichten.

Nicht alle Flüssigkristalle oder deren Mischungen weisen alle Phasentypen auf. Zum Beispiel werden cholesterische Phasen nur bei Verbindungen mit chiralen Zentren gefunden.

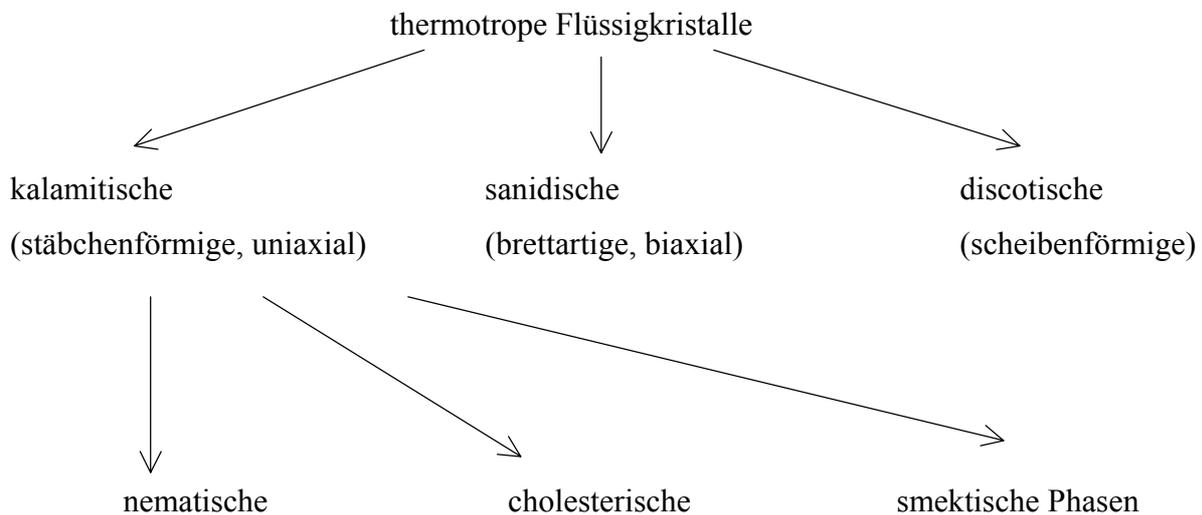


Abb. 1.10: Ausgewählte Phasentypen thermotroper Flüssigkristalle

Ähnlich wie bei Kristallen, liegen auch Flüssigkristalle zumeist nicht in der Idealform (Einkristall), sondern in einer mehr oder minder gestörten Form vor. Das Analogon zum Kristallit wird bei Flüssigkristallen Domäne genannt - ein Bereich einheitlicher Orientierung. Die Ausdehnung derartiger Domänen wird von verschiedenen Größen beeinflusst. So wird die Orientierung durch die Eigenschaften der begrenzenden Flächen beeinflusst. Auch elektrische oder magnetische Felder üben einen orientierenden Einfluss aus.

Makroskopisch werden verschiedene Orientierungen bezüglich der großen, begrenzenden Flächen unterschieden. Bei nematischen und smektischen Phasen werden homöotrope (senkrecht zu den Grenzflächen), planare (parallel) und angekippte Orientierung (in gewinkelter Stellung zu den Grenzflächen) beobachtet. Diese Orientierungsmöglichkeiten wurden in der Abbildung 1.11 schematisch dargestellt.

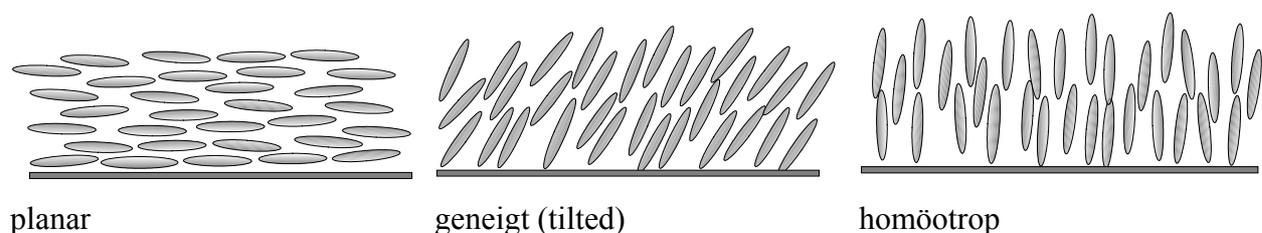


Abb. 1.11: Orientierungsmöglichkeiten eines Nematens bezüglich des Substrates

Als Maß der Ordnung in einer Domäne formulierten Meier und Saupe [21] den Ordnungsgrad. Dieser Ordnungsgrad wird durch $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle$ definiert. Die

1.4. Selbstorganisation und Ordnung

Abweichungen vom Mittelwert der Orientierung der Mesogene in einer Domäne werden durch den Ordnungsgrad widerspiegelt. Das Orientierungsmittel wird durch einen Vektor, den Direktor D symbolisiert und stellt die Vorzugsrichtung dar. Der Winkel β beschreibt rotationssymmetrisch die mittlere Abweichung von der Ausrichtung des Direktors.

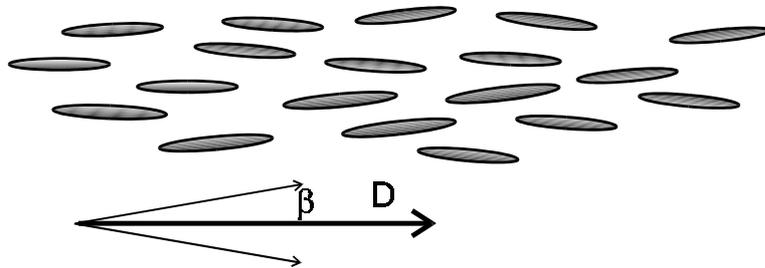


Abb. 1.12:
Schematische Darstellung des Ordnungsgrads eines Nematens als mittlere Abweichung von der Vorzugsrichtung

In Folge der geordneten Struktur der Flüssigkristall-Domäne zeigen diese anisotrope, richtungsabhängige optische Eigenschaften, wie es auch für die Mehrzahl von Kristallen der Fall ist. Als anisotrope Eigenschaften sind der Dichroismus als anisotrope Absorption und die Doppelbrechung als anisotrope Brechung von besonderer Bedeutung. Sie bilden die Grundlage für viele Anwendungen von Flüssigkristallen, wobei gegenwärtig der Display-Bereich der wichtigste ist und durch die Ausweitung auf den TV-Bereich an Bedeutung weiter zunimmt.

Die flüssigkristallinen Eigenschaften eines Flüssigkristall(gemische)s können auch erhalten bleiben, werden in bestimmtem Ausmaß andere Verbindungen zugemischt (Guest- Host-Systeme). Die Beimischungen stören die Ordnung in Abhängigkeit von ihrer geometrischen Form, ihrer Konzentration und ihren Wechselwirkungen zum Flüssigkristall. Die Mesophase bricht zusammen, wenn die durch sie hervorgerufene Störung die ordnenden Kräfte überwiegt (Klärpunktsdepression). Eine weitere Methode der Modifizierung des Konzepts besteht darin, die Mesogene mit Makromolekülen zu verbinden.

1.5. Flüssigkristalline Polymere

Durch die Kombination von Polymer und Flüssigkristall erhält das entstandene System eine Kombination der Eigenschaften, die für die Komponenten typisch sind. So erhöht sich die Viskosität gegenüber dem Flüssigkristall und das flüssigkristalline Polymere (LCP) kann einen Glasübergang ausbilden, der polymertypisch ist. Der Typ der Mesophase kann verändert werden und die Existenzbereiche der Mesophasen werden in ihrer Ausdehnung und in ihrer Lage modifiziert.

Die Art der Eigenschaftsveränderungen, das Ausmaß usw. wird nicht nur von den Eigenschaften der Komponenten beeinflusst, sondern auch von der Weise der An- bzw.

Einbindung in die Polymerstruktur. Bei flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren erfolgt die Einbindung der Mesogene in der Hauptkette. Im Fall von Seitengruppenpolymeren werden die Mesogene an die Hauptkette gebunden. Darüber hinaus wurden auch unterschiedliche Variationen beider Aufbauprinzipien synthetisiert [22]. Eine direkte Anbindung als Seitengruppe oder in die Hauptkette erweist sich jedoch als nachteilig für die Ausbildung von Mesophasen. Um die für die Selbstorganisation nötige Beweglichkeit der Mesogene zu schaffen, müssen diese durch Spacer von der oder in der Hauptkette entkoppelt werden. Bei flüssigkristallinen Seitengruppen geschieht dies durch Alkylen- oder Alkylenoxygruppen zwischen Hauptkette und Mesogen [23, 24]. Die Existenzbereiche der Mesophasen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Länge dieser entkoppelnden Gruppen (Spacergruppen). Spacergruppen unterdrücken eine Kristallisation und wirken als interne Weichmacher.

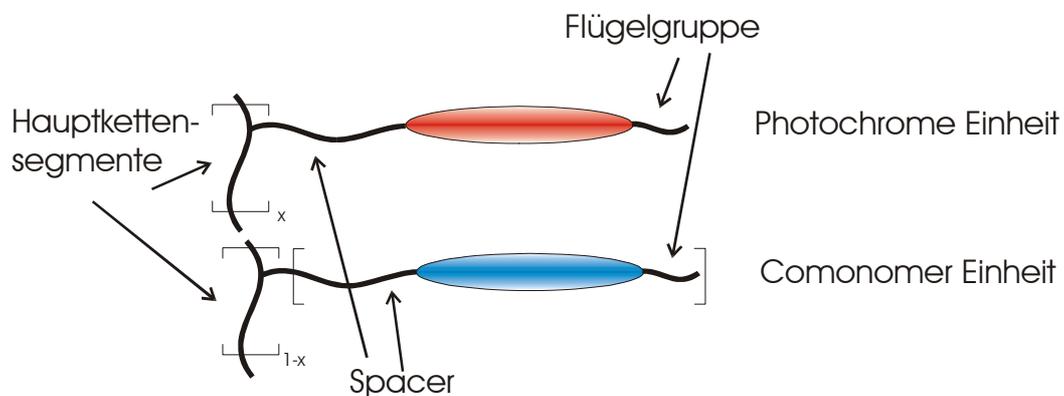


Abb. 1.13: Funktionalisierung flüssigkristalliner Seitengruppenpolymere durch photochrome Gruppen

Neben den Eigenschaften, die durch die Kombination von polymer- und flüssigkristallintypischen Strukturelementen erhalten werden, können durch Copolymerisation zusätzlich funktionelle Gruppen eingeführt werden. Auf diese Weise können spezifisch funktionalisierte Polymere mit anisotropen Eigenschaften erhalten werden.

Durch den Einbau von photoaktiven Gruppen in die Seitengruppe oder in die Hauptkette erhält das Polymer Eigenschaften, die für diese Gruppen typisch sind. Damit können zum einen Polymereigenschaften, wie Ordnung, Segmentbeweglichkeit, Konformation und freies Volumen untersucht werden. So kann die thermische ZE-Isomerisierung von Azobenzenderivaten Aufschluss über die Beweglichkeit von Segmenten geben (Sondenfunktion)[25-27] oder Polymersequenzen markieren. Zum anderen werden die Polymereigenschaften durch photochrome Gruppen und deren Photochemie beeinflusst. Photochemische Prozesse können das Polymer reversibel oder irreversibel modifizieren. Durch Photoreaktionen kann die Verknüpfung von Polymerhauptketten untereinander bewirkt werden (zimtsäurehaltige Seitengruppen [28-31]). Es können Gruppen von der Hauptkette abgespalten oder die

1.5. Flüssigkristalline Polymere

Kettensekundärstruktur beeinflusst werden (Azobenzene in der Hauptkette [26]). Weiterhin ist es möglich, über photochemische Prozesse, wie Isomerisierungsreaktionen, flüssigkristalline Eigenschaften zu erzeugen [32], zu modifizieren [33] oder zu eliminieren [34]. Wird eine photochrome Gruppe gewählt, die nur reversiblen Prozessen unterliegt (besonders Azobenzene), kann diese Eigenschaftsveränderung reversibel gestaltet werden. Derartige photochrome flüssigkristalline Polymere wurden in den letzten Jahren hinsichtlich ihrer Eignung zur reversiblen optischen Datenspeicherung untersucht. Hierbei wurden Photobleaching [35], Störung der makroskopischen Ordnung (Thermorecording)[36-41], Klärpunktsdepression (Photorecording)[42-48], bistabile Zustände [49] und Modifizierung der optischen Eigenschaften [50] genutzt.

Der optische Frederikcz-Übergang [51] stellt eine Methode dar, bei der Moleküle oder Atomgruppen durch hohe Bestrahlungsintensität ($100\text{W}/\text{cm}^2$) ausgerichtet werden. Dabei wirken die elektromagnetischen Wellen auf die Suszeptibilität dieser Gruppen. Die Moleküle richten sich nach ähnlichen Mechanismen aus, wie es für derartige Prozesse im elektrischen und magnetischen Feld bekannt ist (elektrischer Fredericksz-Übergang).

Beim Thermorecording-Verfahren [36-41] wird eine orientierte Schicht eines flüssigkristallinen Polymers lokal mit einem Laser bestrahlt. So wird das flüssigkristalline Polymer in Form eines dünnen Films makroskopisch orientiert und in diesem orientierten Zustand eingefroren. Diese Orientierung ist unterhalb der Glas temperatur langfristig stabil. Durch die Bestrahlung wird die Temperatur lokal soweit erhöht, dass der die Klärtemperatur überschritten wird und sich der LCP in der isotropen Schmelze befindet. Wird die Bestrahlung beendet, kühlt sich der bestrahlte Bereich durch Wärmeleitung rasch ab. Wenn die Abkühlung schnell genug verläuft, kann sich das LCP im bestrahlten Bereich nicht mehr einheitlich orientieren und eine streuende Polydomänenstruktur wird durch den Glasübergang eingefroren. Die lokale Variation von streuenden Bereichen (bestrahlt) und orientierten Bereichen (unbestrahlt) kann dann zu Informationsdarstellung genutzt werden. Das Auslesen erfolgt mit Laserstrahlung geringer Intensität. Eine wesentliche Erhöhung der Sensitivität der Methode wurde erreicht, wenn Farbstoffe genutzt wurden, um die eingestrahlte Energie in thermische zu transformieren und so an den belichteten Bereichen eine starke lokale Erwärmung zu bewirken. Als besonders vorteilhaft haben sich Azobenzenderivate als Chromophoren erwiesen, da sie nahezu ausschließlich einer photochemischen EZ-, ZE- sowie einer thermischen ZE- Isomerisierung unterworfen sind. Die Chromophore werden als niedermolekulare Bestandteile in die Polymermatrix eingebettet oder aber an ein flüssigkristallines Polymer gebunden.

Nachteile dieser Methode sind eine schlechte laterale Auflösung und die nötigen hohen Laserleistungen. Auf diesem Speicherprinzip beruhende Verfahren wurden auf ihre praktische Verwendbarkeit überprüft [35]. In jüngerer Zeit wurde dieses Verfahren weiterentwickelt, wobei durch den Einsatz von chiralen Dopanden eine wesentliche Steigerung der Sensitivität erreicht wurde.

Eine weitere Methode zur reversiblen Eigenschaftsveränderung von flüssigkristallinen Polymeren durch Photoreaktionen beruht auf dem photoinduzierten Phasenübergang [42-48]. Hier wird der Umstand genutzt, dass in einem flüssigkristallinen Polymer durch eine photochemisch induzierte Störung des Ordnungszustandes eine Klärpunktsdepression erreicht werden kann. Diese Störung wird durch die Photoisomerisierung einer photochromen Gruppe zu einem nicht-mesogenen Isomer erzeugt. Als photochrome Gruppen werden hier Azobenzene-Derivate benutzt, deren thermodynamisch stabile E-Form durch Photoreaktion in das nicht-mesogene, gewinkelte Z-Isomer überführt werden. In den belichteten Bereichen wird durch die Photoisomerisierung die Z-Konzentration derart erhöht, dass die flüssigkristalline Phase durch diese Störung zusammenbricht. Die bestrahlten Bereiche werden so isotrop, während die unbestrahlten ihre doppelbrechenden Eigenschaften beibehalten.

Derartige photochemisch induzierte Phasenübergänge konnten jedoch nur dicht unter dem Klärpunkt des unbestrahlten Polymers ($T/T_i = 0.9$) effizient erreicht werden. Dieser Umstand schränkt die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode der photochemisch induzierten Eigenschaftsvariation ein.

Lichtinduzierte Eigenschaftsänderungen durch linear polarisierte Bestrahlung in Schichten von Polymerblends, flüssigkristallinen und amorphen Azobenzene-Polymeren wurde in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht. Die Mechanismen der Photoorientierung in isotropen Polymerschichten [52-61, 77-85] und die Photoreorientierung anisotroper Polymerschichten (orientierte LCP [89-100] und LB-Multilayer [101-108]) bilden hierfür die Grundlage. Einen guten Überblick zur Entwicklung in diesem Bereich bieten die Reviews von Ichimura [86], Natansohn [87] und Shibaev [88]. Die Photoreorientierung in anisotropen Systemen wurde zuerst in den frühen 90er spektroskopisch untersucht. Die Copolymere enthielten neben den Azobenzene-Seitgruppen unterschiedliche mesogene Seitengruppen, vorrangig Phenylbenzoat- [89, 91], Cyanobiphenyl- [92] oder Benzanilid-Derivaten [93]. In der Literatur wurden zur Kooperativität der Photoreorientierung in Copolymeren gegensätzliche Resultate beschrieben. Eich, Wendorff und Birenheide [98] beobachteten, dass die nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen im viscoelastischen Bereich der Reorientierung der photochromen Gruppen

1.5. Flüssigkristalline Polymere

folgten. Unterhalb der Glasübergangstemperatur hingegen wurde keine Reorientierung der mesogenen Seitengruppen gefunden. Wiesner und Boeffel [100] verfolgten die Bewegung cyano-substituierter Phenylbenzoat-Mesogene über die Cyano-Streckschwingungen durch polarisierte IR-Spektroskopie. Sie fanden, dass auch unterhalb der Glasübergangstemperatur von 31°C in diesen Copolymeren eine kooperative Photoreorientierung erfolgte. In [92] wurde durch Stumpe et. al. die kooperative Reorientierung anhand von IR-Untersuchungen an Copolymeren mit Cyano-Biphenyl-Seitengruppen bestätigt ($T_g = 38^\circ\text{C}$).

Die Photoorientierung in isotropen Schichten amorpher und flüssigkristalliner Polymeren durch homogene Bestrahlung oder holographische Experimente wurde intensiver Mitte der 90er untersucht. Ziel vieler Arbeiten war es dabei, die Anwendbarkeit dieser Systeme im Bereich optischer Datenspeicher zu untersuchen. Polarisierte IR-Spektroskopischen Untersuchungen von Stumpe und Läscher [78] ergaben Hinweise für eine kooperative Photoorientierung in den isotropen Polymerschichten. Weitere UV/vis- und IR-Untersuchungen erbrachten den Nachweis für die Orientierung der nicht-photochromen, formanisotropen Seitengruppen durch die Photoorientierung der Azobenzene-Seitengruppen [79, 81, 82]. Die Arbeiten bezogen sich zumeist auf einige, wenige Strukturvariationen und ein Vergleich der Ergebnisse der linear polarisierten Bestrahlungen variierten in der induzierten Doppelbrechung und im Dichroismus sehr stark. Die Ergebnisse sind aufgrund unterschiedlicher experimenteller Bedingungen (Filmpräparation, Bestrahlungsbedingungen) und stark variierenden Polymerstrukturen nur schwer zu vergleichen. Auch der Einfluss von flüssigkristallinen Eigenschaften wurde nicht systematisch untersucht.

In [52, 53] wurde versucht, die Kooperativität der Photoorientierung in Azobenzene-Copolymeren zu nutzen, um eine zusätzliche Funktionalität in Schichten dieser Polymere zu erreichen. Funktionalisierte Seitengruppen, zum Beispiel Fluorophore wurden so kooperativ orientiert, um ihre Eigenschaften anisotrop zu gestalten und so Funktionsschichten wie anisotrope Emitter zu realisieren. Obwohl das Ziel der lichtinduzierten Orientierung solcher funktionalisierten Polymere erreicht wurde, konnte der Effekt aufgrund des Quenching durch die Azobenzengruppen nicht genutzt werden [54, 55].

Alternativ zum bekannten Photoorientierungsmechanismus wurde für Azobenzene-Polymeren ein weiterer Mechanismus beschrieben, der eine Orientierung in derartigen Polymeren durch linear polarisierte Bestrahlung bewirkt [56-58]. Im Unterschied zu ersterem werden hier die photochromen Seitengruppen parallel zum E-Feldvektor ausgerichtet. Dieser Mechanismus tritt jedoch nur bei einer Vorbehandlung (UV-Bestrahlung) der Polymerschichten und bei einer Bestrahlung im Rotbereich (z.B. 633nm) auf. Er beruht auf der winkelselektiven Z zu E

Photoisomerisierung durch linear polarisiertes Licht und die winkelselektive Produktbildung (E-Isomer). Im Gegensatz zur typischen Photoorientierung wird nach diesem Mechanismus eine prolata Ordnung induziert. Es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen beide Mechanismen alternativ in der gleichen Polymerschicht realisiert werden [59-61].

Ichimura dehnte sein Konzept des „Command Surface“ [62, 63] für das Alignment von niedermolekularen Flüssigkristallen durch Self-Assembling-Schichten (SAM) von niedermolekularen Azobenzene-Derivaten auf die Verwendung von Spincoating-Schichten amorpher Azobenzene-Polymeren [64] aus. Letztere bieten eine einfachere Handhabung gegenüber den SAM. Der generelle Vorteil von azobenzenehaltigen Photoalignment-Schichten liegt in der Reversibilität der Photoorientierung begründet. Zur Zeit ist jedoch keine technische Anwendung absehbar, denn die typische Färbung von Azobenzene-Schichten sowie die eingeschränkte Stabilität gegenüber der Penetration der Flüssigkristall-Moleküle erweisen sich als Nachteile gegenüber typischen Photoalignment-Layern auf Basis von Coumarin- oder Zimtester-Polymeren.

Eine hoffnungsvolle Anwendung im Bereich der Holographie zeichnet sich bei der Induktion von Oberflächenreliefgittern ab. Mitte der 90er Jahre [70-74] wurde erstmals beschrieben, dass bei resonanter Bestrahlung von Spincoating-Schichten von Azobenzene-Polymeren Oberflächenreliefgitter ausgebildet werden. Der Mechanismus der Ausbildung dieser Oberflächenstrukturen ist bisher umstritten. Jedoch gibt es Hinweise darauf, dass er mit dem Mechanismus der Photoorientierung verknüpft ist [75]. Sicher ist, dass es sich um einen lichtinduzierten Diffusionsprozess der photochromen Makromoleküle unterhalb der Glasübergangstemperatur handelt. Mit dieser Methode konnten bisher Oberflächenmodulationen mit einer Tiefe von mehreren Mikrometern erreicht werden. Ein zusätzlicher Vorteil der voll-optischen Methode besteht in der Reversibilität, die durch Mehrfachbelichtungen kompliziertere Oberflächenstrukturen mit geringerem Aufwand und eine komplexere Strukturierung ermöglicht, als sie mit Photoresisten erreicht werden können. Darüber hinaus können die Oberflächenreliefgitter ohne Vor- und Nachbehandlung erzeugt werden. Kombiniert mit geeigneten Abformtechniken könnten so interessante Anwendungen im Bereich diffraktiver Optiken erschlossen werden [76].

Die Anwendung von orientierten und isotropen Schichten von Azobenzene-Polymeren als Materialien für die holographische Datenspeicherung wurde in einigen Arbeiten beschrieben und untersucht [65-68]. Aufgrund der höheren Sensitivität der isotropen Schichten wurden diese intensiver untersucht und auf Anwendbarkeit geprüft. Trotz der geringen

1.5. Flüssigkristalline Polymere

Empfindlichkeit solcher Systeme verglichen mit Systemen, die auf rein photochemischen Umsetzungen beruhen, bestehen aufgrund der Nutzung von Polarisationsgittern Vorteile besonders bei der Speicherdichte [69] und der Reversibilität der Aufzeichnung. Sinnvolle Anwendungen der Methode können in Bereichen gefunden werden, in denen eine sehr hohe Speicherdichte nötig und eine vergleichbar geringe Schreibgeschwindigkeit akzeptabel ist. Ein Beispiel für eine solche Anwendung wäre eine wiederbeschreibbare WORM (write-once-read-many).

1.6. Problemstellung

Ziel der Arbeit ist es, durch systematische Variation der Polymerstruktur und der Ordnung der Polymerfilme Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herauszuarbeiten. Hierzu soll der Einfluss von Strukturmerkmalen, wie die Substitution der photochromen Gruppe, die Länge der Spacergruppen, der Anteil an photochromen Gruppen in Copolymeren und die Struktur von nicht-photochromen Seitengruppen auf den Prozess, das Ergebnis der Photoorientierung und die Stabilität der induzierten Anisotropie untersucht werden.

Der Einfluss der Photoorientierung der Azobenzengruppen auf die Orientierung von nicht-photochromen, formanisotropen Seitengruppen soll systematisch untersucht werden, da diese Seitengruppen wesentlich zur induzierten Doppelbrechung beitragen können. Insbesondere ist an geeigneten Polymersystemen zu prüfen, inwieweit eine wechselseitige Beeinflussung von aktiven und passiven Seitengruppen erfolgt. Als weitere Einflussgröße soll die Wirkung der Ordnungstendenz der Polymeren auf die Induktion der optischen Anisotropie durch den Vergleich von amorphen und flüssigkristallinen Polymeren charakterisiert werden.

Es soll an flüssigkristallinen Polymeren untersucht werden, wie die im Glaszustand induzierte optische Anisotropie beeinflusst wird, wenn die Polymerschichten durch Erwärmung in den Bereich der Mesophasen gebracht werden.

An orientierten Schichten flüssigkristalliner Azobenzen-Polymeren soll der restriktive Einfluss der Ausgangsordnung auf die lichtinduzierten Orientierungsprozesse untersucht werden. Es ist zu klären, welchen Einfluss die Selbstorganisation auf die Wechselwirkung mit polarisiertem Licht hat. Es soll untersucht werden, wie sich Spacerlänge, Leistungsdichte, Molmasse und Anteil an photochromen Gruppen auf die lichtinduzierte Reorientierung auswirken. Dabei soll an geeigneten Systemen gezeigt werden, inwieweit die Effizienz der Photoreorientierung von der Stärke der Ordnungstendenz beeinflusst wird.

Die Modifizierung der flüssigkristallinen Ordnung und die Einstellung der lichtinduzierten Ordnung soll anhand der Doppelbrechung und des Dichroismus der Polymerschichten charakterisiert werden. Es soll untersucht werden, wie die formanisotropen Seitengruppen durch eine Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen im Glaszustand beeinflusst werden.

Als ein weiteres geordnetes System sollen LB-Multilayer von Polyglutamaten untersucht werden, um zu prüfen, inwieweit Strukturmerkmale wie Spacerlänge und Anteil an photochromen Gruppen die Wechselwirkung mit linear polarisiertem Licht beeinflussen.

Die Photoisomerisierung der Azobenzene-Seitengruppen in den LB-Multilayern soll untersucht werden, um dessen Auswirkungen auf den metastabilen Ordnungszustand der geordneten Polymerschichten zu beurteilen. Von Interesse ist dabei, ob die Rückstellkräfte hierdurch geschwächt werden und die Effizienz der Photoreorientierung erhöht wird.

Eine mögliche Wirkung der Ordnungstendenz der unterschiedlichen Polymere auf die Effizienz der Photoreorientierung soll geprüft werden.

Anhand von LB-Multilayern von Copolymeren soll der Einfluss der Reorientierung der photochromen auf die Orientierung von nicht-photochromen Seitengruppen untersucht und so die Kooperativität in LB-Multilayern charakterisiert werden.

Die lichtinduzierten Orientierungsprozesse in anisotropen Polymerschichten soll mit denen in isotropen verglichen werden, um die Wirkung von gerichteten Wechselwirkungen als Rückstellkräfte zu charakterisieren. Hierzu sollen Möglichkeiten gefunden werden, von identischen Polymeren isotrope und anisotrope Polymerschichten zu präparieren, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Bestrahlungsexperimente zu gewährleisten.

Darüber hinaus soll nach Wegen gesucht werden, die gerichteten Wechselwirkungen in anisotropen Polymerschichten zu unterdrücken. Ziel ist es dabei, zu untersuchen, unter welchen Umständen eine Entkopplung der Seitengruppen erreicht werden kann, um auch in diesen Systemen eine der Photoorientierung vergleichbare Effizienz der lichtinduzierten Reorientierung zu erreichen.

Zusammenfassend ist es Ziel der Arbeit, die wesentlichen Einflussgrößen von Photoorientierung und Photoreorientierung zu charakterisieren.

2. Photoorientierung in isotropen Schichten azobenzehaltiger Polymere

Eine linear polarisierte Bestrahlung von Azobenzene-Polymeren kann zur Induktion von optischer Anisotropie führen. In der Literatur wurden unterschiedliche Polymere beschrieben, wobei die Resultate sehr stark variierten. Daher soll der Einfluss von verschiedenen Strukturmerkmalen auf die Effizienz der Photoorientierung oder die Stärke der induzierten Anisotropie untersucht werden. Von wesentlicher Bedeutung sollte hierbei die Polymerstruktur sowie die daraus resultierenden thermischen Eigenschaften der Polymere und die Tendenz zur Selbstorganisation sein. Um diese Parameter in ihrer Wirkung zu charakterisieren, wurden eine Reihe von Polymeren untersucht, die für Experimente zur Photoorientierung in verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert wurden (siehe Anhang).

Die Polymerstrukturen wurden hinsichtlich folgender Strukturmerkmale systematisch variiert:

- die Länge der Spacergruppierung zwischen Hauptkette und photochromer Einheit
- die Substitution der photochromen Azobenzeneinheit
- die Art von nicht-photochromen Seitengruppen in Copolymeren
- der Anteil an photochromen Seitengruppen in Copolymeren.

Diese Experimente zur Photoorientierung wurden an isotropen Filmen der photochromen Seitengruppenpolymere durchgeführt. Die durch linear polarisierte Bestrahlung induzierte optische Anisotropie, wurde durch polarisierte UV/vis- und FTIR-Spektroskopie oder durch die Messung des induzierten Gangunterschieds nachgewiesen und charakterisiert. Die Herstellung der isotropen Polymerschichten, die Bestrahlungsbedingungen sowie die verwendeten Geräte werden im Anhang beschrieben.

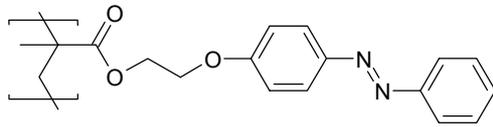
2.1. Photoorientierung von Azobenzene-Homopolymeren

Als erstes Beispiel sollen die Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten an dünnen Filmen eines amorphen Azobenzene-Homopolymer (M1) diskutiert werden. Die Polymerstruktur und das thermische Verhalten sind in Abbildung 2.1 beschrieben. Bei der photochromen Einheit handelt es sich um ein alkoxy-substituiertes Azobenzene, das über einen Ethylen-Spacer mit der Polymethacrylat-Hauptkette verbunden ist. Dieses Polymer besitzt einen Glasübergang um 87°C.

In der Abbildung 2.2 wird die winkelabhängige Extinktion eines durch Spincoating präparierten Filmes gezeigt. Es sind deutlich die Benzenübergänge ($\phi\phi^*$) um 250nm, der $\pi\pi^*$ -Übergang um 340nm und der $n\pi^*$ -Übergang bei 450nm zu erkennen. Bei keinen dieser

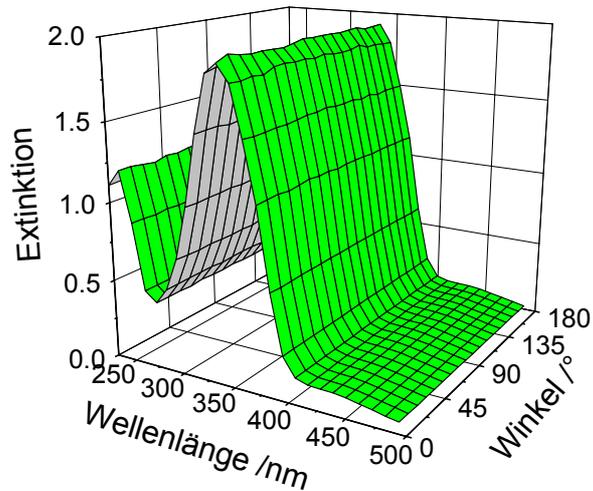
Banden wird im Ausgangszustand des Polymerfilms eine Winkelabhängigkeit der Extinktion beobachtet. Die polarisierte UV/vis- Extinktion ist somit isotrop.

Abb. 2.1:
Polymerstruktur und thermische Daten
des Polymethacrylats M1



g 87 i

Abb. 2.2:
Polarisierte UV/vis-Extinktion eines
Spincoating-Filmes des Homopolymers M1



Der charakterisierte Polymerfilm wurde bei den beschriebenen Bedingungen linear polarisiert bestrahlt. Nach bestimmten Bestrahlungszeiten wurde die polarisierte Extinktion des Polymerfilms bei 250 und 340nm gemessen. In Abbildung 2.3 werden diese Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt. Wie der Grafik zu entnehmen, wird durch die linear polarisierte Bestrahlung ein Dichroismus induziert. Der Dichroismus wird dadurch erzeugt, dass parallel und senkrecht zur Polarisationssebene des aktinischen Lichtes eine unterschiedliche Extinktion durch die Wirkung der Photoorientierung eingestellt wird.

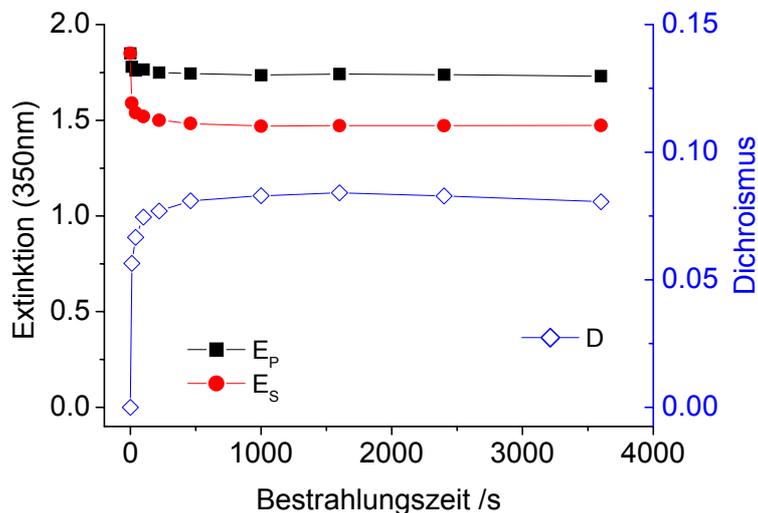


Abb. 2.3: Dichroismus bei 350nm in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Polymer M1)

Nach ca. 500s Bestrahlung erreicht der Dichroismus einen Sättigungswert und verändert sich bei fortdauernder Bestrahlung nur noch unwesentlich. Die Extinktionswerte parallel und senkrecht liegen hierbei unter dem Ausgangswert, was durch den Anteil der erzeugten Z-Isomeren im photostationären Gleichgewicht erklärt werden kann. Die Größe des Z-Isomerenanteils wird durch die Substitution des Azobenzens wesentlich beeinflusst, da die

2.1. Photoorientierung von Azobenzene-Homopolymeren

thermische ZE-Isomerisierung als Nebenreaktion in das Gleichgewicht eingreift. Da im Fall dieses Polymers die Substituenten nur einen schwachen elektronischen Einfluss ausüben, ist die thermische Isomerisierung von geringerem Gewicht und die stationäre Konzentration an Z-Isomeren höher.

Abbildung 2.4 zeigt die winkelabhängige UV/vis-Extinktion des Polymerfilms im Endzustand, der Dichroismus im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande ist deutlich zu erkennen. Für die Maxima bei 242 und 338nm wurde in Abbildung 2.5 der Dichroismus in einem orthogonalen Diagramm dargestellt, um das unterschiedliche Ausmaß des Dichroismus beider Banden zu verdeutlichen. Der numerische Vergleich der Dichroismuswerte zeigt, dass im Bereich der Benzenübergänge ein wesentlich geringerer Dichroismus beobachtet wird. Er beträgt nur ca. ein Viertel des Wertes, der für die $\pi\pi^*$ -Bande beobachtet wird. Die gefundenen Dichroismuswerte liegen deutlich unter jenen, die zum Beispiel für flüssigkristalline Guest-Host-Systeme ähnlicher photochromer Gruppen gefunden werden ($D \approx 0,4$). Somit wird durch Photoorientierung ein Zustand geringerer Ordnung eingestellt.

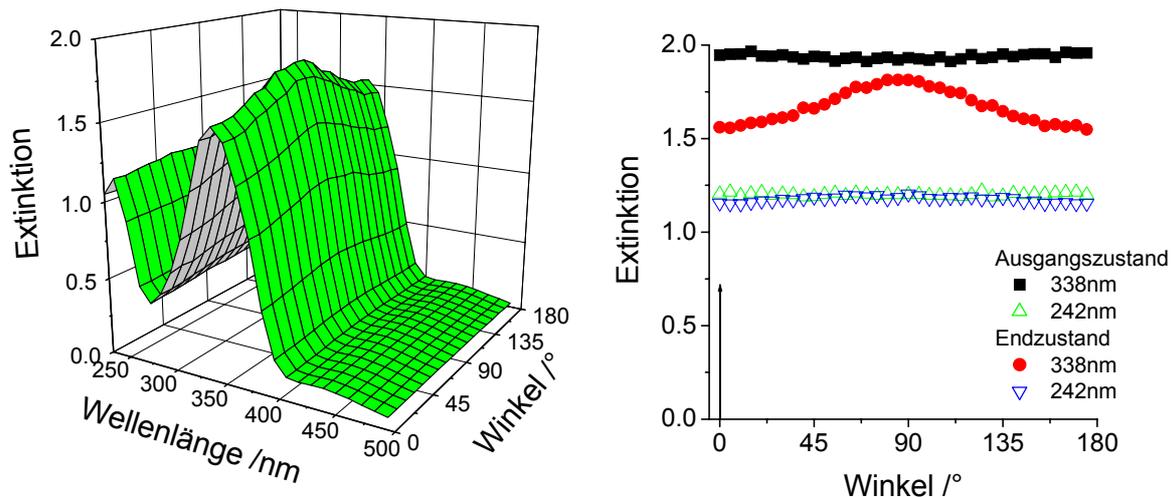
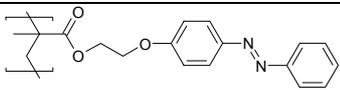
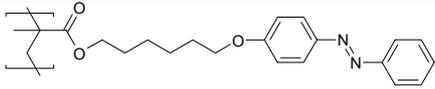
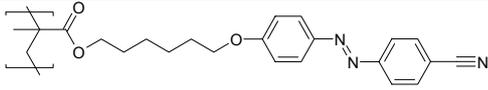
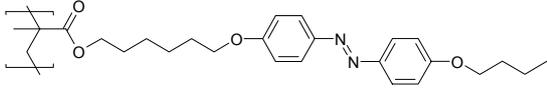
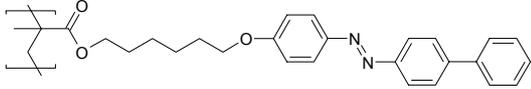


Abb. 2.4: 3D Darstellung der winkelabhängigen Extinktion des bestrahlten Sc-Filmes von Polymer M2
Abb. 2.5: Winkelhabhängige Extinktion beider Absorptionsmaxima vor und nach der Bestrahlung

Bei einem weiteren Homopolymer mit der gleichen photochromen Gruppe wurde ein deutlich längerer Spacer mit 6 Methylen-Einheiten verwendet. Diese Strukturvariation führt zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur um 28K und darüber hinaus zur Ausbildung einer flüssigkristallinen, smektisch-A Phase. Smektisch-A Phasen treten sehr häufig bei Seitengruppen-Polymeren auf, die gefundene Übergangsenthalpie ist jedoch nicht sehr hoch. Letzteres reflektiert die eher niedrige Mesogenität dieser Seitengruppe, was durch die Abwesenheit von LC-Phasen beim entsprechenden Monomer bestätigt wird.

Die Präparation dünner Polymerschichten des Homopolymers M2 führt ebenfalls zu Filmen, die in der Ebene optisch isotrop sind. Die linear polarisierte Bestrahlung eines solchen

Polymerfilms unter gleichen Bedingungen führt ebenfalls zur Induktion einer optischen Anisotropie. Der ermittelte Wert des Dichroismus im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande liegt mit 0.12 deutlich höher, als der des Homopolymers mit dem Ethylen-Spacer. Die Ursache für diese Erhöhung des induzierbaren Dichroismus muss in der höheren Beweglichkeit der photochromen Gruppe gesehen werden, die durch den längeren Spacer und die niedrigere Glasübergangstemperatur bewirkt wird. Auch das Vorhandensein einer LC-Phase könnte höhere Werte des Dichroismus begünstigen. Eine Ursache für die eher geringen Dichroismuswerte kann in den Eigenschaften der photochromen Gruppe gesucht werden. Es ist bekannt, dass eine Substitution des Azobenzens insbesondere in den para-Positionen mit Substituenten, die M- oder I-Effekte zeigen, eine wesentliche Auswirkung auf den Winkel zwischen Übergangsmoment und Molekül-Längsachse hat. Aufgrund der freien Rotation um die Molekül-Längsachse nimmt die Richtungsabhängigkeit des Übergangs mit zunehmendem Winkel ab und somit auch der induzierbare Dichroismus. Um diese Frage zu klären, wurden weitere Azobenzen-Homopolymere untersucht. In der Tabelle 2.1 wurden die Strukturen und die thermischen Daten für diese Homopolymere zusammengestellt.

	Polymerstruktur	Phasenumwandlungen /°C	$\Sigma\Delta H_i$ /kJmol ⁻¹
M1		g 87 i	
M2		g 49 s _A 65 i	1,66
M3		g 51 s _A 166 i	2,35
M4		g 96 s _B 101 s _A 119 n 144 i	3,42
M5		g 125 s _B 132 s _A 221 n 223 i	3,55

Tab. 2.1: Strukturen und thermische Daten der untersuchten Azobenzen-Homopolymere

Im Vergleich zum Polymer M2 wurde nur die Substitution in der 4'-Position variiert. Somit sind die Unterschiede im Verhalten der Polymere nur auf den Einfluss der Flügelgruppe zurückzuführen. Betrachtet man das thermische Verhalten dieser Polymere, so zeigt sich, dass das flüssigkristalline Verhalten durch die Flügelgruppen wesentlich verstärkt wird. So treten höher geordnete Phasen auf, die Klärtemperaturen und die Übergangsenthalpien sind im Vergleich zum Polymer ohne Flügelgruppe wesentlich erhöht.

2.1. Photoorientierung von Azobenzene-Homopolymeren

Um den Einfluss der Substitution in der 4'-Position auf das Verhalten bei linear polarisierter Bestrahlung zu untersuchen, wurden von diesen Polymeren ebenfalls Spincoating-Filme hergestellt und bestrahlt. In Tabelle 2.2 wurden die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente zusammengestellt. D_{\max} ist hierbei der Dichroismus im Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande und D_B der für die Benzenübergänge gefundene. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die Einführung von Substituenten mit M- oder I-Effekten eine signifikante Erhöhung der Werte des induzierbaren Dichroismus bewirkt. Mit Dichroismuswerten zwischen 0,5 und 0,7 liegen diese deutlich über denen, die für die Polymere ohne Flügelgruppe gefunden wurden. Eine Erhöhung des induzierten Dichroismus kann demnach bewirkt werden, wenn die Flügelgruppen die Mesogenität der Seitengruppe steigern. M5 zeigt von allen Polymeren die höchste Klärtemperatur und die höchste Phasenumwandlungsenthalpie. Da jedoch der induzierte Dichroismus geringer ist, als für M4 ermittelt, kann der elektronische Einfluss der Substituenten als wesentlich für die 5-fache Erhöhung gegenüber M2 betrachtet werden. Das Maximum des induzierbaren Dichroismus in dieser Reihe von Polymeren wurde für das butoxy-substituierte Homopolymer mit 0,69 gefunden.

Polymer	N	Flügelgruppe	$\Sigma\Delta H_i / \text{kJmol}^{-1}$	D_{\max}	D_B	D_B / D_{\max}
M1	2	-H	-	0,085	0,018	0,21
M2	6	-H	1,66	0,11	0,031	0,28
M3	6	-CN	2,35	0,50	0,19	0,38
M4	6	-OBu	3,42	0,69	0,061	0,09
M5	6	-Ph	3,55	0,49	0,12	0,24

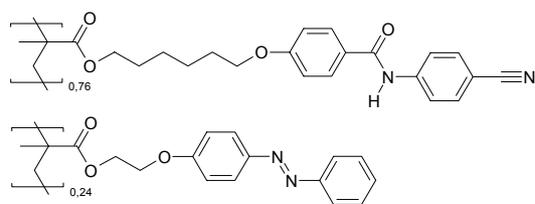
Tab. 2.2: Zusammenstellung der Ergebnisse der linear polarisierten Bestrahlungen

Das Verhältnis der Dichroismuswerte für Benzen- und $\pi\pi^*$ -Übergänge weist ebenfalls deutliche Unterschiede im Vergleich der Polymere auf. Während bei H- und Phenyl-Substitution der Dichroismus im Bereich der Benzenübergänge ca. ein Viertel der Werte am Maximum beträgt, ist er bei einer Butoxy-Substitution mit einem Zehntel wesentlich geringer und mit knapp 40% bei Cyano-Substitution deutlich höher. Eine simple Bandenüberlagerung würde zu ähnlichen Werten für alle Polymere führen. Daher kann der Befund nur mit dem elektronischen Einfluss der Substituenten auch auf die Benzenübergänge erklärt werden.

Da bei den untersuchten Azobenzene-Homopolymeren durch die Einführung von Substituenten in die 4'-Position sowohl die photochemischen als auch die thermotropen Eigenschaften beeinflusst werden, ist der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Photoorientierung nicht eindeutig zu trennen.

2.2. Kooperative Photoorientierung in amorphen Copolymeren

Eine Trennung der Wirkung von Flüssigkristallinität und den Eigenschaften der photochromen Gruppe wird hingegen möglich, wenn die unterschiedlichen Funktionalitäten getrennt werden. Dies kann durch die Einführung nicht-photochromer, formanisotroper Seitengruppen erfolgen. In diesem Fall ist es wichtig, die Wirkung der photoinduzierten Orientierung der Azobenzen-Seitengruppen auf die nicht-photochromen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Polymerfilme eines Copolymers mit einer Cyano-Benzanilid-Einheit verwendet, die über einen Hexylen-Spacer mit der Hauptkette verbunden ist. Die photochrome Seitengruppe ist die gleiche wie bei M1, sie ist mit einem prozentualen Anteil von 26% in diesem Copolymer enthalten (M1A, Polymerstruktur in Abbildung 2.6). Die Glasübergangstemperatur liegt bei 97°C und es wurden keine LC-Phasen beobachtet.



g 97 i

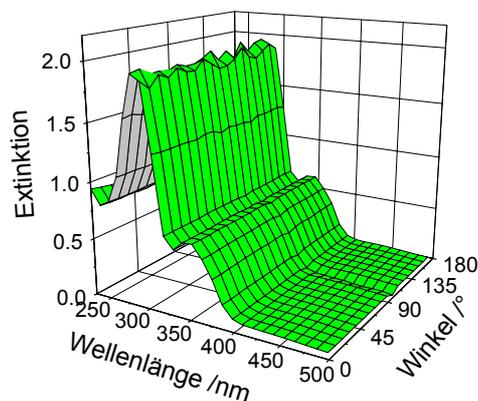


Abb. 2.6: Polymerstruktur von M1A

Abb. 2.7: Winkelabhängige Extinktion eines M1A Spincoating-Films

Abbildung 2.7 zeigt die polarisierte UV/vis-Extinktion eines Spincoating-Films des Copolymers M1A. Zusätzlich zu den von der photochromen Gruppe verursachten Banden, wird eine weitere Bande im Bereich um 280nm beobachtet. Diese Bande wird von den $\pi\pi^*$ -Übergängen der beiden Chromophore der Cyano-Benzanilid-Seitengruppe verursacht (Benzoessäure- und Phenyl-Fragment). Sie kann dazu benutzt werden, die Auswirkung der Photoorientierung der photochromen Seitengruppen auf die Orientierung der nicht-photochromen Cyano-Benzanilid-Seitengruppen zu beurteilen. Der Polymerfilm wurde linear polarisiert bei 488nm bestrahlt. In Abbildung 2.8a wird das Ergebnis des Bestrahlungsexperimentes als 3D-Grafik dargestellt. Der induzierte Dichroismus für die Maxima der $\pi\pi^*$ -Banden beider Seitengruppen wurde zusätzlich als Orthogonaldiagramm in Abbildung 2.8b gezeigt.

2.2. Kooperative Photoorientierung in amorphen Copolymeren

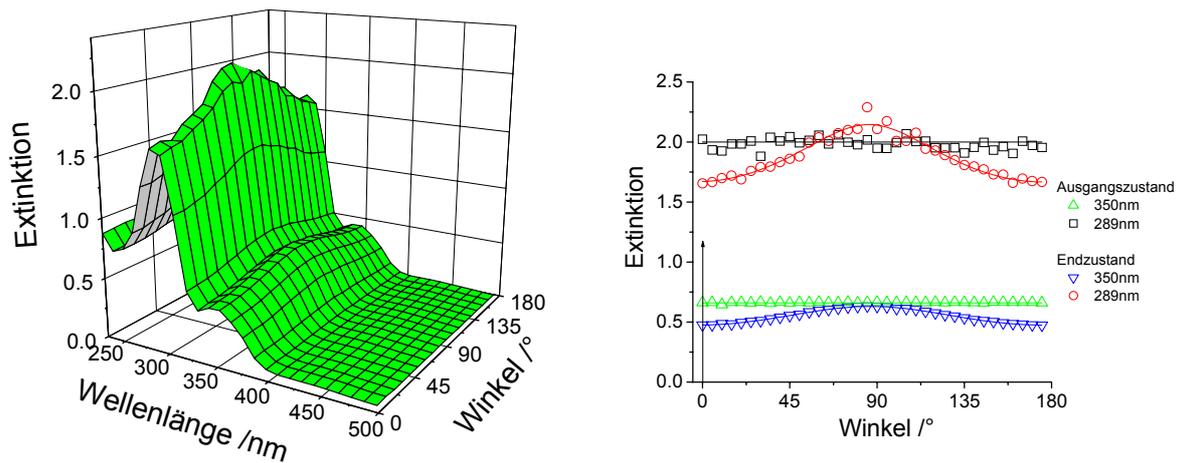


Abb. 2.8: (a) 3D Darstellung der winkelabhängigen Extinktion eines Polymerfilms von M1A
(b) Winkelabh. Extinktion bei den Maxima vor und nach der linear pol. Bestrahlung

Wie hier zu erkennen ist, wurde ein signifikanter Dichroismus sowohl in der $\pi\pi^*$ -Bande des Azobenzens, als auch in der Bande des Cyano-Benzamilids durch die Bestrahlung induziert. Die Dichroismuswerte beider Banden sind mit 0,14 und 0,12 sehr ähnlich. Um die somit kooperative Orientierung der nicht-photochromen Seitengruppen mit einer weiteren Methode zu belegen, wurden sowohl der Ausgangs- als der Endzustand des Polymerfilms FTIR-spektroskopisch charakterisiert. Hierzu wurde die Cyano-Streckschwingung (ν_{CN}) herangezogen, da sie ausschließlich von der nicht-photochromen Seitengruppe verursacht wird und annähernd in Molekül-Längsachse ausgerichtet ist. Außerdem ist sie gut zugänglich, da das Substrat Kieselglas im Bereich der Valenzschwingungen von Dreifachbindungen (2400 bis 1900cm^{-1}) ein „optisches Fenster“ besitzt.

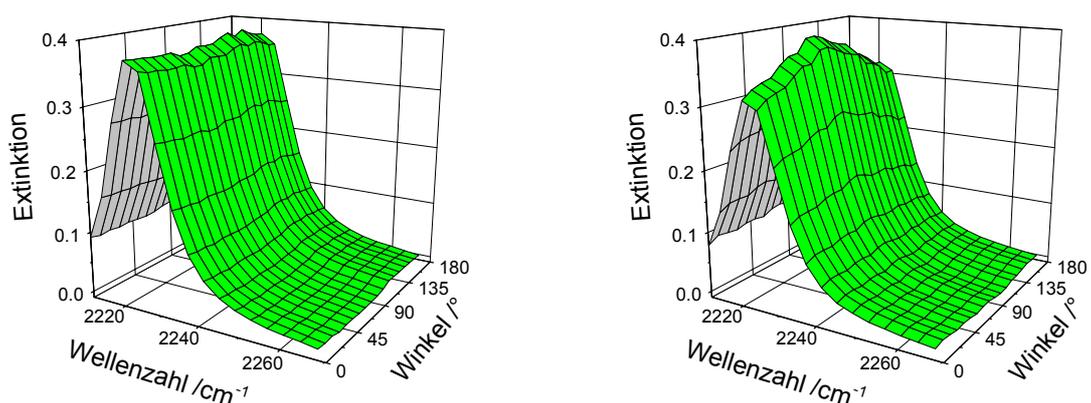


Abb. 2.9: Winkelabhängige IR- Extinktion eines Polymerfilms von M1A vor (a) und nach der linear polarisierten Bestrahlung (b)

Die Abbildungen 2.9a und b zeigen die Winkelabhängigkeit der IR-Extinktion für den Ausgangs- und Endzustand. Während die Valenzschwingung im Ausgangszustand keinen Dichroismus zeigt, ist die durch sie verursachte Extinktion im Endzustand deutlich anisotrop.

Mit einem Wert von $D(vCN)=0,09$ ist auch dieser den in der UV/vis-Spektroskopie gefundenen sehr ähnlich. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die photochromen Seitengruppen die nicht-photochromen, formanisotropen Seitengruppen in Filmen amorpher Copolymere im Glaszustand zu einem ähnlichen Ausmaß kooperativ orientieren. Der Vergleich mit dem Azobenz-Homopolymer M1 zeigt darüber hinaus, dass trotz höherer Glasübergangstemperatur und geringerer Konzentration an Azobenz-Seitengruppen der induzierte Dichroismus im Fall des Copolymers stärker ausgeprägt wird (siehe Tab. 2.3).

	M1	M1A
T _g /° C	g 87 i	g 97 i
D _{max}	0,085	0,14 (350nm); 0,12 (280nm); 0,09 (v CN)

Tab. 2.3: Zusammenstellung der Ergebnisse der linear polarisierten Bestrahlungen von M1A

2.3. Einfluss der nicht-photochromen Seitengruppe auf die Photoorientierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Flüssigkristallinität auf die Photoorientierung wurde eine geeignete Gruppe von Copolymeren synthetisiert [110]. Es handelte sich hierbei um Azobenz-Homo- und Copolymere der unten dargestellten Struktur (Abb. 2.10). Die thermischen und polymercharakteristischen Eigenschaften dieser Polymergruppe sind in Tabelle 2.4 beschrieben.

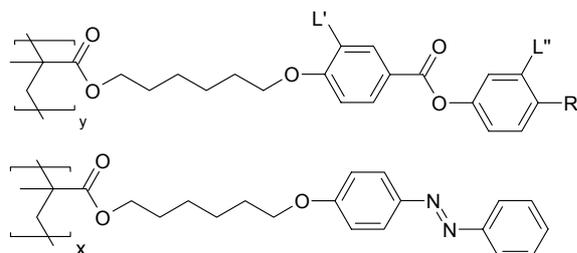


Abb. 2.10:
Polymerstruktur der Reihe M2X

Als photochrome Einheit bei dieser Gruppe von Polymeren wurde das gleiche Monomer verwendet wie beim Polymer M2. Da bei allen dieser Polymere das gleiche photochrome Monomer verwendet wurde, eignet sich diese Polymergruppe sehr gut, um den Einfluss der nicht-photochromen Seitengruppen zu untersuchen. Die Mesogenität dieser Seitengruppen wurde gezielt durch den Einsatz lateraler Substituenten an der 4-Methoxy-Phenylbenzoat-Einheit variiert. Die Strukturvariation erfolgte in der Ortho- Stellung der Phenyl- oder der Benzoessäure-Einheit der Phenylbenzoat- Seitengruppe. Die laterale Substitution setzt die Formanisotropie der nicht-photochromen Seitengruppen herab und dadurch auch die thermotrope Ordnungstendenz. Sie ist somit eine gute Möglichkeit zur Verminderung der flüssigkristallinen Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen. In Abhängigkeit von der

2.3. Einfluss der nicht-photochromen Seitengruppe auf die Photoorientierung

Struktur der nicht-photochromen Seitengruppe zeigen die Polymere flüssigkristalline Eigenschaften oder sind amorph. Das Copolymer M2B besitzt eine nematische und eine smektische Phase (s_A), Klärtemperatur und Phasenübergangsenthalpie sind wesentlich höher, als für das Homopolymer M2 gefunden.

Polymer	x	L'	L''	R	$T_x /$ °C	$\Sigma\Delta H /$ kJ/mol	$M_n /$ 10^3 g/mol
M2	1.00	-	-	-	g 49 s_A 65 i	1.66	11.2
M2B	0.40	H	H	-OMe	g 43 s_A 69 n 82 i	2.80	22.8
M2C	0.40	Br	H	-OMe	g 48 i	-	16.9
M2D	0.40	Br	H	-OBu	g 38 n 56 i	0.69	20.9
M2E	0.40	H	-OMe	-OMe	g 41 i	-	12.7

Tab. 2.4: Zusammenstellung struktureller und thermischer Daten der Polymerreihe M2X

Die flüssigkristallinen Eigenschaften werden bei den Copolymeren M2C und M2E durch die lateralen Substituenten hingegen völlig unterdrückt. Bei dem Copolymer M2D bleibt aufgrund der längeren Flügelgruppe eine Orientierungsordnung erhalten (nematische Phase), die smektische Positionsordnung geht jedoch verloren.

Die Strukturvariation in dieser Polymerreihe eignet sich damit sehr gut, um den Einfluss der Flüssigkristallinität auf die Effizienz der Photoorientierung zu untersuchen.

Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Spincoating-Filme der Polymere hergestellt und linear polarisiert bei 488nm bestrahlt. Die Induktion des Dichroismus wurde mittels UV/vis-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit verfolgt. Die Ergebnisse der Experimente sind in der Grafik 2.11 für die Maxima der photochromen (a 352nm) und für die nicht-photochromen Seitengruppen (b 261nm) dargestellt.

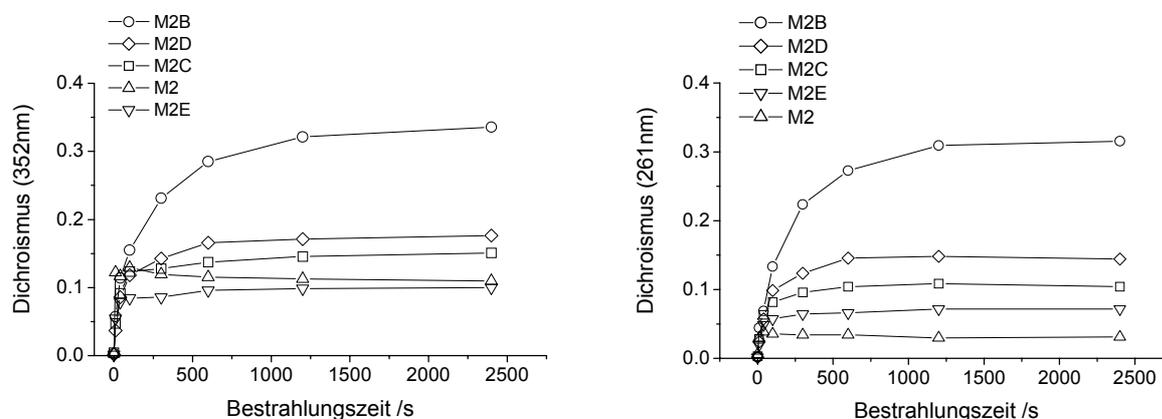


Abb. 2.11: Zeitabhängigkeit der Induktion von Dichroismus in Filmen der Polymere M2X

Der ähnlich starke Dichroismus der Absorptionsbanden beider Typen von Seitengruppen zeigt, dass durch die Photoorientierung der Azobenzene-Seitengruppen auch eine Orientierung

der Phenylbenzoat-Seitengruppen bewirkt wird. Dies trifft sowohl für die amorphen als auch für die flüssigkristallinen Polymere zu. Der Dichroismus der Phenylbenzoat-Bande zeigt ähnlich hohe Werte, wie der der Azobenzene-Bande. Die Benzenübergänge des Azobenzens verfälschen sie leicht zu kleineren Werten, wie aus den Ergebnissen des Homopolymers bei 261nm abgeschätzt werden kann. Die Werte des induzierten Dichroismus für das Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande des Azobenzene-Chromophors bei 352nm und der Absorptionsbande der Phenylbenzoat-Seitengruppe bei 261nm wurden in der Tabelle 2.5 zusammengefasst. Sie zeigen eine starke Abhängigkeit von der Polymerstruktur. Der induzierte Dichroismus ist für die lateral substituierten Polymere wesentlich kleiner als für das unsubstituierten M2B. Die Werte übersteigen im Fall M2C und M2D jedoch die des flüssigkristallinen Homopolymers.

Polymer	D (352nm)	D (261nm)	$\Sigma\Delta H$ / kJ/mol
M2B	0,34	0,32	2.80
M2D	0,18	0,14	0.69
M2C	0,15	0,10	-
M2	0,11	0,031	1.66
M2E	0,10	0,07	-

Tab. 2.5: Zusammenfassung der Werte des lichtinduzierten Dichroismus in Filmen der Polymere M2X

Für Untersuchungen an diesen Polymeren zur lichtinduzierten Doppelbrechung wurden amorphe Filme in Dünnschichtzellen unter Nutzung der Kapillarkräfte präpariert (siehe Anhang). Aus den Induktionskurven der durch die linear polarisierten Bestrahlung induzierten Phasenverschiebung wurde nach der im Anhang beschriebenen Methode die induzierte Doppelbrechung bestimmt.

Der Vergleich der Sättigungswerte der induzierten Doppelbrechung (Tab. 2.6) zeigt, dass durch die laterale Substitution der Phenylbenzoat-Seitengruppen der Wert an induzierbarer Doppelbrechung gemindert wird. Die Werte für die Polymere M2C und M2E liegen dabei deutlich unter dem des Homopolymers, während der des Polymers M2D den Wert des Homopolymers überschreitet und der von M2D sogar mehr als doppelt so groß ist. Der höhere Doppelbrechungswert des Polymers M2D gegenüber den anderen lateral substituierten Polymeren läßt sich aus dem größeren Längen- Breitenverhältnis, das durch die Verlängerung der Flügelgruppe erreicht wird, erklären. Eine weitere Ursache kann in der Existenz von Wechselwirkungen gesehen werden, die auch zum flüssigkristallinen Ordnungszustand führen, da alle LC- Polymere dieser Gruppe höhere Doppelbrechungswerte liefern als die amorphen. Die induzierte Doppelbrechung der unterschiedlichen Polymere wurde in Tabelle 2.6 den induzierten Werten des Dichroismus gegenübergestellt.

2.3. Einfluss der nicht-photochromen Seitengruppe auf die Photoorientierung

Polymer	Δn_{ind}	D (352nm)	D (261nm)
M2B	0,063	0,34	0,32
M2D	0,038	0,18	0,14
M2	0,029	0,11	(0,031)
M2C	0,026	0,15	0,10
M2E	0,017	0,10	0,07

Tab. 2.6: Zusammenfassung der Werte der lichtinduzierten Anisotropie in den Filmen der Polymere M2X

Da M2 und M2E einen ähnlich großen Dichroismus der Azobenzene-Bande zeigen und M2 eine fast doppelt so große Doppelbrechung aufweist, kann geschlossen werden, dass die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit der Azobenzengruppe größer ist, als die der Phenylbenzoat-Seitengruppe. Ein Vergleich der Werte für M2 und M2C stützt diese Schlußfolgerung, da M2C trotz höherem Dichroismus der Azobenzene-Bande eine geringere Doppelbrechung aufweist als M2.

Die in Abbildung 2.12 dargestellten Induktionskurven der normierten Doppelbrechung belegen, dass auch für die Induktionsgeschwindigkeit eine Abhängigkeit von der Polymerstruktur existiert. Die Induktionsgeschwindigkeit ist für das flüssigkristalline Homopolymer und die amorphen Polymere größer als für die anderen LC- Polymere. Die aktive Komponente, die Azobenzene-Seitengruppe, ist in allen Polymeren die gleiche und weist im Fall der vier Copolymere auch die gleiche Konzentration auf. Offensichtlich verursachen die Wechselwirkungen, die auch höhere Werte an induzierbarer Doppelbrechung bewirken, gleichzeitig eine Verzögerung der Photoorientierung.

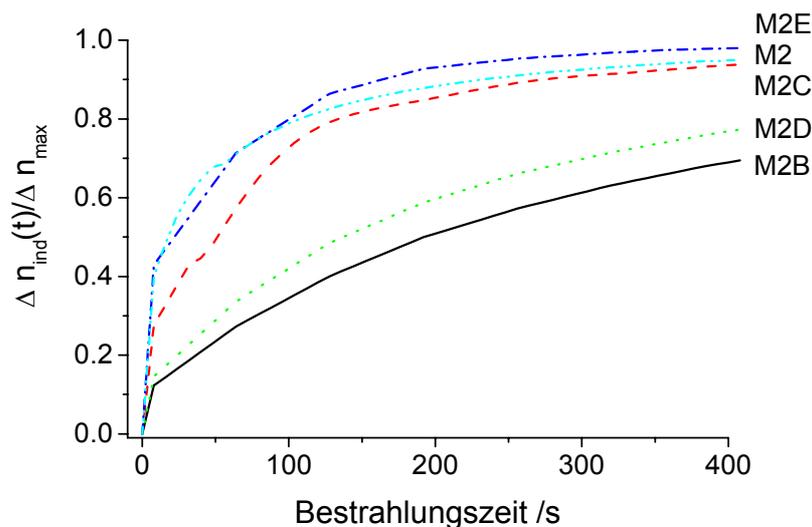


Abb. 2.12: Zeitabhängigkeit der Induktion von Doppelbrechung in Filmen der Polymere M2X

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse in Tabelle 2.6 wird deutlich, daß bei einem geringen Wert an induziertem Dichroismus auch geringe Werte an induzierter

Doppelbrechung gefunden werden. Die Doppelbrechung wird zum einen von der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit der einzelnen Gruppen und zum anderen von der Einheitlichkeit der Ausrichtung der Gruppen mit dieser Eigenschaft bestimmt.

Die Strukturabhängigkeit des induzierten Dichroismus zeigt, dass eine anisotrope Matrix, die die Orientierung der Azobenzene-Seitengruppen annimmt, auch einen höheren Wert des induzierbaren Dichroismus bewirkt. Dieser Zusammenhang ist nur erklärbar, wenn eine wechselseitige, interaktive Beeinflussung der beiden Typen von Seitengruppen miteinander erfolgt.

2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation

Es konnte gezeigt werden, dass die Photoorientierung in Copolymeren mit formanisotropen, nicht-photochromen Seitengruppen und insbesondere in flüssigkristallinen Polymeren zu höheren Werten des induzierten Dichroismus führt, als bei vergleichbaren amorphen Polymeren. Hieraus ergibt sich die Frage, wie die lichtinduzierte Ordnung mit der Tendenz zur Selbstorganisation wechselwirkt. Diese Frage wurde an einer Reihe flüssigkristalliner Copolymere untersucht, deren Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen variiert wurde. In der Abbildung 2.13 ist die Polymerstruktur dieser Reihe dargestellt. Die thermischen Daten und die Molmassen der einzelnen Copolymere sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

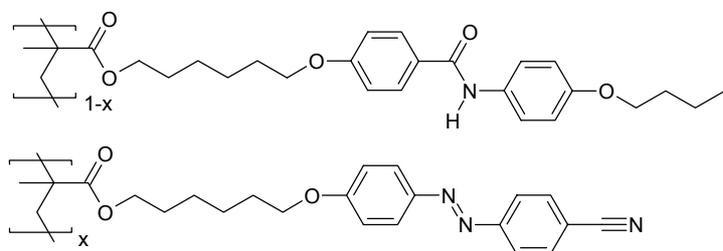


Abb. 2.13:
Polymerstruktur der Reihe M3F

Polymer	x	$T_x / ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta H / \text{kJ/mol}$	$M_n / 10^3 \text{g/mol}$
M3F10	0,084	g 63 s _A 166 i	4,25	44
M3F25	0,235	g 56 s _A 169 i	3,90	45
M3F50	0,496	g 52 s _A 168 i	2,35	46
M3F75	0,731	g 51 s _A 162 i	1,87	50
M3F90	0,894	g 48 s _A 162 i	1,75	45
M3	1,00	g 51 s _A 166 i	2,35	38

Tab. 2.7: Zusammenstellung Polymer- und thermischer Daten der Polymerreihe M3F

Alle Polymere dieser Reihe besitzen eine smektisch-A Phase. Die Glasübergangstemperaturen sind sehr ähnlich und fallen leicht mit zunehmendem Azobenzengehalt. Auch die Klärtemperaturen der Copolymere unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Die

2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation

Übergangsenthalpien hingegen zeigen eine deutliche Tendenz: sie fallen mit dem Azobenzengehalt von 4,25 auf 1,75 kJ/mol. Das Azobenzen-Homopolymer weist jedoch höhere Werte auf, als die Copolymere höheren Azobenzengehaltes.

Für die Untersuchungen wurden Spincoating-Filme aller Polymere nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt. Durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht wurde in den ursprünglich isotropen Filmen optische Anisotropie induziert. In Abbildung 2.14 sind beispielhaft die polarisierten UV/Vis- Spektren vor und nach Bestrahlung für das Polymer M3F25 dreidimensional dargestellt. In den Abbildungen wird deutlich, dass durch die Bestrahlung sowohl im Spektralbereich um 350nm (Azobenzen-Seitengruppe), wie auch im Bereich um 280nm ein stark ausgeprägter Dichroismus induziert wurde.

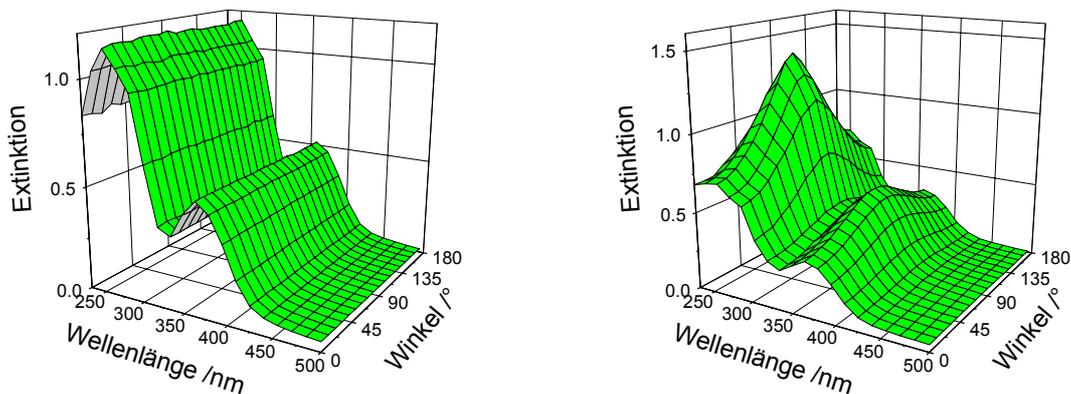


Abb. 2.14: UV/Vis- Spektren in Abhängigkeit von der Polarisationssebene des Messlichts vor und nach linear polarisierter Bestrahlung (Spincoating- Film M3F25)

Aus dem Vergleich der UV/Vis- Spektren beider Homopolymere (Benzanilid- und Azobenzen-) mit denen der Copolymere folgt, dass die Bande um 350nm ausschließlich durch die Azobenzen- Seitengruppen verursacht wird, während im Bereich um 280nm beide Gruppen absorbieren. Die Absorption des Cyano-Azobenzens in diesem Bereich wird anteilig durch die Benzenübergänge hervorgerufen. Sie weisen im Vergleich zum $\pi\pi^*$ -Übergang aufgrund der Lage ihrer Übergangsmomente nur einen geringeren Dichroismus auf und verursachen nur ca. ein Drittel der Extinktion, wie sie für die $\pi\pi^*$ - Bande gefunden wird. In dem gleichen Bereich um 280nm besitzt aber das Butoxy-Benzanilid seine Hauptabsorptionsbande. Der Vergleich der Spektren der Homopolymere zeigt, dass im Fall des M3F10 nahezu 95% der Extinktion im Bereich um 280nm vom $\pi\pi^*$ -Übergang und von den Benzen-Übergängen des Benzanilids stammen.

Die Werte des induzierten Dichroismus für die untersuchten Polymere sind in Abbildung 2.15 in Abhängigkeit vom Azobenzengehalt dargestellt und in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Für alle Copolymere konnte beobachtet werden, dass der Dichroismus der $\pi\pi^*$ - Azobenzene-Bande in seinem Ausmaß dem der Butoxy-Benzanilid-Bande sehr ähnlich ist. Dies bedeutet, dass die Benzanilid- Seitengruppen durch die Photoorientierung der Azobenzene-Seitengruppen gleichfalls und in ähnlichem Ausmaß orientiert wurden. Dies ist besonders überraschend, da die Azobenzene-Seitengruppen im M3F10 mit 10% einen nur geringen Anteil ausmachen. Für eine zudem wechselseitige Beeinflussung der beiden Typen von Seitengruppen sprechen die Tatsachen, dass im jeweiligen Copolymer beide Absorptionsbanden eine ähnliche Stärke des Dichroismus aufweisen und dass dieser eine starke Abhängigkeit vom Azobenzengehalt in der Polymerreihe zeigt. Der induzierte Dichroismus steigt, wie Abbildung 2.15 zu entnehmen, mit zunehmendem Gehalt an Azobenzengruppen.

Polymer	M3F10	M3F25	M3F50	M3F75	M3F90	M3
D(365nm)	0,058	0,25	0,47	0,40	0,48	0,50
D(280nm)	0,062	0,31	0,44	0,41	0,42	0,43

Tab. 2.8: Induzierter Dichroismus bei 365nm und bei 280nm der Polymerreihe M3F

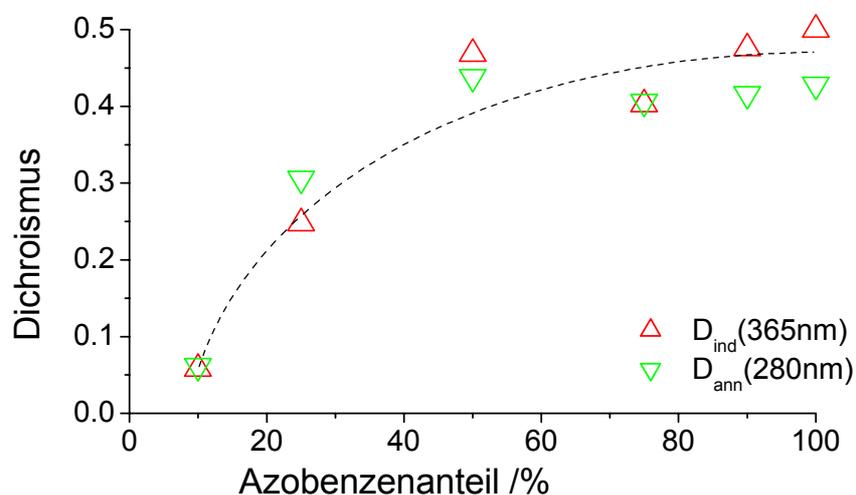


Abb. 2.15: Lichtinduzierter Dichroismus bei 365nm und 280nm der Polymerreihe M3F

Ohne eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Typen von Seitengruppen lässt sich nicht erklären, warum der induzierbare Ordnungsgrad für die Azobenzene-Bande eine derartige Abhängigkeit von der Chromophorendichte aufweist. Andernfalls wäre zu erwarten, dass sich für die Copolymere mit unterschiedlichem Anteil an Azobenzene-Seitengruppen ein ähnliches Ausmaß an induziertem Dichroismus finden lässt, da stets die gleiche photochrome Gruppe eingebunden ist. Ein vergleichbares Verhalten, das auf eine wechselseitige Beeinflussung der

2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation

unterschiedlichen Typen von Seitengruppen schließen lässt, wurde für die amorphen Polymere M2C und M2E, aber auch bei M2B und M2D beschrieben.

Werden die photoorientierten Polymerfilme M3F im Temperaturbereich 20K oberhalb des Glasübergangs getempert, so wird die optische Anisotropie nicht aufgehoben. Die polarisierten UV/vis-spektroskopischen Messungen zeigten hingegen, dass der Dichroismus für alle Polymere unter Erhalt der lichtinduzierten Vorzugsorientierung stark zunimmt. Abbildung 2.16 zeigt exemplarisch die Zunahme des Dichroismus im Bereich beider $\pi\pi^*$ -Banden für das Polymer M3F25.

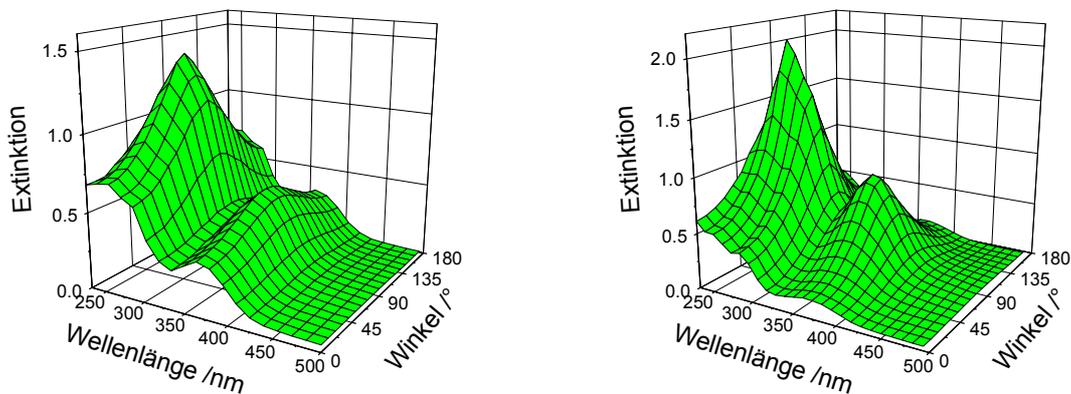


Abb. 2.16: UV/Vis- Spektren in Abhängigkeit von der Polarisierungsebene des Messlichts vor und nach linear polarisierter Bestrahlung (Spincoating- Film M3F25)

Eine derartige Verstärkung der optischen Anisotropie durch Tempern im viskoelastischen Bereich steht im Gegensatz zu Untersuchungen an amorphen Polymeren, bei denen eine induzierte optische Anisotropie beim Tempern oberhalb des Glasübergangs verloren geht. Abbildung 2.17 zeigt die Verstärkung des induzierten Dichroismus bei 360nm in Abhängigkeit vom Azobenzengehalt der Copolymeren.

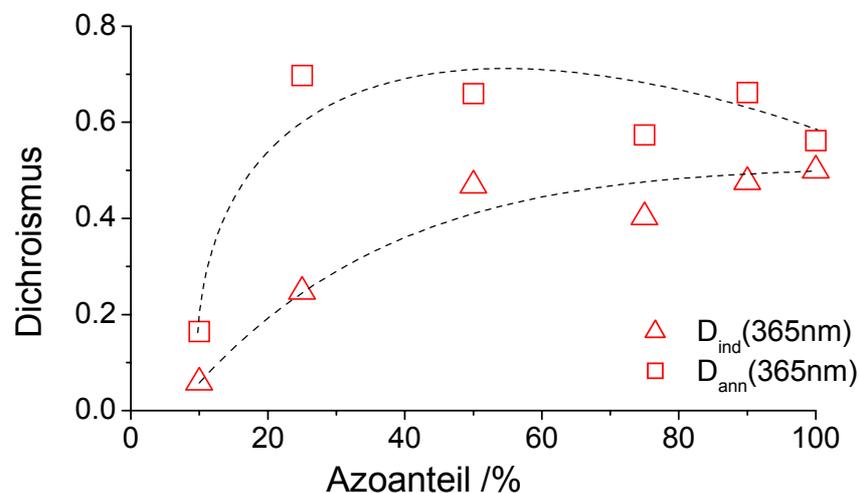


Abb. 2.17: Lichtinduzierter und thermisch verstärkter Dichroismus bei 365nm der Polymerreihe M3F

Während beim Copolymer M3F10 der Dichroismus nach der thermischen Behandlung noch unter 0,2 liegt, nimmt er für die anderen Polymere Werte um 0,6 an. Ein Maximum wird dabei beim Copolymer mit 25% Azobenzene-Seitengruppen erreicht, wobei zu höheren Gehalten eine leichte Abnahme zu beobachten ist. Wie Abbildung 2.18 zu entnehmen ist, zeigt der Dichroismus im Bereich der Absorption der Benzanilid-Seitengruppe ein ähnliches Verhalten, wobei beim Copolymer M3F10 eine wesentlich stärkere Zunahme des Dichroismus zu verzeichnen ist, als für die photochrome Seitengruppe beobachtet wurde. Die Abnahme des Dichroismus könnte durch die mit dem Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen fallenden Übergangsenthalpien oder durch eine zunehmende Orientierungskomponente aus der Filmebene heraus begründet sein.

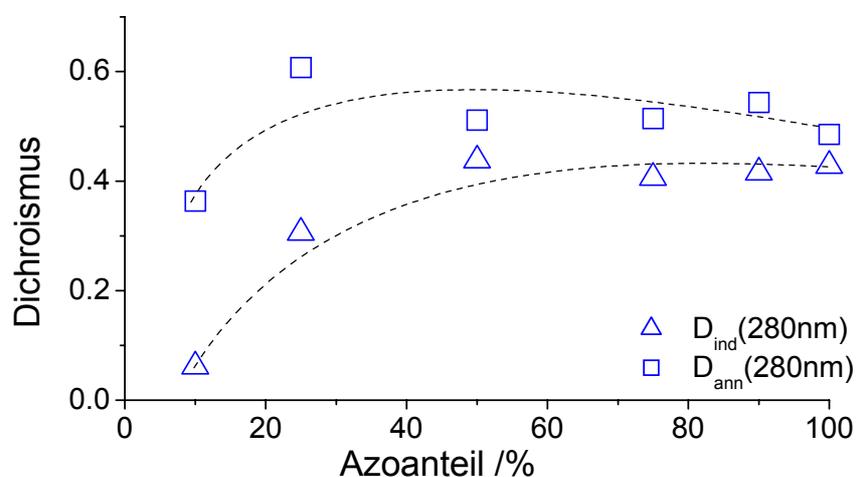


Abb. 2.18: Lichtinduzierter und thermisch verstärkter Dichroismus bei 280nm der Polymerreihe M3F

Insgesamt zeigte sich, dass das Ausmaß des Zuwachses der optischen Anisotropie bzw. die Verstärkung des induzierten Dichroismus vom Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen abhängig ist. Der absolute Wert des Dichroismus steigt mit dem Azobenzengehalt, wogegen die relative Zunahme mit ihm fällt (siehe auch Tab. 2.9).

Polymer	D(365)			D(280)		
	induziert	nach ΔT	V	induziert	nach ΔT	V
M3F10	0,058	0,16	2,76	0,062	0,36	5,81
M3F25	0,25	0,70	2,80	0,31	0,61	1,97
M3F50	0,47	0,66	1,40	0,44	0,51	1,16
M3F75	0,40	0,57	1,43	0,41	0,51	1,24
M3F90	0,48	0,66	1,38	0,42	0,54	1,29
M3	0,50	0,56	1,12	0,43	0,49	1,14

Tab. 2.9: Induzierter, thermisch verstärkter Dichroismus und Verstärkungsfaktor V bei 365 und 280nm

2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation

Der beobachtete Zuwachs an optischer Anisotropie durch die thermische Behandlung lässt sich nur mit dem Wirken einer gerichteten Kraft erklären, die erst im viskoelastischen Temperaturbereich ihren Einfluss in vollem Umfang ausüben kann. Diese Bedingung erfüllen die Wechselwirkungen in einer Flüssigkristalldomäne, deren Ausprägung durch das schnelle Abdampfen des Lösungsmittels während des Präparationsprozesses eingefroren war und durch das Tempern im viskoelastischen Bereich aktiviert wurde. Bei diesem Prozess bewirkt die Photoorientierung zugleich eine Vorgabe und eine Unterstützung der Ausbildung eines LC- Zustandes, da die Seitengruppen durch die Photoorientierung schon eine Vorzugsorientierung erhielten. Andernfalls ist nicht zu erklären, dass sich die Filme weder durch Ausbildung von Mikrodomänenstrukturen eintrübten, noch dass die Vorzugsrichtung, die durch Bestrahlung erzeugt wurde, beim Temperprozess erhalten blieb. Ein Anzeichen für die Ausbildung einer LC- Domäne kann darin gesehen werden, dass im Fall des Polymers M2F10 die Anisotropie der Benzanilid- Bande durch Tempern deutlich größer wurde, als die der Azobenzen-Bande. Dieses Verhalten lässt sich nur über die Ausbildung des LC-Zustandes erklären. Die Ausbildung und der Charakter des durch Bestrahlung und Tempern eingestellten Ordnungszustandes muss jedoch noch näher untersucht werden, da es Hinweise auf eine kompliziertere räumliche Struktur der optischen Anisotropie in Filmen ähnlicher Polymere gibt [111].

Die Ergebnisse der Bestrahlungs- und Temperexperimente der Reihe M3F zeigen, dass mit der Zunahme des Gehalts an Azobenzen-Seitengruppen der induzierte Dichroismus zunimmt. Diese Tendenz ist jedoch auch mit einer Abnahme des relativen Zuwachses des Dichroismus bei Erwärmung im viskoelastischen Bereich verbunden. Dies bedeutet, dass bei geringerem Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen die induzierte Anisotropie genügt, um durch die thermische Behandlung ein ähnliches Niveau an Ordnung zu erreichen. Hieraus folgernd stellt sich die Frage, ob auch eine Induktion von Anisotropie unterhalb des Sättigungswertes ausreichend ist, um bei thermischer Behandlung der Polymerfilme gleiche Werte an Dichroismus zu erzielen.

Hierzu wurden eine Serie von Spincoating-Filmen des Copolymers M3F75 linear polarisiert bestrahlt, bis ein bestimmter Anteil des vorher gefundenen Sättigungswertes erreicht wurde. So wurden in verschiedenen Filmen des Copolymers 37, 50, 77 und 95% des Sättigungswertes induziert und diese anschließend thermisch behandelt (20K über T_g). Dieser Zusammenhang wurde in Abbildung 2.19 dargestellt.

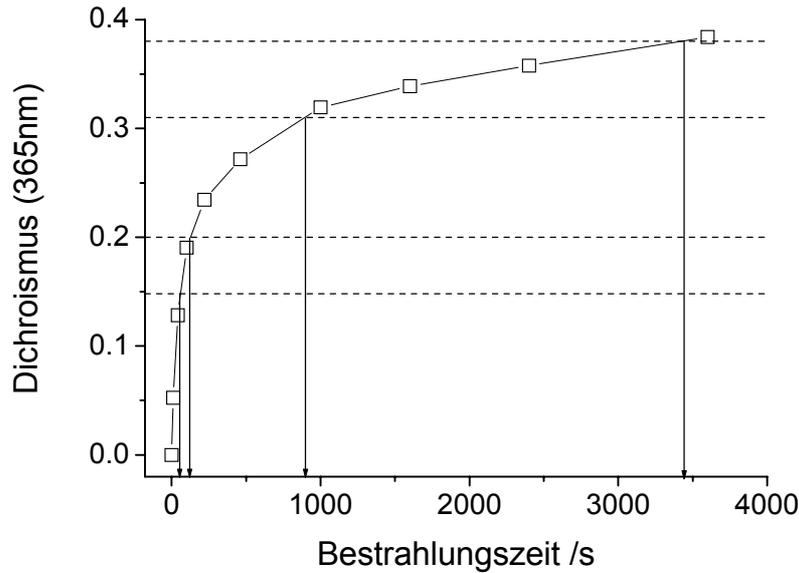


Abb. 2.19: Induktion von verschiedenen Anteilen des Sättigungswertes in Filmen des Polymers M3F75

Im Ergebnis des thermischen Prozesses zeigt sich, dass in allen Polymerfilmen Dichroismuswerte um 0,55 bei 365nm und um 0,45 bei 280nm erreicht wurden. Das Maximum des Dichroismus wurde bei einer Induktion von 50% des Sättigungswertes gefunden. Dies bedeutet, dass 120 Sekunden Bestrahlung, ca. 3% der Gesamtbestrahlungszeit, ausreichen, um den maximalen Dichroismus in Filmen dieses Copolymers zu erzielen. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen somit, dass eine Induktion weit unterhalb des Sättigungswertes und bei sehr viel kürzeren Bestrahlungszeiten durch die thermische Behandlung verstärkt und ähnlich hohe Werte erreicht werden können.

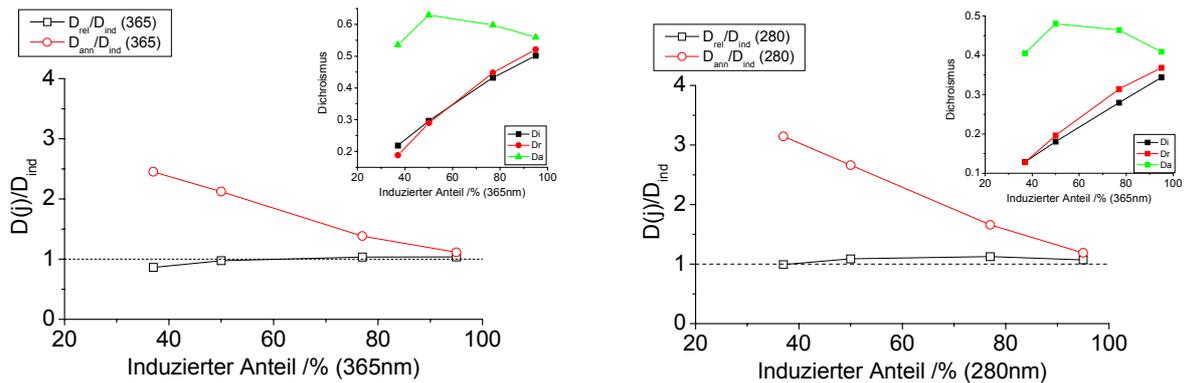


Abb. 2.20: Thermisch verstärkter Dichroismus bei anteiliger Induktion in M3F75 Polymerfilmen

Dieses Verhalten konnte auch an weiteren, flüssigkristallinen Copolymeren nachgewiesen werden. In den Abbildungen 2.21a) und b) werden die Resultate ähnlicher Experimente zur anteiligen Induktion und thermischen Verstärkung gezeigt. Hierbei wurde ein maximaler Wert an Dichroismus für das Copolymer M5F50 mit 0.87 beobachtet.

2.4. Photoorientierung und thermotrope Selbstorganisation

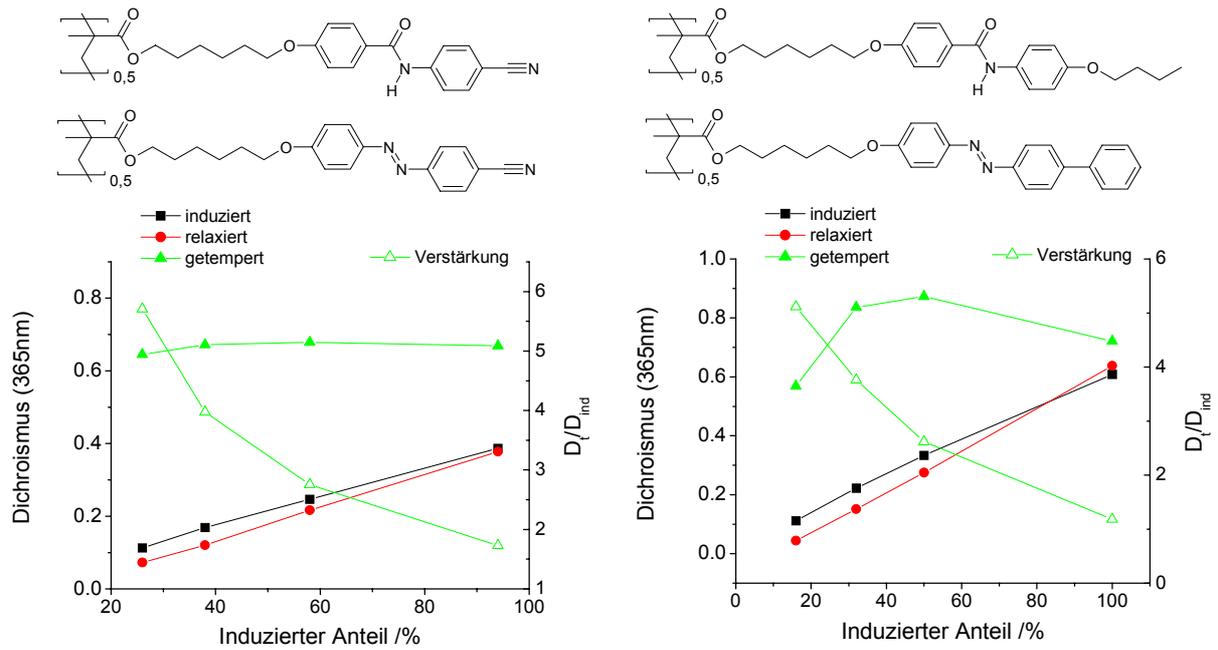


Abb. 2.21: Thermisch verstärkter Dichroismus bei anteiliger Induktion in M3G50 und M5F50 Polymerfilmen

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

Für Untersuchungen zur Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung wurde eine Gruppe von ähnlichen Polymeren von Kostromin synthetisiert. Bei dieser Gruppe von Copolymeren wurde die gleiche photochrome Einheit, eine 4-Alkoxy-4'-Cyano-Azobenzene verwendet, wobei die Anbindung an die Polymethacrylat-Hauptkette über unterschiedliche Spacer-Gruppen erfolgte. Als Comonomere wurde Methylmethacrylat oder 4-Alkoxy-4'-Cyano-Biphenyle eingeführt. Zusätzlich zur Spacer-Variation wurde eine Serie mit Variation des Anteils der photochromen Seitengruppen hergestellt, um bei konstanter Struktur den Einfluss der Dichte der photochromen Gruppen beurteilen zu können.

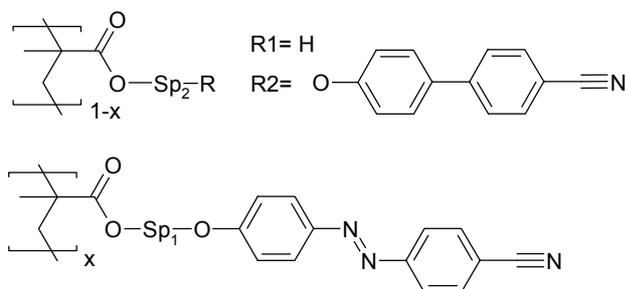


Abb. 2.22: Allgemeine Struktur der untersuchten Copolymere

Durch die Variation der Spacer-Gruppen 1 und 2 werden die Glasübergangstemperatur und das Phasenverhalten stark beeinflusst. So sinkt mit der Anzahl der Spacer-Atome die Glasübergangstemperatur deutlich („innerer Weichmacher“-Effekt). Grafik 2.23 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Polymer	x	Sp ₁	Sp ₂	R	LC (°C)	ΔH (kJ/mol)
M6J60	0.20			R1	g 118 i	-
M6J60	0.60			R1	g 123 i	-
M6K40	0.40			R2	g 86 i	-
M7H20	0.20			R2	g 101 i	-
M7H40	0.40			R2	g 88 i	-
M7H60	0.60			R2	g 77 i	-
M7H80	0.80			R2	g 67 lc 90 i	0.66
M8H40	0.40			R2	g 93 lc 119 i	0.38
M9H40	0.40			R2	g 105 i	-
M6H40	0.40			R2	g 107 lc 128 i	0.29

Tab. 2.10: Strukturelemente, thermische Daten und Phasenumwandlungsenthalpien der Copolymere (* Bindung zum Nachbaratom)

In dieser Gruppe von Polymeren treten flüssigkristalline Phasen nur auf, wenn geradzahlige Spacer-Längen kombiniert wurden (M6H40, M8H40) oder der Anteil einer Spacer-Gruppe in der Copolymerstruktur deutlich überwiegt (M7H80). In bezug auf das thermische Verhalten konnten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden, wenn anstatt von Methyleneinheiten auch Ethergruppen in den Spacergruppen enthalten waren.

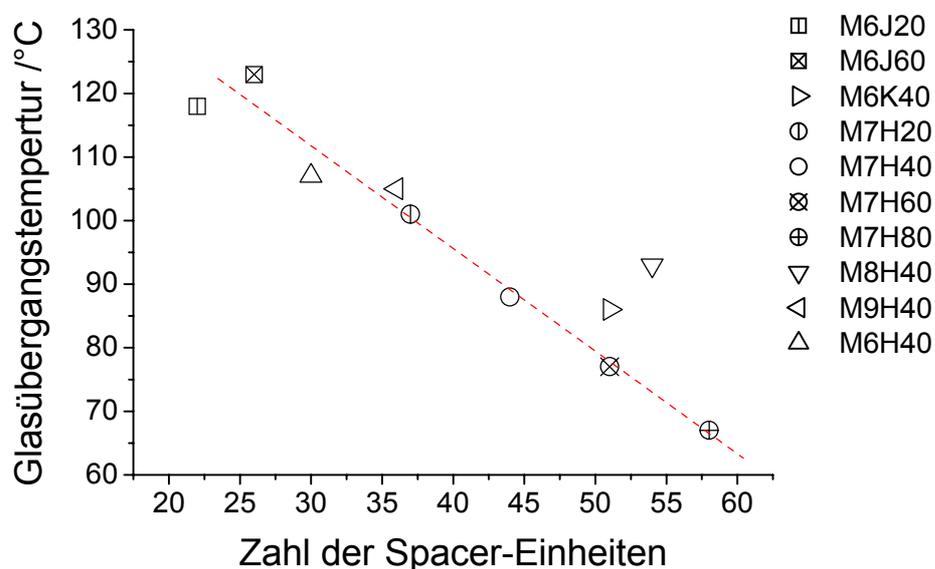


Abb. 2.23: Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Anzahl der Spacer-Einheiten (bezogen auf 10 Monomere in Copolymerzusammensetzung)

Für die Bestrahlungsexperimente wurden dünne Filme der Copolymere durch Einfließen bei ca. 170°C in kommerziellen 5µm- Zellen präpariert. Im Fall der flüssigkristallinen Copolymeren, wurden isotrope, nichtstreuende Filme durch schnelles Abkühlen aus der

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

isotropen Phase präpariert. Für die Copolymere M6J20, M6J60 und M6H40 mit den höchsten Glasübergangstemperaturen ließen sich auf diese Weise jedoch nur Filme mit relativ kleiner Filmfläche herstellen (ca. 10mm²). Aus diesem Grund wurde zur Messung von Extinktion, Dichroismus und Schichtdicke ein Polarisations-Mikroskopspektrometer verwendet. Der Dichroismus wurde hierbei für das Maximum des $n\pi^*$ -Übergangs bestimmt, da der $\pi\pi^*$ -Bereich aufgrund der großen Schichtdicke nicht aufgelöst werden konnte.

Da die Dichte der photochromen Einheiten im Volumen einen wesentlich Einfluss auf die Effizienz der Photoorientierung haben sollte, wurde zunächst die Extinktion der Polymerfilme im unbestrahlten Zustand bestimmt. Zur Bewertung der Chromophordichte wurden die bei 488nm gemessenen Extinktionen mit der Schichtdicke des jeweiligen Polymerfilms auf 1µm reduziert. In der Abbildung 2.24 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Strukturanteil der Azobenzen-Einheit im Copolymer dargestellt. Dieser Strukturanteil wurde in grober Näherung als Verhältnis der Anzahl der Atome der Azobenzen-Einheit zur Anzahl der Gesamtatome berechnet.

Für die Copolymere mit gleicher Struktur und Variation des Azobenzenanteils ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen normierter Extinktion und dem Azobenzenanteil (M6J- und M7H-Reihe). Im Vergleich der Polymeren mit Biphenyl-Seitengruppe zeigen jene mit Methacrylat-Comonomeren eine deutlich höhere Chromophordichte. Dies folgt aus dem höheren Anteil der Azobenzen-Seitengruppe an der Gesamtstruktur.

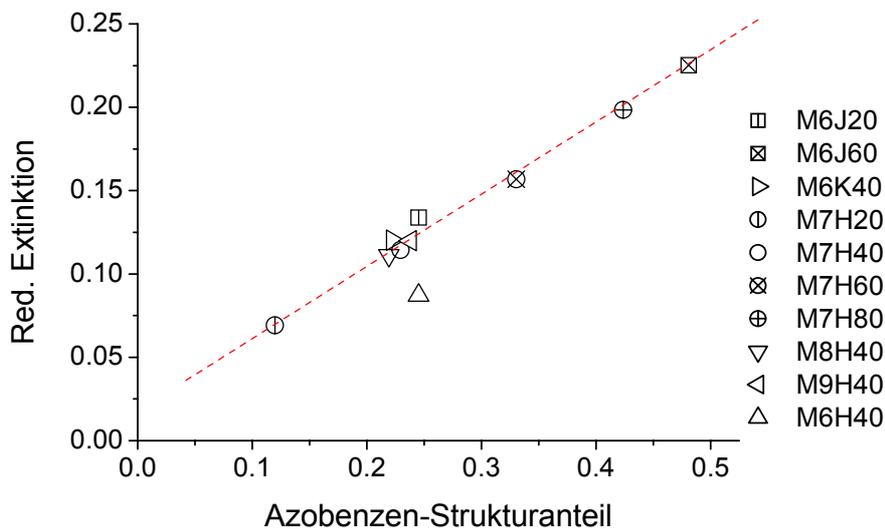


Abb. 2.24:
Red. Extinktion bei 488nm der
untersuchten Copolymerfilme

Die Copolymere mit 40% Azobenzenanteil unterscheiden sich ebenfalls leicht in ihrer reduzierten Extinktion. Eine größere Abweichung vom nahezu linearen Zusammenhang zwischen reduzierter Extinktion und Strukturanteil wird jedoch nur für das Copolymer M6H40 beobachtet. Diese Abweichung weist auf einen geringeren Azobenzengehalt hin.

Normiert man die reduzierte Extinktion zusätzlich auf den Azobenzenteil wird eine Abhängigkeit beobachtet, die von einem linearen Zusammenhang abweicht. Diese Abhängigkeit wird, betrachtet für die M7H-Copolymere, in Grafik 2.25 gezeigt. Sie wird dadurch hervorgerufen, dass die Azobenz-Seitengruppen durch den längeren Spacer einen größeren Platzbedarf besitzen. Alle betreffenden numerischen Werte wurden in der Tabelle 2.11 zusammengefasst.

Polymer	d (µm)	E(488)	E/d (µm ⁻¹)
M6J20	5,23	0,7	0,134
M6J60	5,56	1,252	0,225
M6K40	4,81	0,578	0,120
M7H20	5	0,346	0,0692
M7H40	5,42	0,62	0,114
M7H60	4,89	0,767	0,157
M7H80	4,79	0,95	0,198
M8H40	4,94	0,549	0,111
M9H40	5,04	0,604	0,120
M6H40	5,1	0,445	0,0873

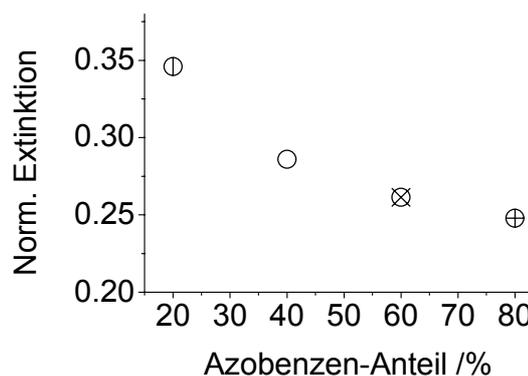


Abb. 2.25: Reduzierte Extinktion der Serie M7H auf Azobenzenteil normiert

Tab. 2.11: Schichtdicke, Extinktion der Copolymerfilme und reduzierte Extinktion bei 488nm

Um den Einfluss der strukturellen Variationen auf die Effizienz der Photoorientierung zu untersuchen, wurden die präparierten Copolymerfilme linear polarisiert bei 488nm und einer Intensität von ca. 200 mW/cm² bei unaufgeweitetem Laserstrahl bestrahlt. Dabei wurden die Induktionskurven der Phasenverschiebung aufgezeichnet und über die im Anhang beschriebene Methode ausgewertet. Aus dem so berechneten induzierten Gangunterschied wurde über die Schichtdicke die induzierte Doppelbrechung errechnet.

Zur Beschreibung der Induktionskinetik wurde anstelle der Bestrahlungszeit die absorbierte Dosis verwendet, um den Einfluss der Anfangsextinktion bei der Bestrahlungswellenlänge zu minimieren. Da bei den untersuchten Copolymeren die gleiche photochrome Gruppe eingesetzt wurde, sollte das Isomerenverhältnis während der Bestrahlung sehr ähnlich sein und die Veränderungen der Anfangsextinktion 15% nicht überschreiten. Zur Illustration der Induktionskinetik wurde in Abbildung 2.26 die auf den Endwert normierte Doppelbrechung in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis dargestellt.

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

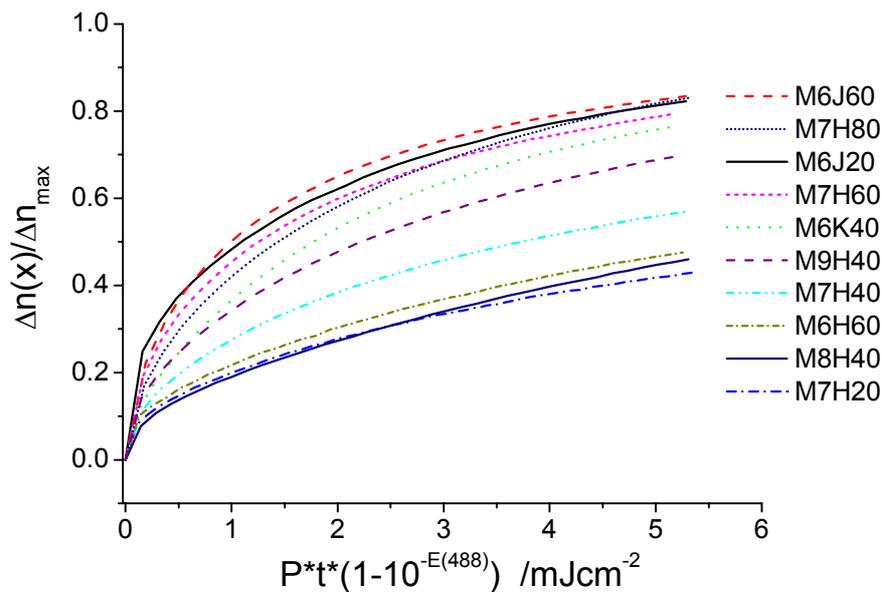


Abb. 2.26:
Normierte Induktionskurven
(Reihenfolge der Endpunkte)

Eine quantitative Auswertung der Induktionskinetik erfolgte durch eine nichtlineare Kurvenanpassung. Hierbei wurde eine Funktion mit drei exponentiellen Summanden der Form $A \cdot (1 - \text{EXP}[-x/\tau])$ verwendet, wobei A einem bestimmten Anteil an Doppelbrechung, x der absorbierten Dosis und τ einer charakteristischen Zeit entspricht. Durch die Kombination von drei dieser Teilfunktionen gelang eine sehr gute Beschreibung der Induktionskurven über die gesamte Bestrahlungszeit. Die Anteile der Doppelbrechungsfaktoren der einzelnen Terme wurden bei der gewichteten Mittelung der charakteristischen Zeiten berücksichtigt. Aus dem Mittelwert wurde eine Induktionskonstante C berechnet (Details siehe Anhang). Die so gewonnenen Induktionskonstanten wurden benutzt, um die Induktionsgeschwindigkeiten in den unterschiedlichen Copolymerfilmen zu vergleichen.

Die Geschwindigkeit der Induktion der Doppelbrechung weist eine starke Abhängigkeit von der Dichte der Azobenzene-Gruppen auf. So zeigen Copolymere mit hoher reduzierter Extinktion, wie M7H80 und M6J60 eine hohe Induktionsgeschwindigkeit. Damit bestätigen die ermittelten Induktionskonstanten den Einfluss der Chromophorendichte. Im Vergleich von M6J20 und M7H60 zeigt sich zudem, dass über die Chromophorendichte hinaus auch die andere Strukturmerkmale die Induktionsgeschwindigkeit beeinflussen, da letztere im Fall von M6J20 höher ist als bei M7H60. Wesentlich ausgeprägter sind die Unterschiede in der Induktionsgeschwindigkeit, betrachtet man die Copolymere mit 40% Anteil an Azobenzene-Seitengruppen. Abgesehen von M6H40 zeigen sie sehr ähnliche reduzierte Extinktionen ($\pm 5\%$), weisen jedoch Induktionskonstanten auf, die um mehr als eine Größenordnung variieren. Diese Unterschiede weisen darauf hin, dass neben der Chromophorendichte auch die Glasübergangstemperatur und die Spacer-Längen an den verschiedenen Seitengruppen die Induktionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflussen. Da diese Einflussgrößen in

unterschiedlichem Maße mit der Struktur variieren, wurde versucht, den Einfluss dieser Größen in einem Strukturparameter zusammenzufassen. Dieser Parameter wurde als Produkt des Verhältnisses von der Zahl der Atome der Azobenzeneinheiten zur Gesamtatomanzahl und dem Verhältnis der Zahl der Spacer-Atome zur Gesamtatomanzahl formuliert. Hierbei soll das erste Verhältnis die Chromophorendichte beschreiben und das zweite Glasübergangstemperatur bzw. „Weichheit“ des Copolymers. Die Abbildung 2.27 zeigt die Induktionskonstanten in Abhängigkeit von diesem Parameter.

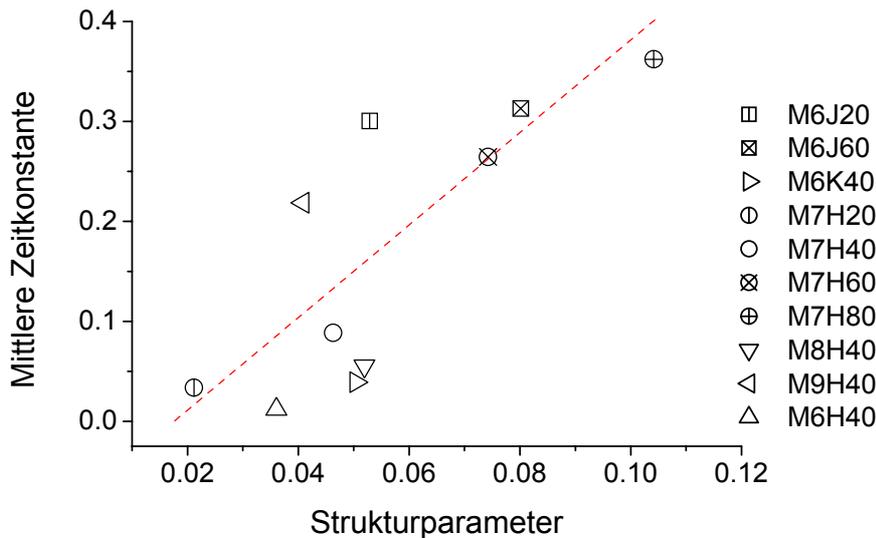


Abb. 2.27:
Mittlere Induktionskonstante in
Abh. vom Strukturparameter

In der Grafik zeigt sich, dass der formulierte Strukturparameter gut geeignet ist, um den gemeinsamen Einfluss von Strukturelementen und Chromophorendichte zu beschreiben.

Im Anschluss an die Bestrahlung und im Verlaufe der Lagerung der bestrahlten Copolymerfilme wurde der induzierte Gangunterschied mit der Kompensationsmethode nach Ehringhaus (Kippkompensator) für alle Polymerschichten ermittelt und unter Verwendung der gemessenen Schichtdicken in Doppelbrechung umgerechnet (Details im methodischen Anhang). Weiterhin wurde der Dichroismus im Bereich der $n\pi^*$ -Bande der Azobenzene-Seitengruppe mit dem Mikroskopspektrometer bestimmt.

Die Werte der Induktionskonstanten, der induzierten Doppelbrechung und des Dichroismus nach der Bestrahlung wurden in Tabelle 2.12 zusammengefasst. Für das Ausmaß der induzierten Doppelbrechung sind mehrere Faktoren von Bedeutung: die Konzentration an Gruppen mit anisotroper Polarisierbarkeit, die Stärke der anisotropen Polarisierbarkeit und der Grad der einheitlichen Orientierung dieser Gruppen. Die Doppelbrechung ist dann die Summe der Produkte von Orientierungsordnung, Konzentration und der Stärke der anisotropen Polarisierbarkeit der unterschiedlichen Gruppen.

Wie die Induktionsgeschwindigkeit, so zeigt auch der Absolutwert der induzierten Doppelbrechung eine starke Abhängigkeit von der Copolymerstruktur. Tendenziell wird

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

beobachtet, dass mit steigendem Azobenzenanteil auch die Werte der Doppelbrechung steigen. Die Werte für Copolymere mit Cyano-Biphenyl-Seitengruppen sind zumeist deutlich höher als bei den Copolymeren ohne diese nicht-photochrome, formanisotrope Seitengruppe.

Polymer	Induktionskonstante C (cm ² /mJ)	Δn_{ind}	Dichroismus bei 450nm
M6J20	0.301	0,0197	0.076
M6J60	0.313	0,0455	0.097
M6K40	0.0391	0,0576	0.114
M7H20	0.0337	0,0476	0.168
M7H40	0.0884	0,0542	0.151
M7H60	0.265	0,0632	0.124
M7H80	0.362	0,0708	0.097
M8H40	0.0555	0,0828	0.220
M9H40	0.2198	0,0633	0.172
M6H40	0.0121	0,0392	0.106

Tab. 2.12: Induktionskonstanten, induzierte Doppelbrechung und Dichroismus nach der Bestrahlung

Das Minimum in der Gruppe der untersuchten Copolymeren wurde für M6J20 mit ca. 0,02 gefunden, das Maximum mit 0,083 für M8H40. In der Konzentrationsreihe M7H steigt die induzierte Doppelbrechung mit dem Azoanteil von 0,048 auf 0,071. Bei den Copolymeren mit 40% Azobenzenanteil wurde die geringste Doppelbrechung bei M6H40 beobachtet. Der Vergleich M7H40 / M6K40 zeigt, dass die Position des längeren Spacers hier keine signifikante Bedeutung hat, da die Werte für beide sehr ähnlich sind (0,058 und 0,054). In der Abbildung 2.28 werden die Werte der induzierten Doppelbrechung in Abhängigkeit von der reduzierten Extinktion dargestellt.

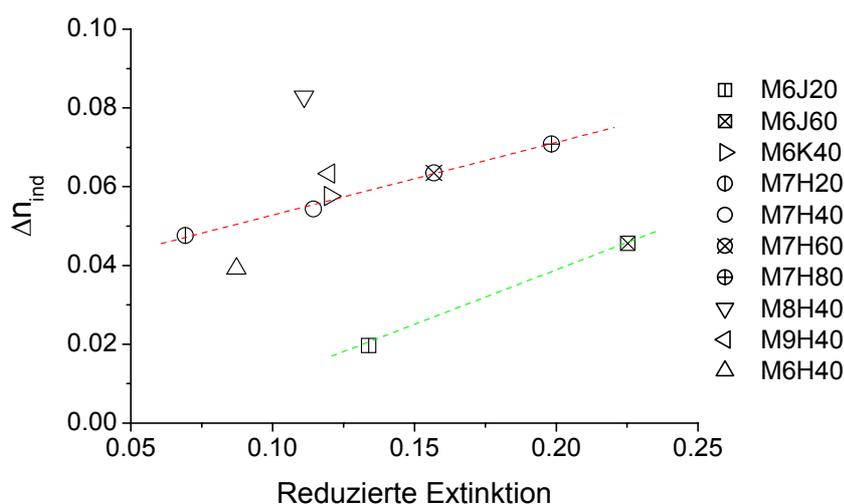


Abb. 2.28: Induzierte Doppelbrechung in Abh. von der reduzierten Extinktion

Die geringeren Werte für M6J20 und M6J60 können damit erklärt werden, dass die Comonomere keine Einheiten enthalten, die einen signifikanten Beitrag zur Doppelbrechung liefern können. Dies ist jedoch der Fall, wenn Cyano-Biphenyl-Einheiten in der

Copolymerstruktur enthalten sind, wie im Fall der anderen untersuchten Copolymere. Der Vergleich der Ergebnisse der Copolymere der M7H-Reihe legt zudem nahe, dass der Beitrag der 4-Alkoxy-4'-CyanoAzobenzene-Seitengruppen zur Gesamtdoppelbrechung höher ist, als der der 4-Alkoxy-4'-Cyano-Biphenyle, da die induzierte Doppelbrechung mit dem Azogehalt steigt. Wie eingangs bemerkt, spielt das Ausmaß der induzierten Ordnung neben den molekularen Parametern eine wichtige Rolle. Demnach muss diese Größe unbedingt in die Diskussion der Werte der induzierbaren Doppelbrechung mit einbezogen werden. Betrachtet man die gemessenen Dichroismuswerte im Fall der M7H-Reihe, so wird beobachtet, dass der Dichroismus mit steigendem Anteil an Azobenzene-Seitengruppen abnimmt. Ein Zusammenhang, der schon bei den vorherigen Untersuchungen gefunden wurde und von der durch die Photoisomerisierung bewirkte gegenseitige Störung in der Orientierung verursacht sein könnte. In Abbildung 2.29 wurden die Ergebnisse für die einzelnen Copolymere in Abhängigkeit von der reduzierten Extinktion dargestellt.

Die Ergebnisse der Copolymere mit 40% Azoanteil hingegen zeigen eine starke Variation, obwohl die reduzierten Extinktionen ähnlich sind. Für M8H40 wird mit 0,22 das Maximum des induzierten Dichroismus gefunden, das Minimum bei M6H40 mit 0,11.

Die Spreizung der Messwerte lässt sich auch nicht einheitlich mit der Spacer-Länge an der photochromen Gruppe erklären. Sie korreliert jedoch gut mit den Werten der induzierten Doppelbrechung. Dies zeigt sich deutlich im Vergleich der Ergebnisse der 40% Copolymere. Für die Copolymere ohne formanisotrope, nicht-photochrome Seitengruppen in der Polymerstruktur wurde eine leichte Zunahme des induzierten Dichroismus mit der Chromophordichte beobachtet.

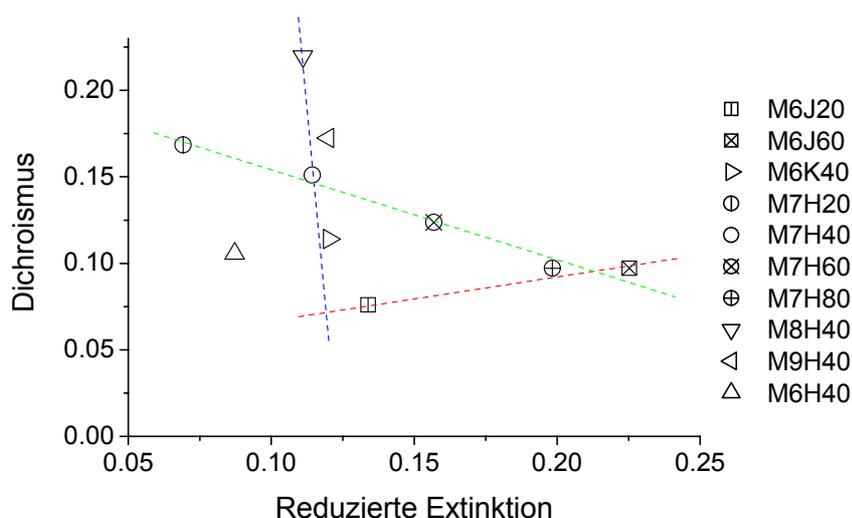


Abb. 2.29:
Induzierter Dichroismus in Abh.
von der reduzierten Extinktion

Nach der linear polarisierten Bestrahlung wurde die Entwicklung der induzierten Doppelbrechung über eine Zeitspanne von 210 Tage verfolgt. Die so gewonnenen Werte

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

wurden anschließend benutzt, um über eine Kurvenanpassung zu charakteristischen Parametern für die Stabilität zu gelangen.

Hierfür wurde der Ansatz $\Delta n(t) = A + B \cdot (1 - \exp(-C \cdot t))$ verwendet, wobei der stabile Anteil Doppelbrechung dem Summanden A, der Faktor B dem Verlustanteil entspricht und C die Zeitkonstante des Verlustprozesses darstellt. Die ermittelten Werte wurden in der Tabelle 2.13 zusammengefasst.

Polymer	Tg (°C)	A	B	C (h ⁻¹)	Stabiler Anteil
M6J20	118	0.0098	0,0099	0,00254	49.8
M6J60	123	0.0331	0,0125	0,00282	72.6
M6K40	86	0.0429	0,0147	0,002	74.5
M7H20	101	0.0419	0,0057	0,00118	88.0
M7H40	88	0.0432	0,0111	0,00143	79.6
M7H60	77	0.0445	0,019	0,00164	70.1
M7H80	67	0.046	0,0248	0,00238	65.0
M8H40	93	0.0675	0,0154	0,00208	81.4
M9H40	105	0.0551	0,0082	0,00138	87.0
M6H40	107	0.0347	0,0045	0,00154	88.5

Tab. 2.13: Stabile Doppelbrechung, Verlustanteil und Geschwindigkeitskonstante

In Abbildung 2.30 werden die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen Copolymere in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verlustgeschwindigkeit mit steigender Glasübergangstemperatur bei den Copolymeren mit Cyano-Biphenyl-Einheiten fällt. Ein solcher Zusammenhang sollte auch zu erwarten sein, da die Beweglichkeit der einzelnen Polymersegmente mit zunehmender Glasübergangstemperatur abnimmt.

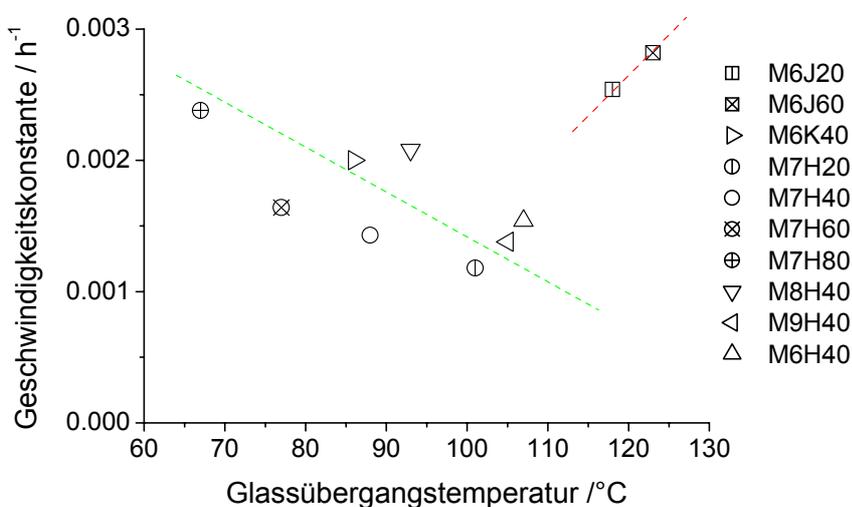


Abb. 2.30: Geschwindigkeitskonstante des Verlustprozesses in Abh. von der Glasübergangstemperatur

Im Fall der Copolymeren mit Methacrylat-Comonomeren wurde eine umgekehrte Tendenz beobachtet. Dies könnte auf eine mögliche Stabilisierung durch eine Kristallisation der

Methacrylat-Einheiten zurückgeführt werden. Für beide Copolymere liegen die Geschwindigkeitskonstanten jedoch deutlich über denen der Copolymere mit formanisotropen Comonomeren. Somit üben die Cyano-Biphenyl-Seitengruppen einen stabilisierenden Einfluss auf den induzierten Ordnungszustand aus, der weit über den Effekt des Glaszustandes hinausgeht. Eine Betrachtung des stabilen Anteils der induzierten Doppelbrechung weist ebenfalls auf eine signifikante Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur hin. Diese Tendenz ist noch stärker ausgeprägt und zeigt einen nahezu linearen Charakter. Auch im Fall des stabilen Anteils der induzierten Doppelbrechung wird ein wesentlicher Unterschied beobachtet zwischen den Copolymeren mit und ohne formanisotrope Seitengruppen.

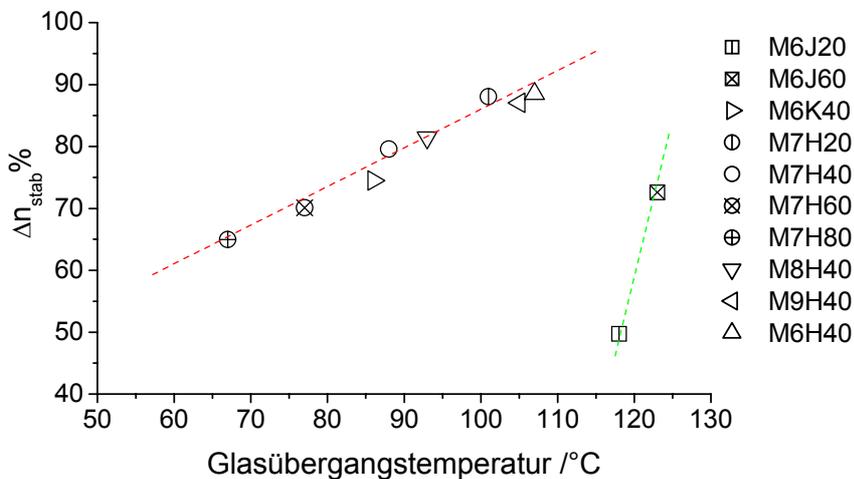


Abb. 2.31:
Stabile Doppelbrechung in Abh.
von der Glasübergangstemperatur

Der stabilisierende Effekt dieser Seitengruppen ist in der Abbildung 2.31 deutlich zu erkennen. Verglichen mit den Methylmetacrylat-Copolymeren bewirken sie einen Effekt, der einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 50K im untersuchten Bereich entsprechen würde. Dies gilt sowohl für den stabilen Anteil der induzierten Doppelbrechung, als auch für die Geschwindigkeit des Verlustprozesses.

Die polarisationsmikroskopische Aufnahme Bild 1 zeigt die Strukturierung des Gangunterschiedes, der durch Kontaktbelichtung mit einer Maske in einer Polymerschicht von A320 erzeugt wurde. Die Muster um die eigentlichen Strukturen der Testmaske wurden durch die Interferenz an den Kanten erzeugt und demonstrieren die hohe laterale Auflösung, die in diesem Material möglich ist. Bild 2 zeigt die induzierte Doppelbrechung, die in einer 25 μm Zelle von M7H20 senkrecht zur Strahlrichtung über eine Glasfaser induziert wurde. Die Aufnahme verdeutlicht die Doppelbrechungskomponente, die bei den typischen Experimenten in der Probentiefe erzeugt wird.

2.5. Strukturabhängigkeit und Stabilität von photoinduzierter Doppelbrechung

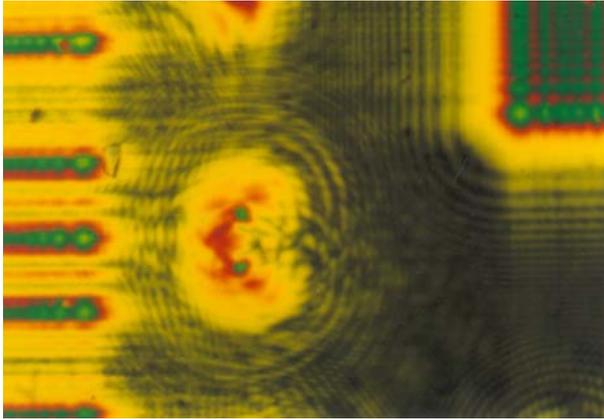


Bild 1: Durch Kontaktbelichtung mit Maske erzeugte Struktur in A320 (isotrope Schicht, 2 μ m Zelle, gekreuzte Polarisatoren – gP, 100x)

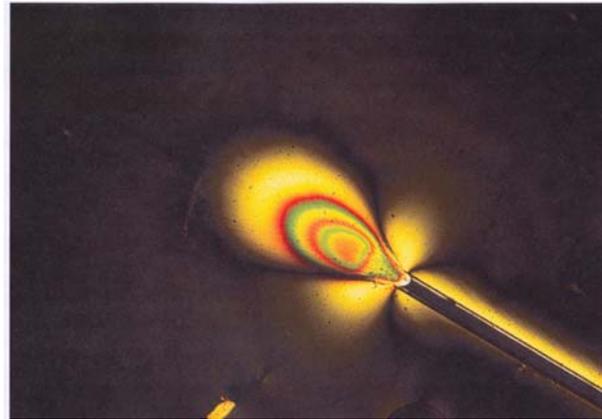


Bild 2: Über eine Glasfaser induzierte Doppelbrechung in M7H20 (25 μ m Zelle, 100x, gP)

2.6. Zusammenfassung des Kapitels

In Zusammenfassung der vorliegenden Ergebnisse können verschiedene Aussagen zur Effizienz der Photoorientierung und zur Stabilität der induzierten Anisotropie abgeleitet werden. So zeigten die Ergebnisse der Untersuchungen, dass die Polymerstruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Photoorientierung ausübt:

Die **Geschwindigkeit der Induktion** von optischer Anisotropie durch eine linear polarisierte Bestrahlung steigt deutlich mit der Dichte an photochromen Gruppen. Die Induktionsgeschwindigkeit wird durch eine Verlängerung der Spacereinheit ebenfalls erhöht, da sie eine Erweichung der Polymermatrix bewirkt und somit die lichtinduzierte Orientierung der Seitengruppen erleichtert. Flüssigkristallinität kann die Induktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

Das **Ausmaß der Orientierung** wird durch die Substitution der Azobenzeneinheit wesentlich beeinflusst. Donor- und Akzeptor-Substituenten in der 4- und 4'-Position bewirken einen höheren Dichroismus im Ergebnis der wiederholten winkelabhängigen Anregung durch den kleineren Winkel zwischen Molekularlängsachse und Übergangsmoment. Eine hohe Dichte an Azobenzene-Seitengruppen führt dann zu hoher Doppelbrechung, wenn die photochrome Gruppe einen hohen Dichroismus aufweist. Das Ausmaß der Orientierung wird darüber hinaus günstig durch formanisotrope Seitengruppen beeinflusst, da sie eine anisotrope Verdünnung bewirken und so eine gegenseitige, zufällige Beeinflussung der aktiven Gruppen unterdrücken. Ein längerer Spacer an der photochromen Einheit erhöht die Beweglichkeit dieser Gruppe und befördert damit die Wahrscheinlichkeit ihrer Ausrichtung senkrecht zum E-Vektor des aktinischen Lichtes.

Die **Stabilität der induzierten Anisotropie** wird wesentlich durch den Glaszustand bestimmt, da sie mit zunehmender Glasübergangstemperatur steigt. Das Vorhandensein von formanisotropen Seitengruppen bewirkt eine erhebliche zusätzliche Stabilisierung, da ihre kooperative Ausrichtung einer ungerichteten Lageveränderung entgegenwirkt.

Die **induzierte optische Anisotropie** wird bei flüssigkristallinen Azobenzene-Polymeren wesentlich durch die thermotrope Selbstorganisation der Polymere **verstärkt**, wenn die Polymerschichten über die Glasübergangstemperatur erwärmt werden. Die Experimente zeigten, dass nur ein geringes Ausmaß an im Glaszustand induzierter Anisotropie nötig ist, um durch die thermische Verstärkung eine hohe Anisotropie zu erreichen.

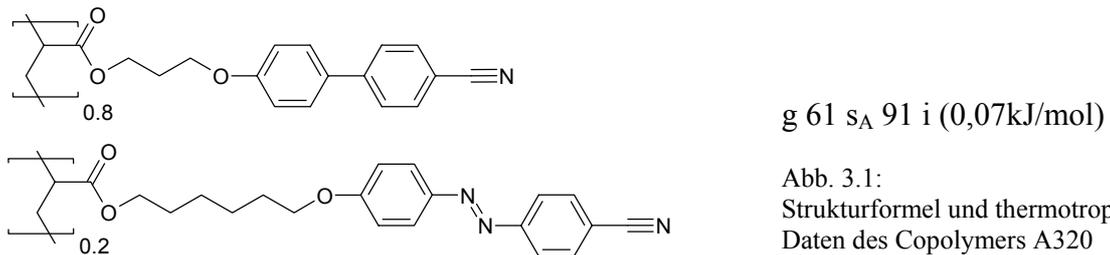
3. Photoreorientierung in anisotropen Schichten azobenzehaltiger Polymere

Die Triebkraft für eine Veränderung der Ausrichtung der photochromen Seitengruppen und damit auch für die Änderung optischer Eigenschaften ist bei der Photoreorientierung in Flüssigkristalldomänen von LCP's die gleiche wie für die Photoorientierung isotroper Gläser von Azobenzene-Polymeren. Eine gerichtete Bewegung resultiert aus wiederholten Rotationsdiffusionsschritten, die durch die winkelabhängige PhotoSelektion im photostationären Gleichgewicht der Photoisomerisierung aktiviert werden. Im vorangegangenen Kapitel wurde die lichtinduzierte Orientierung von isotropen Filmen photochromer Polymere untersucht. Bei diesem Prozess muss die induzierte Bewegung der Seitengruppen den Widerstand der Matrix überwinden, um in einer makroskopischen Orientierung der Polymerschicht zu resultieren. Aufgrund der isotropen Verteilung der Seitengruppen im Ausgangszustand bilden sich hier keine gerichteten Wechselwirkungen aus und jede Bewegung von Polymersegmenten wird in gleichem Maße von der isotropen Viskosität der Matrix behindert. In der Art des "Widerstandes" den anisotrope Systeme einer Veränderung der Ausrichtung von Polymersegmenten entgegengesetzt besteht jedoch ein entscheidender Unterschied. Im Fall einer flüssigkristallinen Domäne liegen gerichtete Wechselwirkungen vor und der Widerstand gegen Bewegungen von Polymersegmenten ist abhängig vom Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor zur Vorzugsrichtung bzw. von der Bewegungsrichtung. Ein Vergleich der lichtinduzierten Reorientierung in LCP-Domänen mit dem Prozess der Photoorientierung amorpher Polymerfilme soll Aufschluss geben über die Beeinflussung der Effizienz von lichtinduzierten Orientierungsprozessen durch diese gerichteten Wechselwirkungen. Ziel der folgenden Experimente war es, die Einflussgrößen zu untersuchen die eine Photoreorientierung einschränken und nach Methoden zu suchen die Effizienz der lichtinduzierten Reorientierung zu erhöhen.

3.1. Vergleich von lichtinduzierter Orientierung und Reorientierung

Für einen aussagestarken Vergleich beider lichtinduzierter Prozesse sollten möglichst viele Bedingungen gleich sein. Die Bestrahlungsbedingungen können ohne weiteres konstant gestaltet werden. Da Veränderungen der Polymerstruktur das thermotrope Verhalten und die Glas temperatur beeinflussen, können keine unterschiedlichen Polymere für diesen Vergleich verwendet werden. Wie im Kapitel 2. gezeigt wurde, wird durch diese Eigenschaften das Verhalten der Polymerschicht bei einer polarisierten Bestrahlung wesentlich beeinflusst. Weiterhin können Oberflächenwechselwirkungen und Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss auf die Experimente haben. Um ein Höchstmaß an Vergleichbarkeit zu erreichen, sollte daher nur der Ausgangszustand der Polymerschicht variiert werden. Das heisst, die Polymerschicht muss sich zum einen als isotrope und zum anderen als Flüssigkristalldomäne präparieren lassen.

Ein Polymer, das diese Bedingungen erfüllt ist das Polyacrylat A320. Die Struktur des Polymers ist in Abbildung 3.1 dargestellt, ergänzt durch Übergangstemperaturen und der Phasenumwandlungsenthalpie.



Das Polymer A320 kann aufgrund der relativ geringen Phasenumwandlungsenthalpie von 0,07kJ/mol leicht als isotropes Glas oder als eingefrorene, flüssigkristalline Makrodomäne präpariert werden. Dieser Umstand ermöglicht es, sowohl die lichtinduzierte Orientierung einer isotropen Schicht, als auch die lichtinduzierte Reorientierung einer LC-Domäne mit dem gleichen Polymeren zu untersuchen. Hierzu wurde in einer Dünnschichtzelle eine ca. 2µm dicke Schicht des Polymers hergestellt. Die Innenwände der Zelle waren mit geriebenen Polyimid beschichtet, so dass durch Tempern in der flüssigkristallinen Phase eine Makrodomäne präpariert werden konnte. Eine isotrope Polymerschicht hingegen wurde durch schnelles Abkühlen aus der isotropen Phase erhalten. Die entsprechenden Präparationsbedingungen wurden im Methodenhang beschrieben.

Für den Vergleich beider lichtinduzierter Orientierungsprozesse wurden die Polymerschichten mit linear polarisiertem Licht bestrahlt (488nm, 200mW/cm²). Die Polarisationsebene des aktinischen Lichts wurde in einem Winkel von 45° zur Ausgangsorientierung ausgerichtet.

In den Abbildungen 3.2 werden die winkelabhängigen Extinktionen bei ausgewählten Zeitpunkten der Bestrahlung für den Photoorientierungsprozess im ursprünglich isotropen Polymerfilm und für den Photoorientierungsprozess des orientierten Polymerfilms dargestellt. Die linear polarisierte Bestrahlung führt im Fall der LC-Domäne zu einer stetigen Verschiebung des Maximums der winkelabhängigen Extinktion bei 380nm hin zu einem Winkel von 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts. Das heißt, da die Bestrahlung bei 135° erfolgt, können die photochromen Seitengruppen bis zu 45° reorientiert werden, da sie dann in einem Winkel von 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts liegen. Wie in Abbildung 3.2a gezeigt, bewirkt die linear polarisierte Bestrahlung eine makroskopisch gerichteten Reorientierung der photochromen Seitengruppen. Nach 2h Bestrahlung wird eine Reorientierung bei einem Winkel von ca. 40° zum Ausgangszustand erreicht. Die Bestrahlung des isotropen Polymerfilms unter gleichen Bestrahlungs- und Messbedingungen hingegen führt zur Induktion eines Dichroismus senkrecht zur Polarisationssebene des Lichts, der schon nach ca. 10min Bestrahlung einen Sättigungswert erreicht.

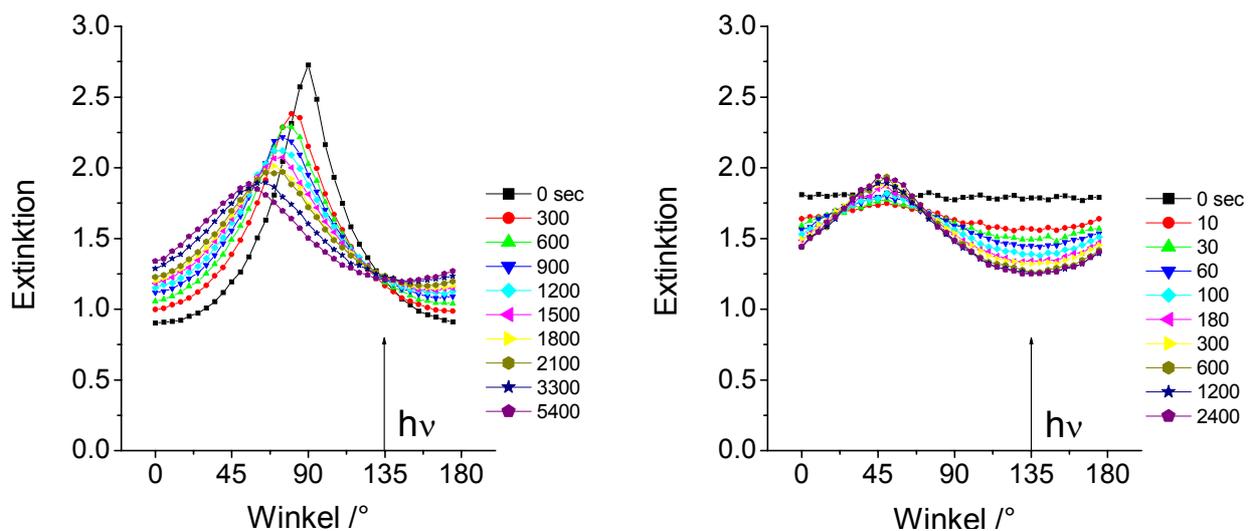


Abb. 3.2: Winkelabhängige Extinktion (380nm) bei linear polarisierter Bestrahlung (a) eines orientierten und (b) eines isotropen Filmes des Polymers A320 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Die Anfangs- und Endzustände beider Experimente sind in der Abbildung 3.3 dargestellt. Die Endzustände beider Experimente ähneln einander sehr. Dies trifft vor allem auf den Wert des Dichroismus und die mittlere Extinktion in der Probenebene, aber auch auf die UV/vis-Spektren senkrecht und parallel zur eingestellten Vorzugsorientierung zu.

Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die polarisierte Bestrahlung bei diesem Polymer zu einem ähnlichen Orientierungszustand führt, der weniger durch die Anfangsbedingungen bestimmt wird, sondern einen besonderen lichtinduzierten

3.1. Vergleich von lichtinduzierter Orientierung und Reorientierung

Ordnungszustand darstellt. Dieser neue Ordnungszustand wird durch das Auswahlprinzip der PhotoSelektion hervorgerufen.

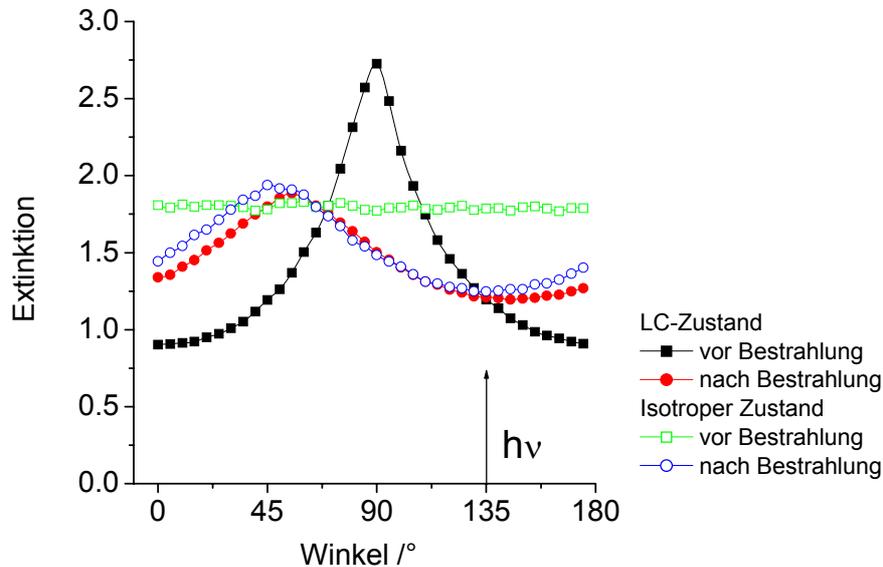


Abb. 3.3: Anfangs- und Endzustände der Bestrahlung der orientierten und der isotrope Polymerschicht von A320 (Extinktion bei 380nm)

Im Gegensatz zur LCP-Domäne existiert nicht eine ausgezeichnete Richtung, sondern eine Ebene, die senkrecht zum E-Vektor des aktinischen Lichts liegt. Dies kann dazu führen, dass die Seitengruppen in dieser Ebene senkrecht zum E-Vektor angereichert werden und somit eine "Vorzugsebene" anstatt einer Vorzugsrichtung generiert wird. Inwieweit Oberflächenkräfte oder ein flüssigkristallines Potential einen derartigen Ordnungszustand hinsichtlich der Raumstruktur modifizieren, muss durch weitere Untersuchungen, zum Beispiel Plasmonenspektroskopie geprüft werden.

Der Dichroismus in der orientierten Polymerschicht wird während der lichtinduzierten Reorientierung deutlich verringert (siehe Abb. 3.2a). Um die Effizienz der verschiedenen Prozesse quantitativ vergleichen zu können, wurden für die zeitliche Entwicklung der charakteristischen Größen Kurvenanpassungen vorgenommen. Hierfür wurden die gleiche Funktion und Verfahrensweise wie in Kapitel 2.3 verwendet. Die angepassten Kurven wurden in den Abbildungen 3.4 und 3.5 einbezogen und als durchgezogene Linien dargestellt. Vergleicht man nun die Entwicklung des Dichroismus mit der der Vorzugsrichtung, so wird deutlich, dass der Dichroismus schon wesentlich früher ein Sättigungswert erreicht, als für die Vorzugsrichtung beobachtet.

Für die Modifizierung des Dichroismus wurde so eine mittlere Zeitkonstante von $3,2h^{-1}$ ermittelt, für die Veränderung der Vorzugsrichtung hingegen $1,04h^{-1}$. Damit wird 3mal schneller ein Ordnungszustand eingestellt, der wesentlich durch die PhotoSelektion bestimmt wird und aus dem nach der Hälfte der Bestrahlungszeit die weitere Reorientierung erfolgt.

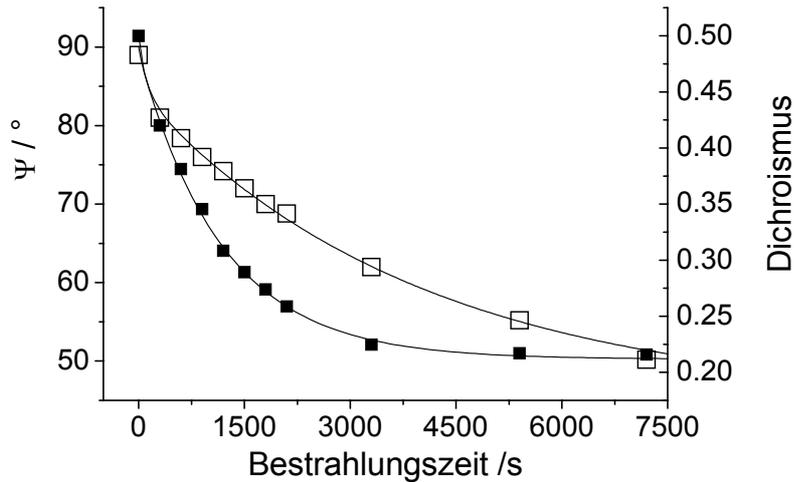


Abb. 3.4:
Vorzugsrichtung (\square) und Dichroismus (\blacksquare)
in Abh. von der Bestrahlungszeit im
orientierten Polymerfilm A320

Der zeitliche Verlauf der beiden Bestrahlungsexperimente, Photoorientierung und Photoreorientierung, muss durch unterschiedliche Größen beschrieben werden, um ihre Effizienz zu charakterisieren. Zum einen ist der Ausgangszustand für beide Prozesse verschieden. Zum anderen wird im Fall der Reorientierung durch die Bestrahlung ein bestehender Ordnungszustand in seiner Ausrichtung modifiziert. Bei der Photoorientierung hingegen wird ein Ordnungszustand durch die Bestrahlung induziert. Damit muss die lichtinduzierte Reorientierung durch die zeitliche Änderung der Vorzugsrichtung beurteilt werden, während im Fall der Photoorientierung die Zeitabhängigkeit der Induktion des Dichroismus zur Beschreibung des Prozesses genutzt werden muss. Diese Größen wurden für beide Bestrahlungsexperimente in der Abbildung 3.5. dargestellt. Die Grafik verdeutlicht den signifikanten Unterschied in der Effizienz der verschiedenen Prozesse.

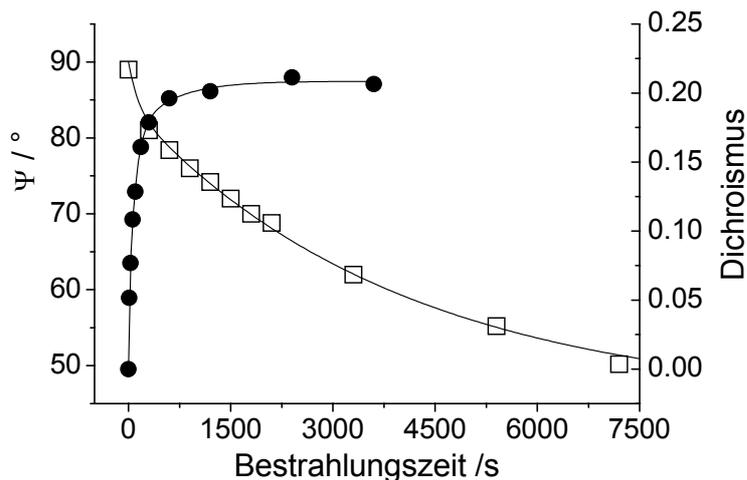


Abb. 3.5:
Vorzugsrichtung im orientierten A320
Polymerfilm (\square) und Entwicklung des
Dichroismus im isotropen Polymerfilm
(\bullet) in Abh. von der Bestrahlungszeit

Die Auswertung der Kinetik der Photoreorientierung hinsichtlich der Änderung der Vorzugsrichtung ergab eine Zeitkonstante von $1,04\text{h}^{-1}$. Für die Photoorientierung hingegen wurde nach der gleichen Methode eine mittlere Zeitkonstante von $21,3\text{h}^{-1}$ errechnet. Somit ist die Induktion des Dichroismus in der isotropen Polymerschicht mehr als 20mal so schnell wie die lichtinduzierte Reorientierung des gleichen Polymers in der Flüssigkristalldomäne.

3.1. Vergleich von lichtinduzierter Orientierung und Reorientierung

Die Unterschiede in der Effizienz von Photoorientierung und Photoreorientierung können nur durch Unterschiede in den Wechselwirkungen der Seitengruppen untereinander und mit der sie umgebenden Matrix aus nicht-photochromen Seitengruppen und anderen Polymerfragmenten erklärt werden. Durch die richtungsabhängige Viskosität in der LC-Domäne werden Bewegungen aus der bestehenden Vorzugsrichtung heraus behindert, aber Bewegungen in Richtung der Vorzugsordnung unterstützt. In der LC-Domäne müssen somit bei einer Reorientierung zusätzlich die flüssigkristallinen Wechselwirkungen überwunden werden, die die bestehende Ordnung und Vorzugsrichtung stabilisieren. Darüber hinaus sollten die flüssigkristallinen Wechselwirkungen der mesogenen Einheiten eine stärkere Kopplung der einzelnen Seitengruppen untereinander bewirken. Für eine lichtinduzierte Reorientierung muss also zusätzliche Energie erbracht werden, um die flüssigkristallinen Wechselwirkungen zu überwinden.

Die polarisationsspektroskopischen Aufnahmen in den Bildern 5 und 6 zeigen, dass es auch im Fall der orientierten Polymerschichten möglich ist, durch Kontaktbelichtung eine bildhafte Strukturierung zu erreichen.

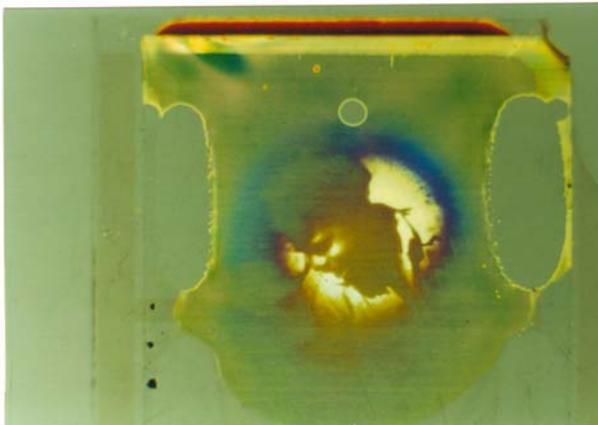


Bild 5: Durch Kontaktbelichtung mit einem Negativ eingeschriebenes Bild (A320, 2 μ m Zelle, parallele Polarisatoren – pP, x4)

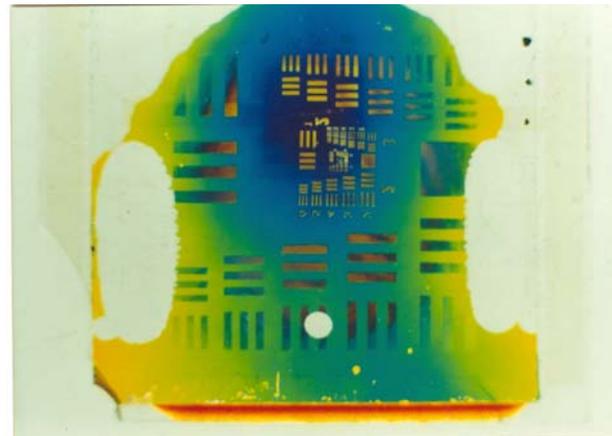


Bild 6: Durch Kontaktbelichtung mit einer Testmaske eingeschriebene Struktur (A320, 2 μ m Zelle, pP, x4)

3.2. Einfluss der Spacerlänge auf die Photoreorientierung

Zur Untersuchung des Einflusses der flüssigkristallinen Eigenschaften auf die Photoreorientierung wurde von Kostromin [92] eine Polymerreihe synthetisiert, bei der die Spacerlänge an der nicht-photochromen Seitengruppe systematisch variiert wurde. Die Länge des Spacers an der Azobenzol-Seitengruppe sowie deren Anteil im Copolymer von 20% wurde hingegen konstant gehalten. Dadurch werden Unterschiede des Verhaltens bei linear polarisierter Bestrahlung ausschließlich durch die Variation dieser Spacerlänge und den

daraus resultierenden Eigenschaften der Copolymere verursacht. Die allgemeine Struktur dieser Copolymere wurde in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Variation der Spacerlänge führt zu signifikanten Veränderungen im thermotropen Phasenverhalten. In Tabelle 3.1 wurden die Phasenübergangstemperaturen und –enthalpien zusammengestellt. Die Art der auftretenden Phasen sowie die Übergangstemperaturen und -enthalpien werden stark von der Spacerlänge beeinflusst.

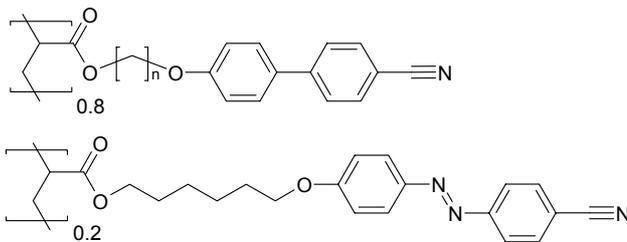


Abb. 3.6:
Allgemeine Strukturformel der
Polymerserie An20

Polymer	Spacer n	Phasenübergänge /°C	$\Sigma\Delta_{\text{q}}H / \text{kJmol}^{-1}$
A220	2	g 76 n 101 i	0,36
A320	3	g 61 s _A 91 i	0,07
A420	4	g 55 n 113 i	0,28
A520	5	g 38 s _A 104 n 110	1,3
A620	6	g 40 n _R 71 s _A 106 n 121	0,92
A720	7	g 29 s _A 123 i	1,5
A820	8	g 29 s _A 123 i	1,57

Tab. 3.1: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie An20

Die Klärtemperaturen steigen tendenziell mit zunehmender Länge des Spacers der nicht-photochromen Seitengruppe. Mit Ausnahme von A320 treten nematische Phasen bis zur Spacerlänge 6 auf, dieses Copolymer besitzt auch die geringste Übergangsenthalpie. Smektische Phasen werden bei allen Copolymer außer bei A220 und A420 beobachtet. Die Klärtemperaturen werden durch den „Odd-Even“-Effekt beeinflusst, dessen Stärke jedoch mit zunehmender Spacerlänge abnimmt. Die Phasenübergangsenthalpien steigen tendenziell mit zunehmender Spacerlänge an, jedoch nicht stetig. Die geringste Enthalpie wurde für das Copolymer mit dem 3er Spacer gefunden und die höchste beim Copolymer mit dem 8er Spacer ermittelt. Die Glasübergangstemperatur fällt mit zunehmender Länge des Spacers von 76 auf 29°C, da der Spacer als „innerer Weichmacher“ wirkt. Auch hier ist der Einfluss des „Odd-Even“-Effekts erkennbar. Zur Verdeutlichung des thermotropen Phasenverhaltens wurden die Glasübergangstemperaturen, die Klärtemperaturen und die Phasenumwandlungsenthalpien in Abbildung 3.7 dargestellt.

3.2. Einfluss der Spacerlänge auf die Photoreorientierung

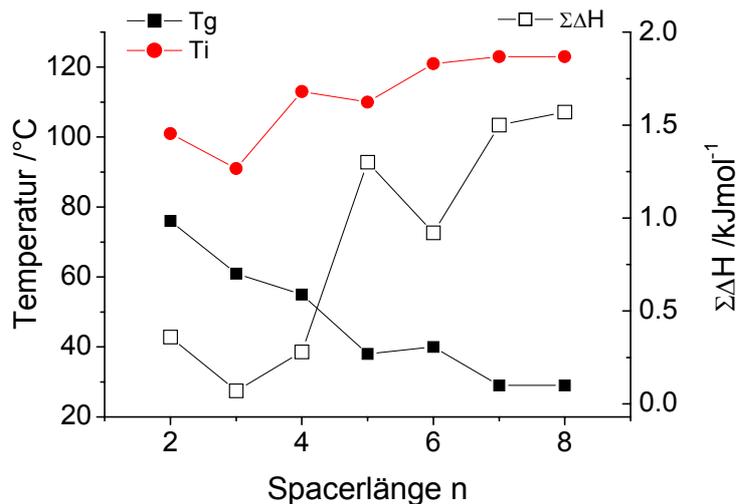


Abb. 3.7: Glasübergangstemperatur, Klärtemperatur und Phasenumwandlungsenthalpie der Copolymere der Serie An20

Für die Bestrahlungsexperimente wurden Schichten wie unter 3.1. beschrieben in $2\mu\text{m}$ Zellen präpariert. Nach dem Tempern in der flüssigkristallinen Phase wurden die Polymerschichten durch linear polarisierte UV/vis-Spektroskopie charakterisiert. Alle Copolymerschichten zeigten einen Dichroismus im Bereich der $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Bande. Oberhalb von 400nm steigen die Extinktionswerte in Vorzugsrichtung über 2, so dass das Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande nicht mehr sicher aufgelöst werden konnte. In Abbildung 3.8a wurde die winkelabhängige Extinktion der Polymerschicht von A320 in Abhängigkeit von Wellenlänge und Messwinkel dreidimensional dargestellt. Aufgrund der hohen Extinktion wurde der Dichroismus für alle Copolymerschicht bei 420nm ermittelt, um eine höhere Zuverlässigkeit der Werte für die vergleichende Betrachtung zu gewährleisten. Abbildung 3.8b zeigt die so ermittelten Dichroismuswerte in Abhängigkeit von der Länge des Spacers der 4-Alkoxy-4'-Cyano-Biphenyl-Einheiten.

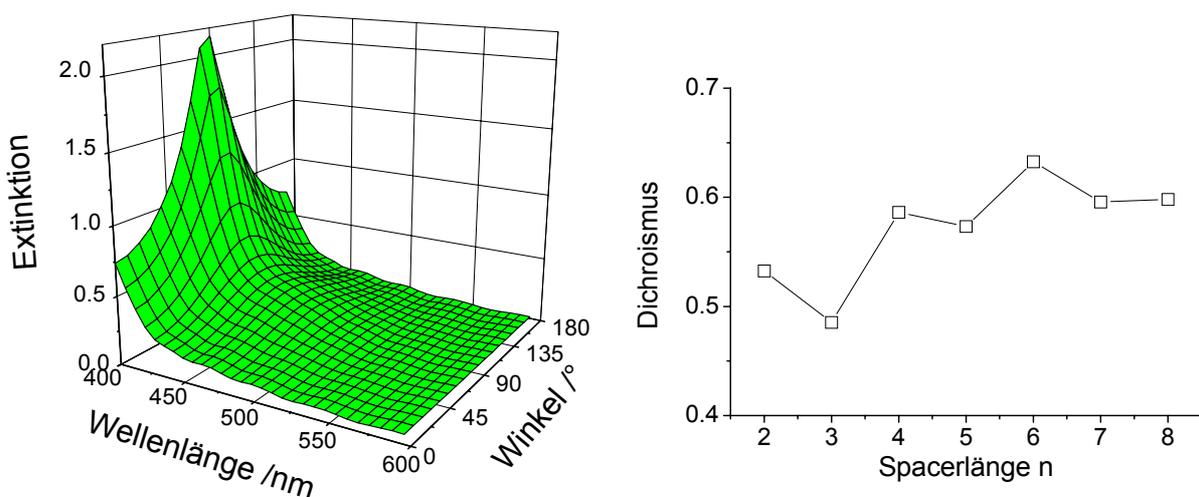


Abb. 3.8: Winkelabhängige Extinktion der Polymerschicht A320 (a) und Dichroismuswerte aller Copolymere der Serie An20 bei 420nm (b)

Es wurden Dichroismuswerte zwischen 0,48 und 0,64 beobachtet, wobei der Dichroismus tendenziell mit der Länge des Spacers zunimmt. Darüber hinaus wurde keine signifikante Abhängigkeit von der Art der flüssigkristallinen Phase beobachtet. So zeigt A320 mit einer smektisch-A Phase einen geringeren Dichroismus als die Copolymere A220 und A420, die nur eine nematische Phase aufweisen. Offensichtlich überdeckt im Fall des Dichroismus der „Odd-Even“-Effekt eine derartige Differenzierung. Die linear polarisierte Bestrahlung erfolgt bei 488nm mit $200\text{mW}/\text{cm}^2$, wobei die Polarisationssebene in einem Winkel von 45° zur Vorzugsrichtung in den Polymerschichten gewählt wurde. Die Polymerschichten wurden 2h bestrahlt und danach erneut durch linear polarisierte UV/vis-Spektroskopie charakterisiert. In der Abbildung 3.9a wurde die winkelabhängige Extinktion nach der Bestrahlung für die gleiche Copolymerschicht von A320 dargestellt, deren Ausgangszustand in Abb. 3.8a gezeigt wurde. Zusätzlich dazu wurde in Abbildung 3.9b die winkelabhängige Extinktion bei 420nm als Orthogonaldiagramm wiedergegeben, um die Beurteilung der lichtinduzierten Reorientierung zu erleichtern. In beiden Darstellungen ist deutlich zu erkennen, dass durch die linear polarisierte Bestrahlung die Vorzugsrichtung der Orientierung verändert wurde. Im Fall dieser A320-Polymerschicht wurde durch die Bestrahlung eine Reorientierung um 44° verursacht. Das heisst, die photochromen Seitengruppen zeigen eine Orientierung von nahezu 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts. Die Wirkung der linear polarisierten Bestrahlung auf die Orientierung in der bestrahlten Flüssigkristalldomäne zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Copolymerstruktur. In der Tabelle 3.2 wurden die Ergebnisse der einzelnen Copolymere zusammengestellt. Es wird deutlich, dass die Effizienz der Reorientierung tendenziell mit der Länge des Spacers an der nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppe abnimmt.

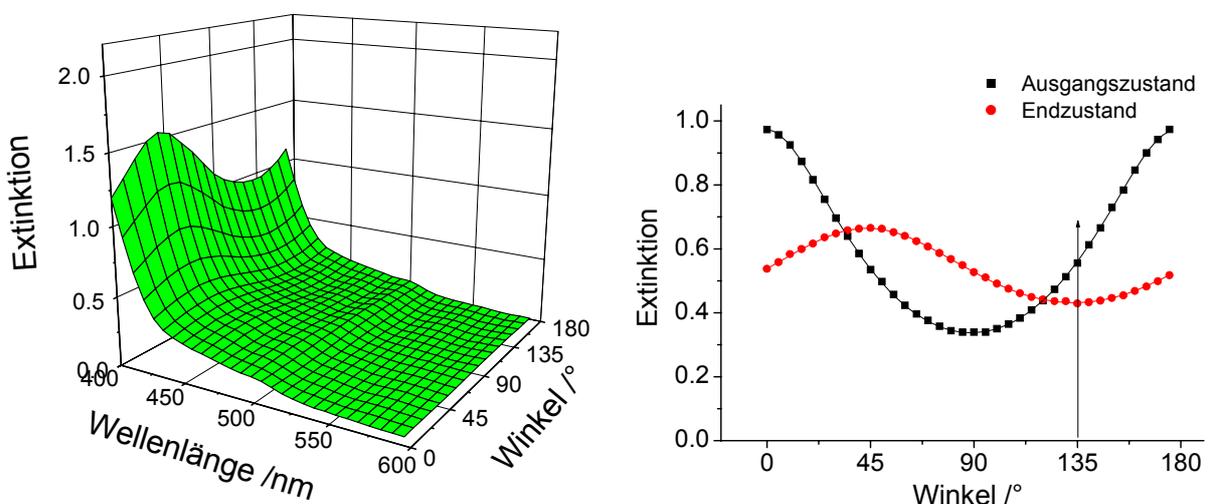


Abb. 3.9: Winkelabhängige Extinktion als 3D-Darstellung (a) und bei 420nm (b) der Copolymerschicht A320 (Pfeil gibt die Lage der Polarisationssebene an)

3.2. Einfluss der Spacerlänge auf die Photoreorientierung

So wurde bei A820 eine sehr schwache und bei A720 gar keine lichtinduzierte Reorientierung festgestellt. Jedoch ist die Effizienz der Reorientierung bei A620 mit einem Reorientierungswinkel von 38° deutlich höher als für A520 mit nur 17° .

Wird hingegen der Reorientierungswinkel der Phasenumwandlungsenthalpie gegenübergestellt, so zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit. Abbildung 3.10 stellt den Reorientierungswinkel in Abhängigkeit von der Phasenumwandlungsenthalpie dar. Es zeigt sich, dass der Reorientierungswinkel mit steigender Enthalpie abnimmt. Bei einer Enthalpie von deutlich über $1,5\text{kJ/mol}$ scheint bei der gewählten Leistungsdichte von 200mW/cm^2 keine Photoreorientierung mehr möglich.

Dieser Zusammenhang belegt, dass die Phasenumwandlungsenthalpie von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Photoreorientierung ist. Der Energieeintrag über die Photoselektion muss offensichtlich die flüssigkristallinen Wechselwirkungen übersteigen, deren Maß die Phasenumwandlungsenthalpie darstellt.

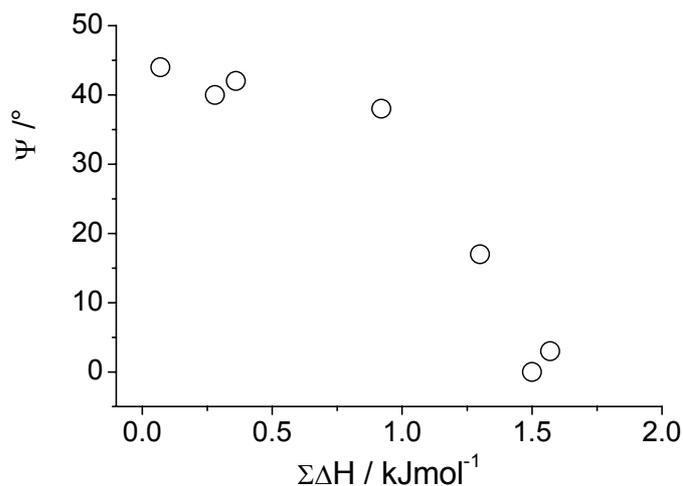


Abb. 3.10:
Reorientierungswinkel in Abhängigkeit von der Phasenumwandlungsenthalpien in der Polymerreihe An20

Polymer	RW / °	$\Sigma\Delta_0 H / \text{kJmol}^{-1}$
A220	42	0,36
A320	44	0,07
A420	40	0,28
A520	17	1,3
A620	38	0,92
A720	0	1,5
A820	3	1,57

Tab. 3.2:
Reorientierungswinkel und Phasenumwandlungsenthalpien Serie An20

Durch die Photoreorientierung wird der Dichroismus im bestrahlten Bereich verringert, wenn größere Reorientierungswinkel erreicht werden. Die Abhängigkeit der relativen Änderung des Dichroismus vom Reorientierungswinkel wurde in der Abbildung 3.11 dargestellt.

Wie in Grafik ersichtlich, sinkt der Dichroismus auf ca. 45% des Ausgangswertes, wenn Reorientierungswinkel nahe 45° , d.h. senkrecht zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts durch die Photoreorientierung eingestellt werden. Bei einem geringeren Reorientierungswinkel, wie im Fall von A520 mit 17° tritt eine geringere Abnahme des Dichroismus auf. Die entsprechenden Werte wurden in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

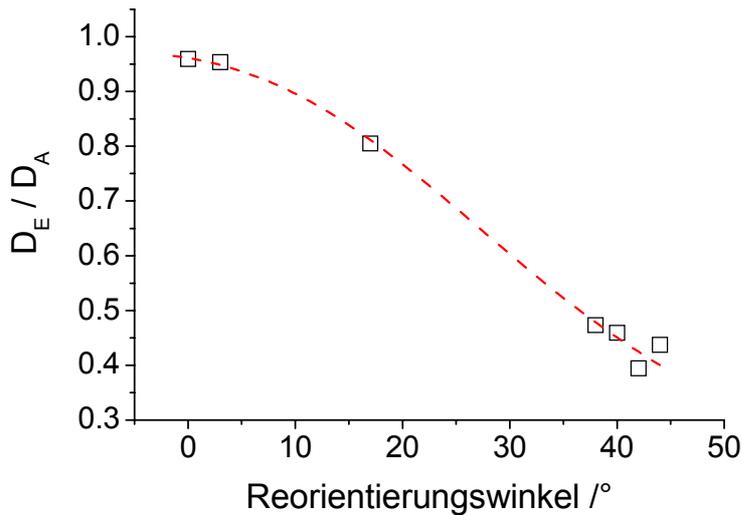


Abb. 3.11:
Relative Änderung des Dichroismus durch die linear polarisierte Bestrahlung in Abhängigkeit vom Reorientierungswinkel

Diese Ergebnisse (inkl. Kap. 3.1.) führen zur Schlussfolgerung, dass bei Photoreorientierung ein kontinuierlicher Übergang zwischen flüssigkristalliner Ordnung des Ausgangszustandes und einer Ordnung, die durch die Photoselektion bestimmt wird, möglich ist. Ursache für diese Koexistenz sollte der Glaszustand sein, der die Beweglichkeit in der Domäne erheblich einschränkt und offensichtlich lokale Orientierungsänderungen erlaubt.

Polymer	Spacer n	RW /°	D_A	D_E	D_E/D_A
A220	2	42	0,53	0,21	0,39
A320	3	44	0,49	0,21	0,44
A420	4	40	0,59	0,27	0,46
A520	5	17	0,57	0,46	0,81
A620	6	38	0,63	0,30	0,47
A720	7	0	0,60	0,57	0,96
A820	8	3	0,60	0,57	0,95

Table 3.3: Reorientierungswinkel, Dichroismus vor (D_A) und nach Bestrahlung (D_E) der Polymerserie An20

Zusätzlich zur Einstellung der neuen Vorzugsrichtung des Dichroismus der $\pi\pi^*$ -Bande wurde eine weitere spektrale Veränderung in der Polymerschicht beobachtet. Im Bereich zwischen 470 und 520nm entsteht eine neue Bande, die in der Extinktion jedoch deutlich unter der bei 420nm liegt. Am stärksten ausgeprägt war diese Bande bei der bestrahlten Copolymerschicht von A420. In Abbildung 3.12a wurde der betreffende Spektralbereich dargestellt. Bei 482nm verändert der Dichroismus seine Ausrichtung durch die Überlagerung mit dieser Bande. Das Orthogonaldiagramm in Abbildung 3.12b zeigt, dass der Dichroismus bei 470nm noch bei ca. 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts liegt. Bei 482nm geht er auf Null zurück und zeigt dann im Maximum der neuen Bande eine Vorzugsrichtung bei 135°.

3.2. Einfluss der Spacerlänge auf die Photoreorientierung

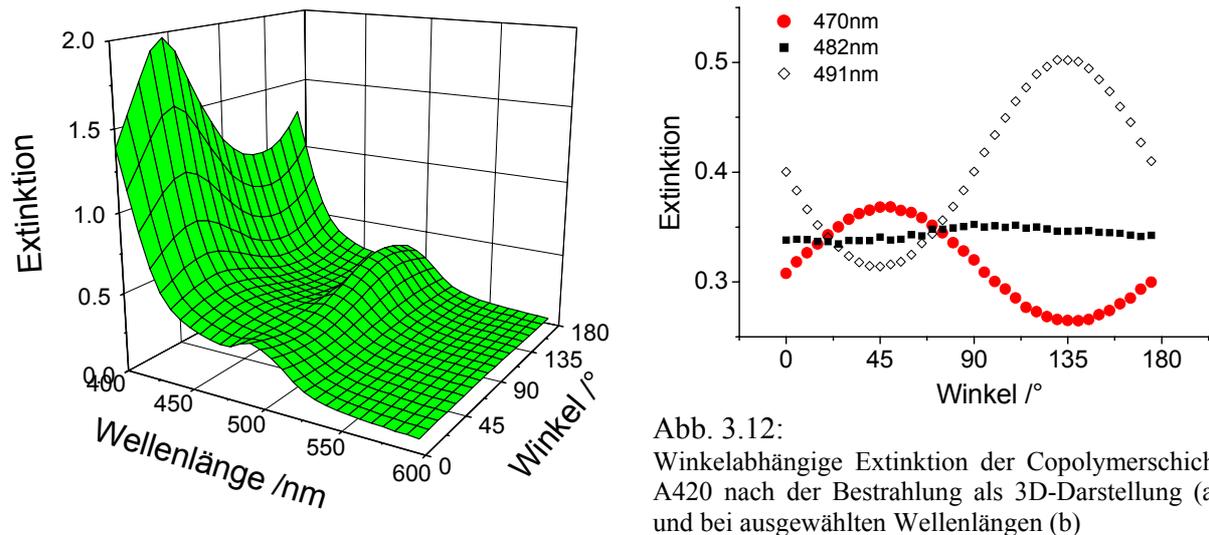


Abb. 3.12:
Winkelabhängige Extinktion der Copolymerschicht A420 nach der Bestrahlung als 3D-Darstellung (a) und bei ausgewählten Wellenlängen (b)

Bei dieser Bande kann es sich aus verschiedenen Gründen nicht um eine echte Absorptionsbande handeln. Neben der Photoisomerisierung des Azobenzens sind keine weiteren Reaktionen bekannt, die zu einer derartigen Absorption führen könnten. Darüber hinaus verschwindet der Effekt, wenn die Polymerschichten über den Klärpunkt erwärmt werden. Somit scheint die Existenz der Bande an den durch die linear polarisierte Bestrahlung erzeugten Ordnungszustand gebunden zu sein. Sie tritt trotz ähnlich großen Reorientierungswinkeln nicht bei allen Polymerschichten auf, die lichtinduziert reorientiert wurden. Die zusätzliche Bande ist bei A420 und A620 am stärksten ausgeprägt, bei A220 deutlich schwächer und A320, A520 nur sehr schwach und im Spektrum kaum zu isolieren. Dieser Befund deckte sich auch mit dem visuellen Eindruck der bestrahlten Proben. Die Polymerschichten mit einer starken Ausprägung der beschriebenen Bande zeigten eine intensive blau-grüne Reflexion in der Betrachtung, die bei zunehmenden Betrachtungswinkel in Rotrichtung verschoben wird (siehe Bild 7).

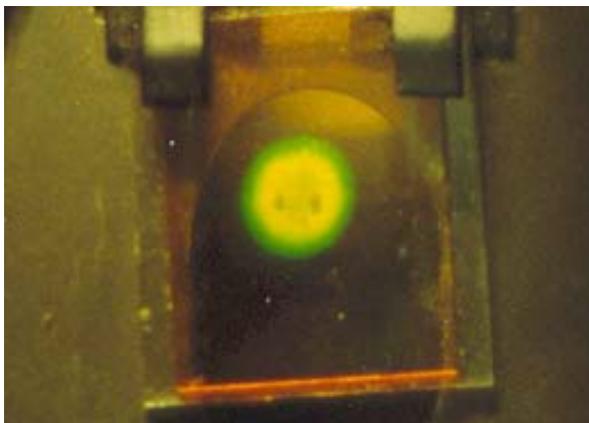


Bild 7: Durch Photoreorientierung erzeugte Reflexion der Probe (A620, 2µm Zelle)

Da in der UV/vis-Spektroskopie aus der Transmission die Extinktionswerte ermittelt werden, kann nicht zwischen wirklicher Absorption und Streuung oder Reflexion unterschieden werden. Somit muss angenommen werden, dass durch die linear polarisierte Bestrahlung und

Photoreorientierung eine optisch wirksame Struktur erzeugt wird, die eine polarisationsabhängige Reflexion im Bereich um die Bestrahlungswellenlänge erzeugt. Die Stärke dieses Effekts scheint an die Art der flüssigkristallinen Phase gebunden zu sein, da er am deutlichsten bei Polymeren ausgeprägt ist, die als nematische oder nematisch-reinrand Domänen vorlagen.

3.3. Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Photoreorientierung

Der Einfluss des Gehaltes an photochromen Gruppen auf das Photoreorientierungsverhalten wurde in der folgenden Reihe flüssigkristalliner Copolymeren mit unterschiedlichem Anteil von Azobenz-Seitengruppen untersucht. Der Vergleich von der Glasübergangs- und Phasenumwandlungstemperaturen zeigt, dass die Variation des Anteils an 4-Hexoxy-4'-Cyano-Azobenzengruppen nur geringe Veränderungen im thermotropen Verhalten bewirkt. Auch die Phasenumwandlungsenthalpien von A520 mit 1,3 und A540 mit 1,2 kJ/mol sind sehr ähnlich (siehe Tab. 3.4).

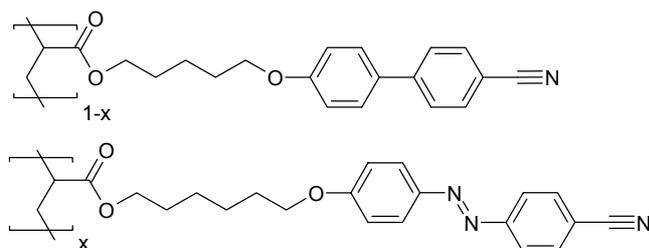


Abb. 3.13:
Allgemeine Strukturformel der Polymerserie A5x

Da alle anderen Strukturmerkmale konstant sind und das thermotrope Phasenverhalten der Copolymere sehr ähnlich ist, können Unterschiede im Resultat der linear polarisierten Bestrahlung direkt auf den Gehalt an photochromen Seitengruppen zurückgeführt werden.

Polymer	x	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{lc} / ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$
A520	0,20	38	s_A 104 n 110 i	1,3
A525	0,25	39	s_A 103 n 112 i	*
A530	0,30	37	s_A 101 n 107 i	*
A535	0,35	40	s_A 102 n 109 i	*
A540	0,40	38	s_A 105 n 110 i	1,2

Tab. 3.4: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie An20 (* Daten nicht verfügbar)

Die Copolymere wurden als 2µm dicke Schichten in Dünnschichtzellen präpariert und im flüssigkristallinen Temperaturbereich orientiert. Die planar orientierten Filme wurden mit linear polarisiertem Licht bei 488nm und 200mW/cm² für 2h bestrahlt. Die

3.3. Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Photoreorientierung

Polarisationsebene des aktinischen Lichtes wurde wiederum so gewählt, dass sie zur Vorzugsrichtung der Makrodomäne der Copolymerschichten einen Winkel von 45° einnahm. Die polarisationsmikroskopische Betrachtung zeigte, dass die bestrahlten Polymerschichten durch die Bestrahlung auf sehr unterschiedliche Weise modifiziert wurden. Beobachtet wurde eine Schwächung der durch die Doppelbrechung des Filmes hervorgerufenen Interferenzfarbe in der Hellage der Ausgangsorientierung, wie auch eine Zunahme an Intensität und Farbordnung in der um 45° dazu verschiedenen Hellage. Diese hellen Bereiche sind ein Anzeichen dafür, dass Doppelbrechung mit einer Orientierung von 45° zur ursprünglichen Vorzugsrichtung und senkrecht zur Polarisationsebene des aktinischen Lichts induziert wurde. In Abhängigkeit von der Polymerstruktur tritt ein örtlicher Gradient der Modifizierung auf. So ist beim Polymerfilm A520 in 0° -Richtung eine Schwächung der Interferenzfarbe zu beobachten und nur in einem sehr kleiner Bereich tritt eine Auslöschung ein. Dieser Bereich ist schon bei A525 wesentlich größer. Die Größe des Areal ohne Interferenzfarbe nimmt mit dem Gehalt an photochromen Gruppen stark zu und erreicht bei A540 den Umfang von ca. 90% des bestrahlten Bereiches. In 45° -Richtung sind die Verhältnisse ähnlich, mit dem Azobenzengehalt nehmen Intensität, Farbe und Ausdehnung des Bereiches zu. Diese Beobachtungen können anhand von polarisationsmikroskopischen Aufnahmen im Anhang nachvollzogen werden (Bilder 9 bis 18).

Im Kapitel 3.2 wurde zur Charakterisierung der induzierten Veränderungen die linear polarisierte UV/vis-Spektroskopie benutzt. Das Messareal hatte dabei einen Durchmesser von ca. 8mm und somit eine Ausdehnung, die kleiner war als der bestrahlte Bereich. Die beobachteten Veränderungen waren jedoch in ihrer Ausdehnung kleiner als der Messbereich im verwendeten Gerät, wodurch das Ergebnis über den gesamten Bereich gemittelt wird. Die linear polarisierte Mikroskopspektroskopie erlaubt durch ein wesentlich kleineres Messareal eine genauere Differenzierung innerhalb des bestrahlten Bereiches. Damit werden Veränderungen, die sich nur im Mittelpunkt des bestrahlten Bereiches vollziehen, messtechnisch zugänglich.

Da die Modifikation des Ausgangszustandes und die Ausdehnung der lichtinduziert reorientierten Bereiche in den verschiedenen Polymerfilmen sehr unterschiedlich war, ist der Vergleich der Veränderungen nur in den reorientierten Bereichen möglich. Abbildung 3.14 zeigt die Extinktionswerte für den Ausgangs- und Endzustand im Mittelpunkt des bestrahlten Bereiches der Polymerschichten in Abhängigkeit von der Polarisationsebene des Messlichtes. Für alle Polymere wurde eine neue Vorzugsrichtung der Orientierung gefunden, die sich bei 45° zur ursprünglichen Vorzugsrichtung und damit 90° zur Polarisationsebene des aktinischen

Lichts einstellt. Auch der Dichroismus in den reorientierten Bereichen weist eine starke Abhängigkeit vom Gehalt an photochromen Seitengruppen im Copolymer auf und steigt von 0,18 bei A520 bis zu 0,58 bei A540 an. In den äußeren Bereichen der bestrahlten Fläche hingegen blieb die Ausgangsorientierung erhalten aber der Dichroismus wurde deutlich verringert. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie überein. Sie bestätigen den Trend: bei einer intensiveren Interferenzfarbe für die 45°-Richtung wurde auch ein höherer Dichroismus für das Zentrum des bestrahlten Areal gefunden.

Diese Ergebnisse weisen auf eine Intensitätsabhängigkeit der Effizienz der Photoreorientierung hin. Die Untersuchung des Leistungsdichteprofiles des verwendeten Laserstrahls bestätigt diese Schlussfolgerung. Die gemessenen Leistungsdichteprofile in horizontaler und vertikaler Richtung wurden hierzu im Anhang aufgeführt.

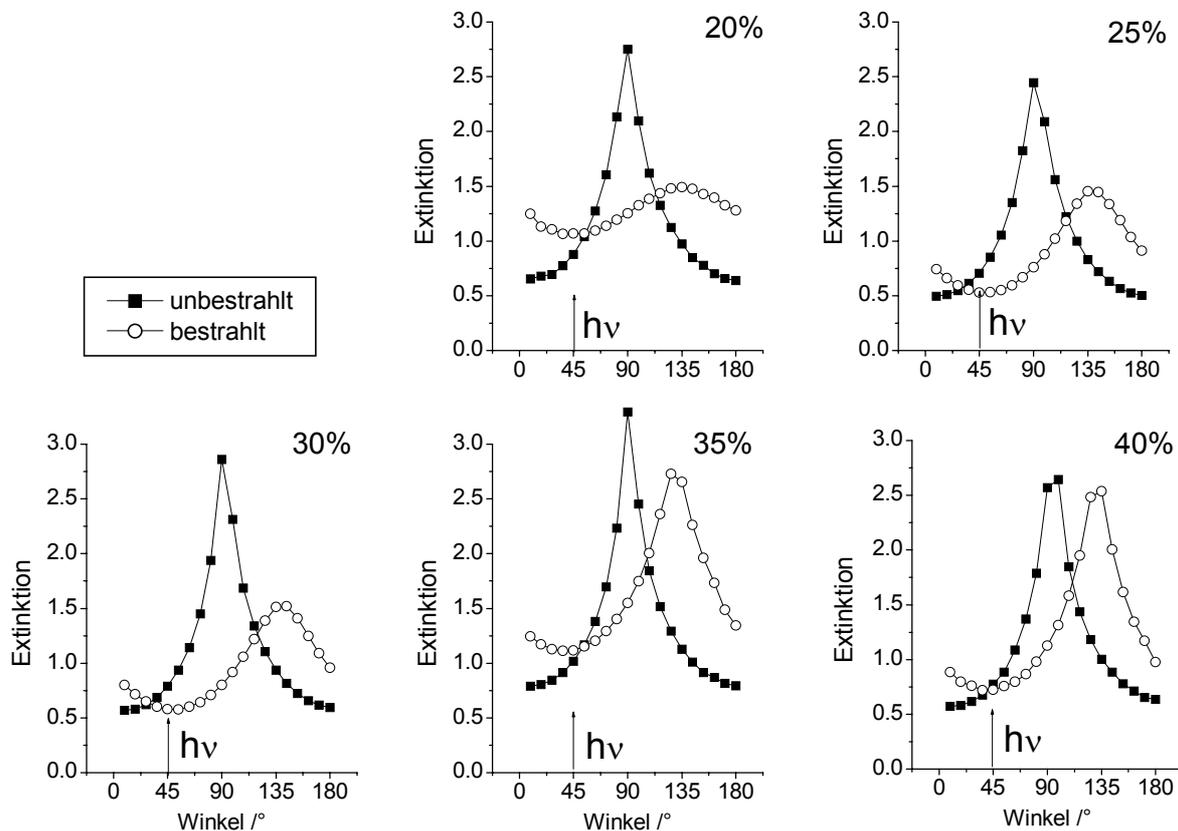


Abb. 3.14: Winkelabhängige Extinktion bei 410nm vor und nach der linear polarisierten Bestrahlung (Polymerschichten A520 bis A540)

Mit diesem Profil kann aus der Größe des reorientierten Bereiches näherungsweise ein Schwellwert für die Leistungsdichte ermittelt werden, bei der die lichtinduzierte Reorientierung in den verschiedenen Copolymeren einsetzt. In der Tabelle 3.5 wurde der Durchmesser des reorientierten Bereiches dem abgeschätzten Schwellwert der Leistungsdichte gegenübergestellt. Dieser Schwellwert kann als charakteristisch für das

3.3. Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Photoreorientierung

entsprechende Polymer gewertet werden. Der Schwellwert sinkt mit steigendem Anteil an Azobenzen-Seitengruppen in der Copolymerzusammensetzung.

Polymer	reorientierte Fläche d in mm	Leistungsdichte / mW/cm ²	Dichroismus
A520	~0,5	350	0,18
A525	4	210	0,48
A530	6	140	0,49
A535	6,5	130	0,50
A540	7	100	0,58

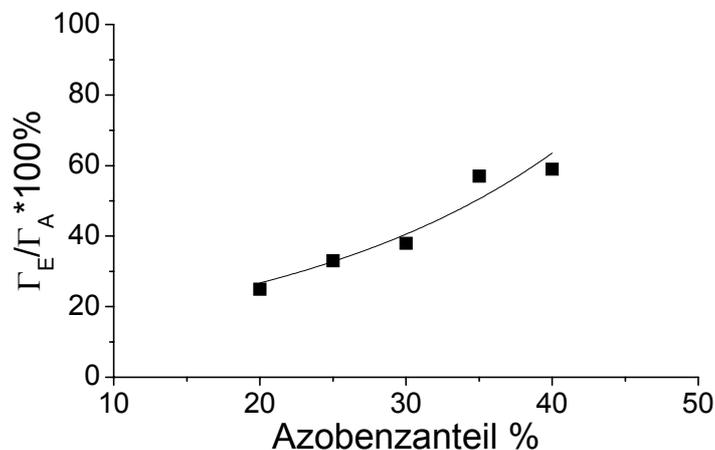
Tab. 3.5: Ausdehnung des reorientierten Areals und Schwellwert der Leistungsdichte für die Reorientierung (Copolymere A520 bis A540)

In dieser Polymerreihe fällt bei einer Verdopplung des Anteils an photochromen Seitengruppen (A520 und A540) die für die lichtinduzierte Reorientierung notwendige Leistungsdichte auf ein Viertel. Die Erhöhung des Gehaltes an Azobenzen-Seitengruppen, bei sonst gleicher Struktur und gleichem Phasenverhalten, bewirkt in erster Linie eine höhere Absorption, was zu einem höheren Energieeintrag in die LC-Domäne führt. Somit wird die induzierte, "gerichtete" Störung größer und die Möglichkeit verstärkt, die dem Ordnungszustand immanenten Wechselwirkungen zu überwinden und das System temporär zu entkoppeln. Ein zunehmender Anteil an aktiven Komponenten, d.h. photochromen Seitengruppen, muss weniger inaktive Struktureinheiten, wie nicht-photochrome Seitengruppen oder Hauptkettensegmente, bewegen und gleichzeitig verringert sich der richtungsabhängige Widerstand der nicht-photochromen Seitengruppen.

Um den durch die lichtinduzierte Reorientierung erzeugten Zustand weitergehend zu charakterisieren, wurden Messungen des Gangunterschiedes mittels Kippkompensator vorgenommen (Details siehe Anhang). Es wurden die Gangunterschiede in den reorientierten, sowie in den unbestrahlten Bereichen gemessen. In der Tabelle 3.6 sind die Werte für den in 45°-Richtung induzierten Gangunterschied, sowie für den Ausgangszustand in 0°-Richtung zusammengestellt, wobei im Mittelpunkt des bestrahlten Bereiches gemessen wurde. Das Verhältnis $\Gamma_E(45^\circ)/\Gamma_A(0^\circ)$ gibt die Veränderung der optischen Anisotropie durch polarisierte Bestrahlung unabhängig von geringen Differenzen in Schichtdicke und Ausgangsorientierung wieder. In Abbildung 3.15 wurde dieses Verhältnis in Abhängigkeit vom Azobenzenanteil dargestellt. Das für den Mittelpunkt des reorientierten Bereiches bestimmte Verhältnis $\Gamma_E(45^\circ)/\Gamma_A(0^\circ)$ steigt mit zunehmendem Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen. Diese

Abhängigkeit vom Anteil der photochromen Seitengruppen entspricht den qualitativen Beobachtungen im Polarisationsmikroskop.

Die Erhöhung des Anteils an Azobenz-Gruppen bewirkt durch den verstärkten Energieeintrag und den geringeren Anteil an "inaktiven" Struktureinheiten eine wesentliche Steigerung der Effizienz der Photoreorientierung. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass insbesondere die Leistungsdichte von großer Bedeutung für den Einfluss der linear polarisierten Bestrahlung auf den Ordnungszustand im Polymerfilm ist und ein Schwellwertverhalten vorliegt. Dies legt nahe, dass für photochrome LCP, bei denen bei einer Leistungsdichte von 200mW/cm^2 keine lichtinduzierte Reorientierung gefunden wurde, der Prozess mit höheren Leistungsdichten dennoch hervorgerufen werden könnte. Eine systematische Variation dieses Einflussparameters ist demnach von Interesse.



Polymer	$\Gamma_A(0^\circ)$ / nm	$\Gamma_E(45^\circ)$ / nm	R / %
A520	578	146	25
A525	551	183	33
A530	477	179	38
A535	530	301	57
A540	505	296	59

Abb. 3.15:
Die ermittelte lichtinduzierte Modifizierung $\Gamma_E(45^\circ)/\Gamma_A(0^\circ)$ der optischen Anisotropie in Filmen der Polymere A520 bis A540

Tab. 3.6:
Gangunterschiede $\Gamma_A(0^\circ)$ vor und $\Gamma_E(45^\circ)$ nach der Bestrahlung der Filme der Polymere A520 bis A540, sowie ihr Verhältnis $R = \Gamma_E/\Gamma_A * 100\%$

Am Beispiel eines planar orientierten Films des Polymers A525 wurde die Änderung der Vorzugsorientierung bei polarisierter Bestrahlung ortsaufgelöst untersucht. Es wurden zusätzlich zur Untersuchung des Mittelpunktes des reorientierten Areal noch weitere ausgewählte Bereiche vermessen, um eine genauere Vorstellung über den Gradienten der photoinduzierten Modifizierung des Ausgangszustandes zu bekommen. So wurde die Orientierung der Azobenz-Gruppen im Mittelpunkt, im äußerem Bereich der bestrahlten Fläche und in den Randbereichen untersucht. Der Randbereich des bestrahlten

3.3. Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Photoreorientierung

Gebietes besitzt dabei besondere Bedeutung, weil er den Übergang zwischen reorientiertem Bereich und den Bereichen darstellt, die die ursprüngliche Ausrichtung beibehielten. Die Auswahl der Messpunkte erfolgte anhand des Interferenzfarbenbildes zwischen gekreuzten Polarisatoren im Mikroskopspektrometer.

Die Randbereiche zeigten in den Interferenzfarben ein besonderes Verhalten. Während der Großteil des bestrahlten Gebietes die Interferenzfarbe "strohgelb" zeigte, das sich zum Rand hin leicht aufhellte, war um dieses Gebiet ein bläulicher Ring von ca. 20µm Dicke zu beobachten, der wiederum von außen von einem leicht aufgehellten Bereich umgeben war, der die Interferenzfarbe der unbestrahlten Umgebung aufwies.

Die mit dem Mikroskopspektrometer ermittelte winkelabhängige Extinktion widerspiegelt diese Besonderheiten. Die winkelabhängigen Extinktionswerte sind für die unterschiedlichen Messpositionen in der Abbildung 3.16 dargestellt. Überraschenderweise wird kein allmählicher, kontinuierlicher Übergang der Vorzugsorientierung von der ursprünglichen Ausrichtung in 0°-Richtung hin zu der des reorientierten Bereiches in 45°-Richtung beobachtet. Im Mittelpunkt des Bestrahlungsflecks wird eine Vorzugsorientierung in 45°-Richtung gefunden (Position 0, Abb. 3.16a, wobei der Dichroismus nur ca. die Hälfte des ursprünglichen Wertes erreicht. Weiter zum Rand hin, aber immer noch im "strohgelben" Bereich nimmt der Dichroismus leicht ab, doch die Vorzugsrichtung von 45° wird nahezu beibehalten (Positionen -2; -1; 1 und 2). Im "bläulichen" Ring dagegen wird eine davon deutlich verschiedene Ausrichtung gefunden. Sie liegt bei annähernd 120° und ist damit fast parallel zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts Position (-3 und 3).

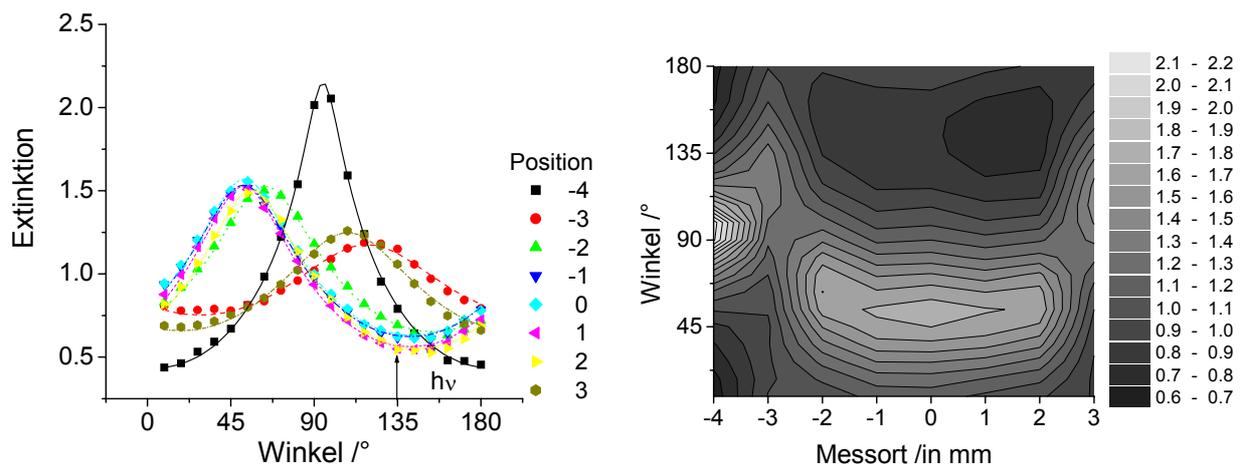


Abb. 3.16: Winkelabhängige Extinktion an verschiedenen Punkten im Polymerfilm von A525 als 2D-Darstellung (a) und als Höhenliniendiagramm mit Bezug auf den Messort (b)

Dieses unerwartete Verhalten wurde an der oberen und unteren Seite des bestrahlten Bereiches in Richtung des ursprünglichen Direktors gefunden und stellt also keine lokale Störung dar. Daraus folgt, dass sich die Seitengruppen in diesem Grenzbereich in die

entgegengesetzte Richtung zu den Seitengruppen bewegt haben, die lichtinduziert reorientiert wurden. Die entsprechenden Extinktionswerte in der Abbildung 3.16a geben diesen Befund wieder. Gleiche Untersuchungen wurden auch am Polymerfilm A530 durchgeführt. Zusätzlich zu den Meßpositionen der obigen Untersuchung wurden weitere Positionen in senkrechter Richtung zur ursprünglichen Vorzugsrichtung und in den Diagonalen vermessen. Die Messpositionen und die dort gefundenen Vorzugsrichtungen der Orientierung der Azobenzene-Seitengruppen sind in der Abbildung 3.17 dargestellt.

Ein solches Verhalten des Polymerfilms kann nur mit viskoelastischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Polymerfilms erklärt werden, das ähnlich einer Torsion einem Spannungsverlauf folgt.

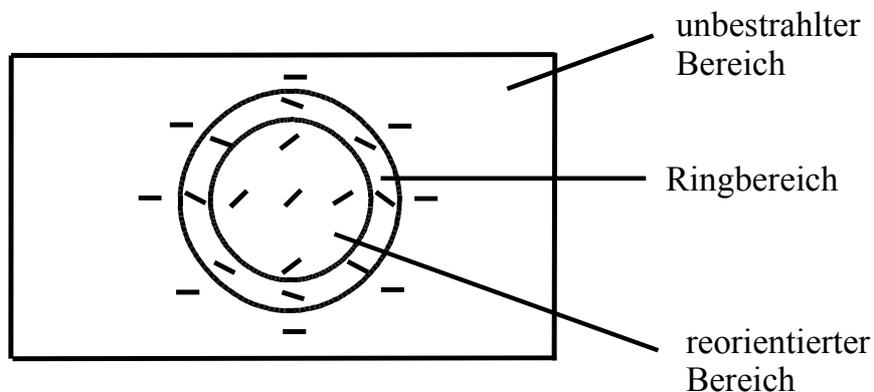


Abb. 3.17: Schema der an verschiedenen Orten gefundenen Vorzugsrichtungen für den bestrahlten Bereich im Polymerfilm A530

Da die Copolymer A525 und A530 jedoch eine Glasübergangstemperatur um 40°C aufweisen und bei 20°C bestrahlt wurden, muss davon ausgegangen werden, dass die Bestrahlung des photochromen Polymers eine erhöhte Beweglichkeit hervorruft. Eine makroskopische Erwärmung des gesamten Films um 20K, die einen derartigen Orientierungsprozess im viskoelastischen Temperaturbereich gestatten würde, konnte nicht beobachtet werden.

Die Untersuchungen der einzelnen Positionen im Bereich des "bläulichen Rings" zeigen, dass sich in diesem Bereich die Vorzugsrichtung unabhängig zur lateralen Position einstellt und stets von der für die reorientierten Bereiche gefundenen Richtung stark abweicht. Die Einstellung dieser Vorzugsrichtung im Ringbereich erfordert eine Bewegung der Seitengruppen mit entgegengesetztem Richtungssinn zur Photoreorientierung.

3.4. Kooperativität der Photoreorientierung

An isotropen Copolymerschichten wurde in Kap. 2.2. eine Kooperativität der Photoorientierung beobachtet. Um den Einfluss der Photoreorientierung der photochromen auf die nicht-photochromen Seitengruppen beurteilen zu können, wurden an der

3.4. Kooperativität der Photoreorientierung

Polymerschicht des Copolymer A540 linear polarisierter FTIR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Für die Untersuchungen wurde die Streckschwingung der Cyanogruppe ausgewählt, da sie im „optischen Fenster“ der Glaszelle liegt und diese Gruppe ein Strukturelement der nicht-photochromen Seitengruppe ist. Da jedoch auch die Azobenzen-Seitengruppen eine Cyanogruppe als Flügelgruppe besitzen, beziehen sich die Ergebnisse nicht ausschließlich auf die nicht-photochromen Seitengruppen. Weil diese mit 60% jedoch den stärkeren Anteil bilden, kann in Kombination mit den UV/vis-Spektroskopie auf die Orientierung der Cyano-Biphenyl-Seitengruppen geschlossen werden. Abbildung 3.18 zeigt die winkelabhängige Extinktion der Cyano-Streckschwingung des Ausgangszustandes einer Copolymerschicht von A540.

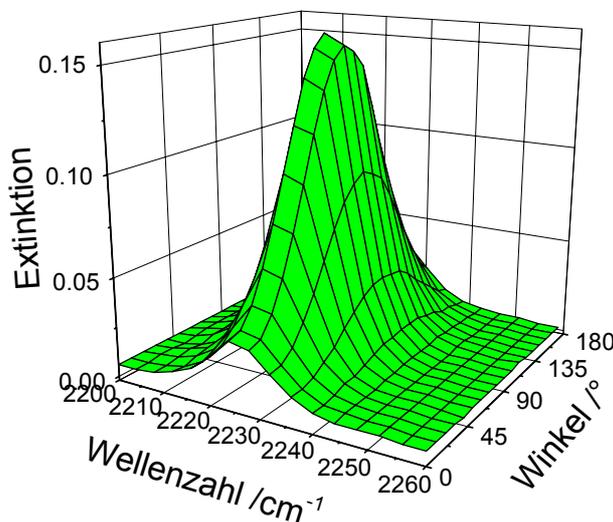


Abb. 3.18:
Linear polarisierte Extinktion der Cyano-Streckschwingung einer Polymerschicht von A540 im Ausgangszustand

Der Dichroismus der Schwingung ist parallel zu dem durch die UV/vis-Spektroskopie ermittelten und zeigt einen Dichroismus von 0,67. Damit besitzt der Dichroismus der Cyano-Streckschwingung ein ähnliches Ausmaß wie der Dichroismus der Azobenzen-Seitengruppen (0,58) und die gleiche Ausrichtung. Die Copolymerschicht wurde nach der Charakterisierung unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wie bei den vorherigen Experimenten. Die anschließenden spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass durch Bestrahlung sowohl die Ausrichtung, als auch das Ausmaß des IR-Dichroismus modifiziert wurde. Abbildung 3.19a zeigt die winkelabhängige Extinktion der Cyano-Streckschwingung nach der Bestrahlung. Die Photoreorientierung bewirkt eine Verringerung des Dichroismus von 0,67 auf 0,41. Die Unterschiede in den Dichroismuswerten der UV/vis- und FTIR-Untersuchungen nach der Bestrahlung werden wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass der Durchmesser der Messbereiche beider Methoden verschieden ist. Während der Durchmesser bei der UV/vis-Mikrospektroskopie nur ca. 4 μ m betrug, ist er im Fall der FTIR-Untersuchungen ca. 1cm, wodurch hier auch die Randbereiche mit in die Messung einbezogen wurden.

Durch die linear polarisierte Bestrahlung wurde eine Reorientierung des Dichroismus der Cyano-Streckschwingung um ca. 40° bewirkt. Damit ist er in fast 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts ausgerichtet. Die Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen sind somit in guter Übereinstimmung mit den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen und den Resultaten der UV/vis-Spektroskopie. Sie zeigen, dass durch die Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen auch eine Reorientierung der nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen bewirkt wird. Die Photoreorientierung konnte somit ebenfalls als kooperativ charakterisiert werden.

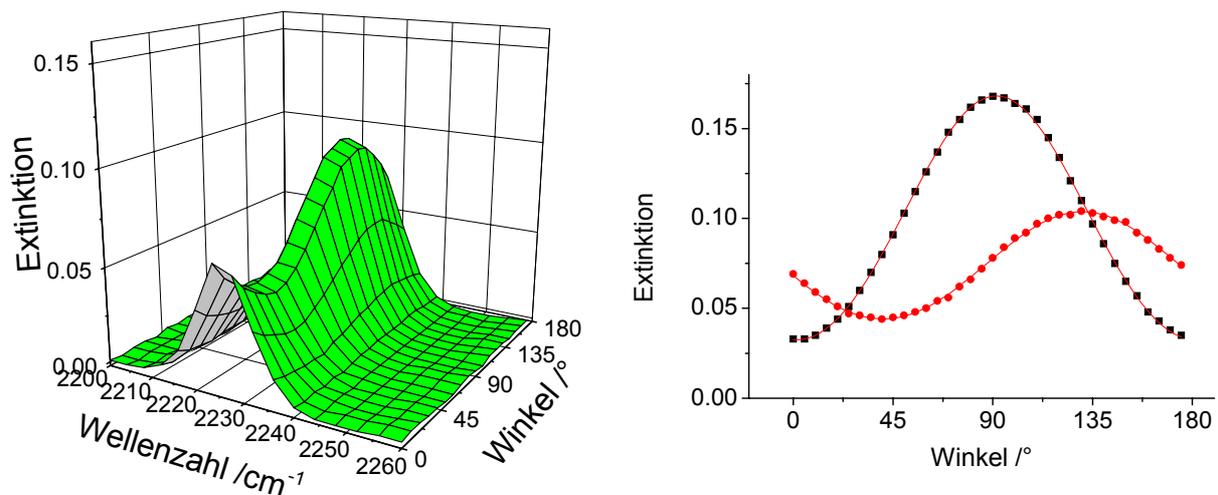


Abb. 3.19: Winkelabhängige Extinktion der Cyano-Streckschwingung von A540 nach der Bestrahlung (a) und am Absorptionsmaximum der vor und nach der Bestrahlung (b)

3.5. Einfluss von Glasübergangstemperatur und Leistungsdichte

Der Einfluss von Leistungsdichte und Glasübergangstemperatur auf die Effizienz der Photoreorientierung wurde an einer weiteren Gruppe von Copolymeren untersucht. Diese Gruppe besteht aus zwei Paaren von Copolymeren mit jeweils gleichen Anteil an 4-Alkoxy-4'-Butoxy-Azobenzene-Seitengruppen. Es wurde jeweils ein Copolymer mit höherer und eines mit geringerer Molmasse mit 50 bzw. 75% Azobenzeneanteil synthetisiert.

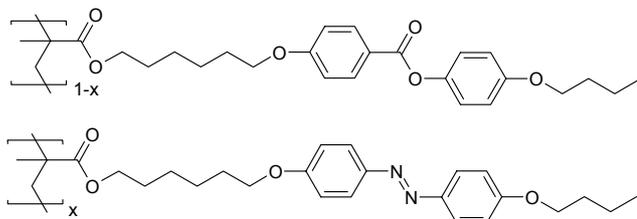


Abb. 3.20: Allgemeine Strukturformel der Polymerreihe M4Lx

Die Variation der Molmasse führt zu Veränderungen der Glasübergangstemperatur, wobei die Copolymere mit geringerer Molmasse auch die geringere Glasübergangstemperatur aufweisen. Die Phasenübergangstemperaturen werden durch die Variation der Molmasse in typischer Weise beeinflusst, wobei die Polymere mit höheren Molmassen auch die höheren

3.5. Einfluss von Glasübergangstemperatur und Leistungsdichte

Umwandlungstemperaturen zeigen. Die Daten des thermotropen Phasenverhaltens wurden in der Tabelle 3.7 zusammengestellt. Die Polymere M4L50, M4L50a, M4L75 und M4L75a besitzen mit Werten um 4,5kJ/mol hohe Phasenumwandlungsenthalpien und zeigen damit starke flüssigkristalline Wechselwirkungen. Die Größe der Phasenumwandlungsenthalpien ist für die Polymere sehr ähnlich, womit auch dieser Einflussparameter als konstant betrachtet werden kann. Es wurde untersucht, ob durch höhere Leistungsdichten derartig starke Wechselwirkungen überwunden werden und eine lichtinduzierte Reorientierung bewirkt wird.

Polymer	x	Phasenübergänge / °C	$\Sigma\Delta H /$ kJ/mol	$M_n /$ 10^3 g/mol
M4L50	0,5	g 46 s _A 106 n 124 i	5,0	60
M4L50a	0,5	g 41 s _A 101 n 121 i	4,82	25
M4L75	0,75	g 63 s _A 109 n 134 i	4,7	57
M4L75a	0,75	g 55 s _A 97 n 125 i	4,2	13

Tab. 3.7: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie M4Lx

Da jeweils ein Polymer mit hoher und mit niedriger Molmasse untersucht wurde, konnten bei gleicher Zusammensetzung unterschiedliche Glasübergangstemperaturen realisiert werden, ohne störende Strukturvariationen in Kauf nehmen zu müssen. Dies ermöglichte den Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Effizienz der lichtinduzierten Reorientierung zu beurteilen.

Für die Untersuchungen wurden Polymerschichten in Dünnschichtzellen planar orientiert und mit unaufgeweitetem Ar⁺-Laserstrahl bei vier unterschiedlichen Leistungsdichten, 100, 200, 400 und 800mW/cm², bestrahlt. Die Betrachtung der Polymerschichten mit dem Polarisationsmikroskop zeigte, dass durch die linear polarisierte Bestrahlung die Interferenzbilder beider Polymerschichten M4L75 und M4L75a wesentlich stärker beeinflusst wurden, als die von M4L50 und M4L50a. Die Effizienz der lichtinduzierten Reorientierung erhöhte sich demnach mit der Konzentration an Azobenzol-Seitengruppen (siehe auch Kap. 3.3). Unter Verwendung von Leistungsdichten von 100 und 200mW/cm² wurden nur geringe Änderungen der optischen Eigenschaften der Polymerfilme M4L50 und M4L50a beobachtet. Wesentlich stärkere Veränderungen wurden bei 400 und 800mW/cm² erreicht. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte das Polymer M4L50a eine etwas stärkere Modifizierung der doppelbrechenden Eigenschaften als M4L50. Dies zeigte sich im besonderen an der Größe der reorientierten Bereiche bei 800mW/cm². Die gleiche Differenzierung findet sich auch bei M4L75 und M4L75a. So zeigte M4L75a bei niedrigen Leistungsdichten eine deutlich stärker

Veränderung der anisotropen optischen Eigenschaften als M4L75. Zur Verdeutlichung der Leistungsabhängigkeit der Photoreorientierung wurden die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen als Bildanhang beigefügt.

Um die Modifikation der optischen Eigenschaften quantitativ zu vergleichen, wurden die Gangunterschiede $\Gamma_A(0^\circ)$, $\Gamma_E(0^\circ)$ in der Helllage des Ausgangszustandes und $\Gamma_E(45^\circ)$ in der Helllage 90° zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts bestimmt. Der induzierte Gangunterschied $\Gamma_E(45^\circ)$ weist bei diesen Untersuchungen die gleiche Tendenz auf wie in der Reihe A520 bis A540 (siehe Kap. 3.3.). Durch Photoreorientierung wurde eine optische Anisotropie in 45° -Richtung ($\Gamma_E(45^\circ)$) und damit senkrecht zur Polarisationssebene des aktinischen Lichtes aufgebaut während bei 0° jene des Ausgangszustandes $\Gamma_E(0^\circ)$ geschwächt wurde. Eine Erhöhung der Leistungsdichte hatte in jedem Fall ein höheres Ausmaß an lichtinduzierter Modifizierung der optischen Eigenschaften zu Folge (siehe Anhang, Bilder 19 bis 28). Die lichtinduzierten Gangunterschiede $\Gamma_E(45^\circ)$ bezogen auf den Ausgangszustand $\Gamma_A(0^\circ)$ sind für die vier Polymere in Abbildung 3.21 zusammenfassend dargestellt (siehe auch Tab. 3.8). $\Gamma_E(45^\circ)/\Gamma_A(0^\circ)$ stellt den lichtinduzierten Zuwachs des Gangunterschiedes dar, der durch die Photoreorientierung bewirkt wird, normiert auf den Gangunterschied der unbestrahlten LC-Domäne. Die Werte für die unterschiedlichen Leistungsdichten weisen im wesentlichen die gleichen Tendenzen auf, wie sie bei den qualitativen Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskop beobachtet wurden.

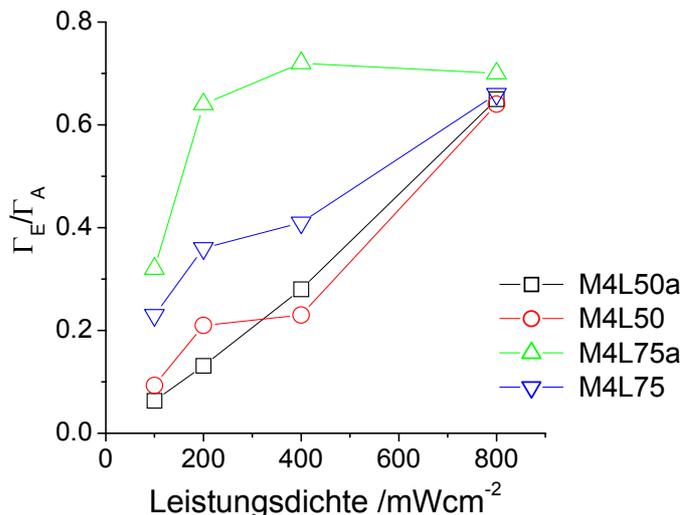


Abb. 3.21:
Normierter Gangunterschied für die Polymere M4L50, M4L50a, M4L75 und M4L75a

Unterschiede bei 50% Anteil der Azobenzene-Gruppen bei niedrigen Leistungsdichten lassen sich dadurch erklären, dass die Gangunterschiede für den Mittelpunkt des bestrahlten Bereiches bestimmt wurden, aber die Ausdehnung der modifizierten Areale dabei nicht berücksichtigt werden kann.

3.5. Einfluss von Glasübergangstemperatur und Leistungsdichte

Die beiden Polymere mit 50% Azobenzene-Seitengruppen unterscheiden sich mit 46 und 41°C weniger stark in der Glasübergangstemperatur, als die beiden Polymere mit 75% photochromer Gruppen mit 63 bzw. 55°C. Mit den Ergebnissen lässt sich trotz einiger Abweichung zeigen, dass die Effizienz der Photoreorientierung bei Copolymeren mit gleichem Azobenzeneanteil mit zunehmender Glasübergangstemperatur abnimmt.

Um die Auswirkungen der linear polarisierten Bestrahlung weitergehend zu untersuchen wurden Messung der winkelabhängigen Extinktion mittels Mikrospektrometer durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten für die Polymere M4L50 und M4L50a eine Umorientierung erst bei 800mW/cm², während bei 400mW/cm² eine Schwächung des Dichroismus und bei 100 sowie 200mW/cm² keine signifikanten Veränderungen beobachtet wurden.

Polymer	$\Gamma_E(45^\circ) / \Gamma_A(0^\circ)$ bei			
	100mW/cm ²	200mW/cm ²	400mW/cm ²	800mW/cm ²
M4L50a	0,063	0,131	0,28	0,65
M4L50	0,093	0,21	0,23	0,64
M4L75a	0,32	0,64	0,72	0,7
M4L50	0,23	0,36	0,41	0,66

Tab. 3.8: Relativer Gangunterschied in 45°- Richtung vor nach der Bestrahlung bei unterschiedlichen Leistungsdichten für die Polymere M4L50, M4L50a, M4L50 und M4L75a

Die Verteilung der Extinktion in Abhängigkeit von der Polarisationssebene des Messlichts für die verschiedenen Bestrahlungen des Polymerfilms M4L50a ist in der Abbildung 3.22 als Beispiel dargestellt. Bei M4L75 hingegen wurde eine Umorientierung schon ab 400mW/cm² beobachtet. Im Fall des Polymers M4L75a mit 75% Azobenzene-Seitengruppen und der niedrigsten Glasübergangstemperatur verläuft die Reorientierung noch effizienter. So ergaben Bestrahlungen ab 200 bis 800mW/cm² eine Umorientierung der Azobenzene-Seitengruppen. Die Ergebnisse widerspiegeln im wesentlichen die polarisationsmikroskopischen Beobachtungen. Es ist jedoch festzustellen, dass insbesondere bei den Polymeren mit 50% Azobenzene-Seitengruppenanteil in 45°-Richtung schon ein Gangunterschied messbar ist, während die photochromen Seitengruppen im Durchschnitt der Probentiefe noch die ursprüngliche Orientierung beibehalten haben.

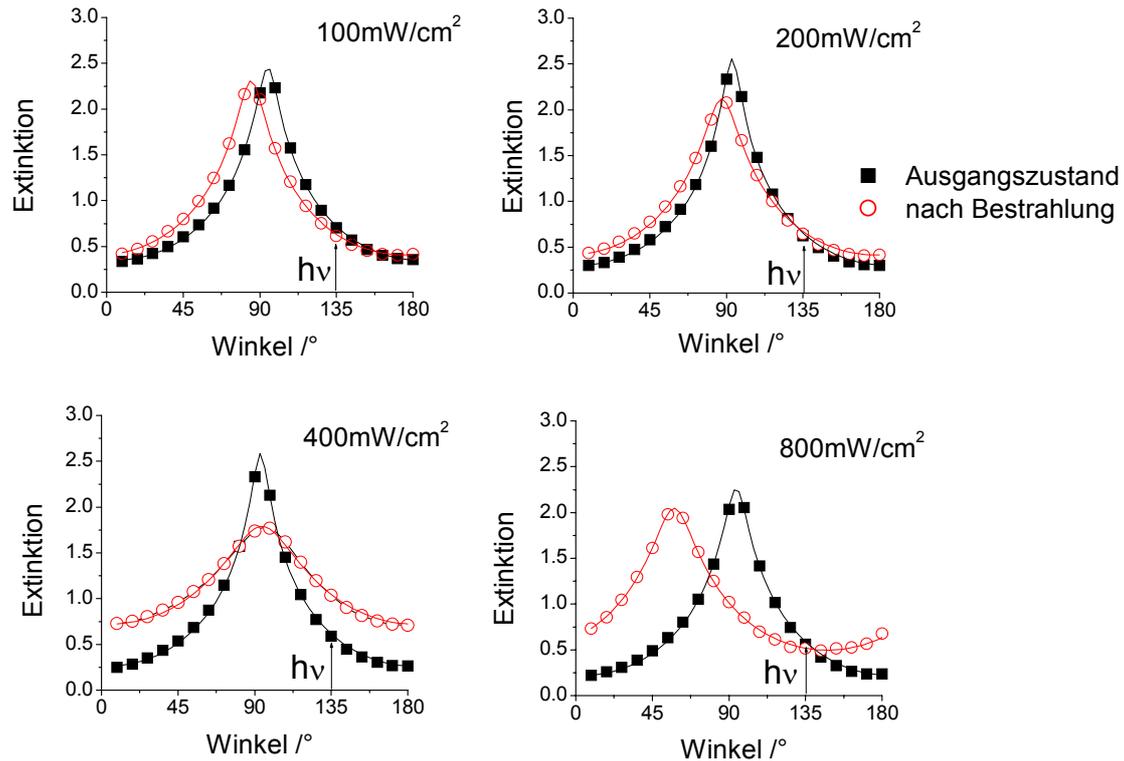


Abb. 3.22: Winkelabhängige Extinktion (410nm) im Mittelpunkt des bestrahlten Bereiches bei Variation der Leistungsdichte für Polymer M4L50a

In diesen Fällen erschien die Interferenzfarbe in 0°-Richtung nur wenig geschwächt. Wurde hingegen in 0°-Richtung eine Auslöschung beobachtet, so ist auch spektroskopisch eine Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen nachweisbar. Der Gangunterschied in 45°-Richtung muss also von einer Minorität der Seitengruppen verursacht sein. Aus dem Vergleich von Polymeren gleicher Struktur aber unterschiedlicher Glasübergangstemperatur kann geschlossen werden, dass bei ähnlicher enthalpischer Stabilität der LC-Phase der Einfluss der Matrixbestandteile, die nicht zu den LC-Wechselwirkungen beitragen, maßgeblich ist.

Eine niedrigere Glasübergangstemperatur bewirkt aufgrund der damit verbundenen geringeren Zähigkeit, dass der Widerstand der nicht-mesogenen Matrixbestandteile, wie Hauptkettensegmente und Spacergruppen leichter durch die photoinduzierte Rotationsdiffusion überwunden werden kann. Daher muss die Glasübergangstemperatur ebenfalls als wichtiger Parameter für die Photoreorientierung photochromer flüssigkristalliner Polymeren angesehen werden.

Wie im Kapitel 3.2. gezeigt, ist der wesentliche Parameter für das Verhalten bei linear polarisierter Bestrahlung die Stärke der Wechselwirkungen in den orientierten Domänen. Die Phasenumwandlungsenthalpie ist als ein Maß der Stärke dieser Wechselwirkungen zu betrachten. Die induzierte Störung bzw. der gerichtete Energieeintrag durch die Bestrahlung muss die Kräfte überwinden, die die Ausrichtung der Seitengruppen stabilisieren. Somit kann

3.5. Einfluss von Glasübergangstemperatur und Leistungsdichte

auch in einem orientierten Film eines photochromen LCP mit niedrigem Gehalt an Azobenzene eine Reorientierung erreicht werden, wenn die Phasenumwandlungsenthalpie genügend klein ist.

Eine weitere Variante, die Kräfte in der orientierten Domäne zu überwinden besteht darin, die Ausbildung der flüssigkristallinen Wechselwirkungen bzw. die Ausbildung von orientierten Domänen kinetisch zu unterbinden, wie im Kapitel 2 dargestellt. Dies kann durch Einfrieren der isotropen Schmelze erfolgen, so dass optisch isotrope, nichtstreuende Polymerfilme entstehen. Die Präparation derartiger amorpher Gläser gelingt bei hohen Werten der enthalpischen Stabilität auf thermischen Wege jedoch nicht. Ein allgemeingültiger Grenzwert für die Präparierbarkeit von amorphen Polymerfilmen kann jedoch nicht angegeben werden, da dieser sehr stark von der Polymerstruktur und den damit verbundenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängt. Die oben beschriebene Unterdrückung der Ausbildung flüssigkristalliner Wechselwirkungen durch Einfrieren der isotropen Polymerschmelze führt zu einer Entkopplung der Seitengruppen im LC-Feld und ermöglicht auf diese Weise eine effizientere lichtinduzierte Umorientierung.

3.6. Störung der flüssigkristallinen Eigenschaften und Photoreorientierung

Eine weitere Möglichkeit der Entkopplung besteht darin, die photochemisch induzierte Störung der flüssigkristallinen Ordnung durch die Generierung eines hohen Gehalts an Z-Isomeren der Azobenzene-Seitengruppen zu erhöhen (siehe „photorecording“). Da die Z-Isomere eine stark gewinkelte Geometrie besitzen, geht die hohe Formanisotropie dieser Seitengruppen verloren. Darüber hinaus stören die Z-Isomere durch eine statistische Verteilung auch die Ausbildung der Wechselwirkungen der nicht-photochromen formanisotropen Seitengruppen untereinander, so dass dadurch die flüssigkristallinen Wechselwirkungen weiter geschwächt oder sogar aufgehoben werden. Ein photostationäres Gleichgewicht mit einem hohen Z-Isomerenanteil kann durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge erreicht werden, bei der die Z-Isomere weniger absorbieren als die E-Isomere. Da dies bei 365nm der Fall ist, wurde diese Wellenlänge für die Experimente ausgewählt.

Die folgenden Versuche wurden mit einem planar orientierten Film des Polymers M4L50 durchgeführt, der bei einer polarisierten Bestrahlung mit einer Leistungsdichte von 200mW/cm^2 keine spektroskopisch beobachtbare Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen zeigte (Kap. 3.5.). Der Gangunterschied der Polymerschicht wurde mit dem Kippkompensator bestimmt und der Dichroismus mittels polarisierter UV/vis-Spektroskopie charakterisiert (siehe Abb. 3.23a). Vor der linear polarisierten Bestrahlung wurde die

Copolymerenschicht unpolarisiert mit UV-Licht der Wellenlänge 365nm für eine Stunde bestrahlt. Durch die UV-Bestrahlung ging der ursprüngliche Gangunterschied von 405nm vollkommen verloren, der Polymerfilm war isotrop. Das bedeutet, dass nicht nur die Azobenzene-Seitengruppen ihre ursprüngliche Orientierung verloren haben, sondern auch die nicht-photochromen Phenylbenzoat-Seitengruppen. Durch die unpolarisierte UV-Bestrahlung werden demnach die anisotropen Wechselwirkungen zwischen den formanisotropen Seitengruppen aufgehoben und so der anisotrope Polymerfilm in einen optisch isotropen überführt. In diesem Zustand wurde die Polymerschicht im Winkel von 45° zur ursprünglichen Vorzugsorientierung mit linear polarisiertem Licht bestrahlt (488nm). Als Resultat der linear polarisierten Bestrahlung wurde diese „isotropisierte“ Polymerschicht effizient reorientiert. Der zeitliche Verlauf der Änderungen im Dichroismus bei linear polarisierter Bestrahlung wurde in Abbildung 3.23b. dargestellt. Wie dort zu erkennen, nimmt die Extinktion zunächst sehr schnell zu, da das Isomerenverhältnis aufgrund der hohen Leistungsdichte (200mW/cm^2) schnell in einen neuen photostationären Zustand übergeht, der arm an Z-Isomeren ist.

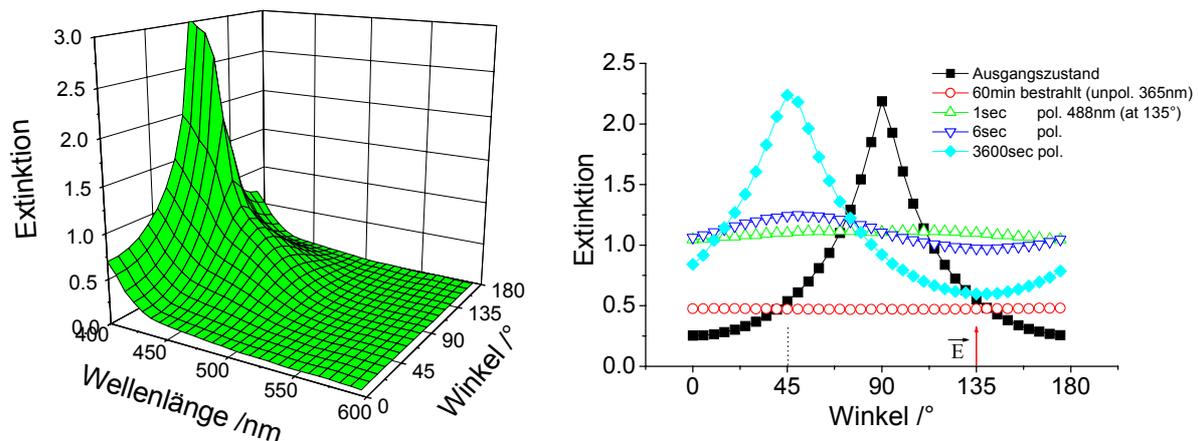


Abb. 3.23: Polarisierte UV/vis-Spektren des Polymerfilms M4L50 im Ausgangszustand (a) und winkelabh. Extinktion bei 410nm nach verschiedenen Bestrahlungsschritten (b)

Der schwache Dichroismus nach einer Sekunde Bestrahlung bei 488nm ist zunächst noch wie der Ausgangszustand vor dem UV-Schritt ausgerichtet. Doch schon nach sechs Sekunden erfolgt der Aufbau des Dichroismus in 90° zur Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts. Bei fortgesetzter Bestrahlung wird der Dichroismus weiter erhöht und erreicht mit 0,6 nahezu 80% des Ausgangswertes.

Wird die Polymerschicht nach der UV-Bestrahlung für 24h im Dunkeln gelagert, erfolgt die thermische EZ-Isomerisierung. Infolge dieser Reaktion wird erneut der Dichroismus der Azobenzene-Seitengruppen aufgebaut, erreicht jedoch nur ca. 45% des Ausgangswertes. Nach der Lagerung wurde die Polymerschicht bei 488nm linear polarisiert bestrahlt. Diese

3.6. Störung der flüssigkristallinen Eigenschaften und Photoreorientierung

Bestrahlung bewirkte ebenfalls eine Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen. Die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Reorientierung ist jedoch deutlich geringer verglichen mit der Bestrahlung direkt nach der UV-Bestrahlung. In Abbildung 3.24 werden die induzierten Veränderungen im zeitlichen Verlauf beider Experimente verglichen. Die Photoreorientierung in der Polymerschicht nach erfolgter UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung zeigt, dass auch durch eine teilweise Schwächung der flüssigkristallinen Wechselwirkungen eine effiziente Reorientierung möglich wird.

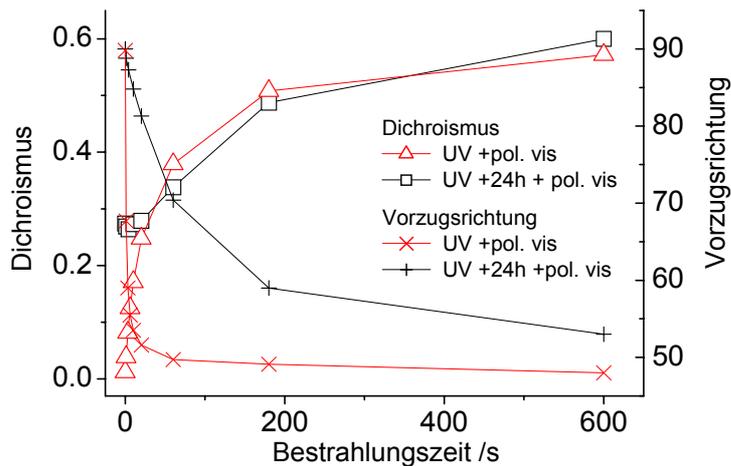


Abb. 3.24:

Vergleich der Entwicklung von Dichroismus und Vorzugsrichtung für linear polarisierte Bestrahlung der Polymerschicht M4L50 unmittelbar nach der UV-Bestrahlung und nach 24h thermischer ZE-Isomerisierung

In weiteren Versuchen wurden polarisierte Bestrahlungen an der gleichen Polymerschicht bei 0° und 90° zur Vorzugsrichtung vor der UV-Bestrahlung durchgeführt. Die linear polarisierte Bestrahlung im Anschluss an den UV-Schritt führte bei diesen Experimenten zu einer effizienten Reorientierung. Der Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Dichroismus weist jedoch auf Unterschiede hin. So erfolgt der Aufbau des Dichroismus am schnellsten, wenn 90° zur Ausgangsorientierung bestrahlt wird. Dem gegenüber verläuft der Prozess etwas verzögert bei 45° und deutlich langsamer bei 0° (siehe Abb. 3.25). Diese Differenzierung, wie auch der Dichroismus nach thermischer ZE-Isomerisierung weist darauf hin, dass trotz des optisch isotropen Zustandes nach der UV-Bestrahlung die Orientierung des Ausgangszustandes oder die Orientierungshilfsschichten einen Einfluss auf die lichtinduzierte Reorientierung ausübt. Dieser Einfluss könnte sich insbesondere auf die parallel ablaufende thermische ZE-Isomerisierung auswirken, die dem Auswahlprinzip der Photo Selektion nicht unterworfen ist und in der ersten Phase der linear polarisierten Bestrahlung eine Konkurrenz zur ZE-Photoisomerisierung darstellt. Der resultierende Dichroismus bei 90° ist um etwa 10% größer ist, als bei der Bestrahlung in 45° -Richtung. Dies weist ebenfalls auf den Einfluss der ursprünglichen Vorzugsorientierung bzw. der Orientierungshilfsschicht.

Um die Stärke der durch die UV-Bestrahlung bewirkten Veränderungen zu beurteilen, wurde die Polymerschicht für eine Stunde auf 150°C erwärmt. Bei dieser Temperatur liegt das

flüssigkristalline Polymer in der isotropen Phase vor. Anschließend wurde die Zelle im Kontakt mit Kühlplatten schnell abgekühlt. Aufgrund der hohen Phasenumwandlungsenthalpie wurde der isotrope Zustand nicht durch den Glasübergang eingefroren und es lag eine stark streuende Polymerschicht vor. Die Schicht zeigte bei polarisationsmikroskopischer Betrachtung keine eindeutige Vorzugsrichtung der Orientierung. Die stark streuende Polymerschicht wurde im Anschluss für eine Stunde mit UV-Licht bestrahlt.

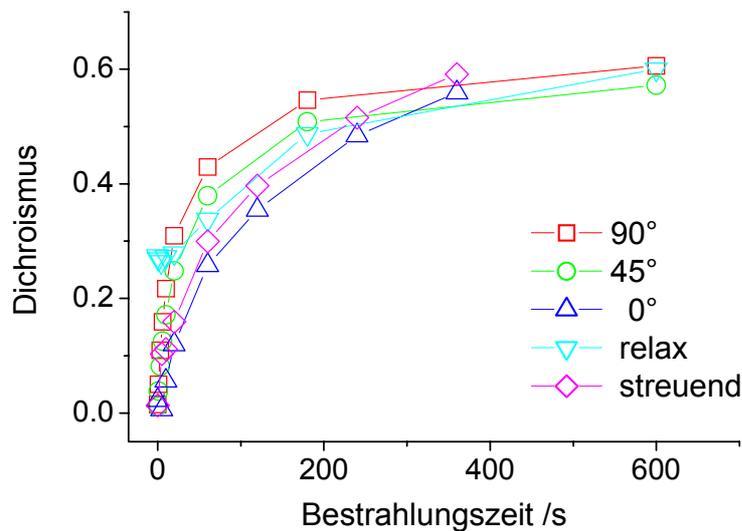


Abb. 3.25:
Vergleich der Entwicklung des Dichroismus bei unterschiedlichen Ausgangszuständen der Polymerschicht M4L50

Durch die Photoisomerisierung wurde eine hohe Konzentration an Z-Isomeren erzeugt. Im Ergebnis der Bestrahlung war die Probe optisch klar. Der Einfluss der Z-Isomerenkonzentration verbunden mit der fortwährenden Photoisomerisierung ist offensichtlich so stark, dass die Mikrodomänenstruktur aufgehoben wird. Die anschließende linear polarisierte Bestrahlung bei 488nm führte zu einer effizienten Reorientierung. Wie in Abbildung 3.25 dargestellt, erfolgt der Zuwachs an Dichroismus ähnlich schnell wie bei den anderen Bestrahlungsexperimenten mit vorgelagerter UV-Bestrahlung.

Ein vorgelagerter UV-Bestrahlungsschritt bewirkt demnach eine sehr effiziente Entkopplung der Seitengruppen in der eingefrorenen LC-Domäne. Aus dem temporär isotropen Zustand, der durch ein photostationäres Gleichgewicht bei UV-Bestrahlung eingestellt wurde, erfolgt durch polarisierte vis-Bestrahlung eine lichtinduzierte Reorientierung auch bei Leistungsdichten, bei denen ohne vorherige UV-Bestrahlung beim gleichen Polymer keine Reorientierung bewirkt wurde.

3.7. Zusammenfassung des Kapitels

Die **linear polarisierte Bestrahlung** von flüssigkristallinen Azobenzene-Polymeren kann zu einer **Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen** führen. Während der linear

3.7. Zusammenfassung des Kapitels

polarisierten Bestrahlung erfolgt eine kontinuierliche Veränderung der Vorzugsrichtung. Es wird durch Photoreorientierung eine neue Vorzugsrichtung bei maximal **90° zur Polarisations Ebene** des aktinischen Lichts eingestellt. Der reorientierte Zustand weist gegenüber dem flüssigkristallinen Ausgangszustand einen **geringeren Dichroismus** auf. Die Photoreorientierung verläuft **langsamer als die Photoorientierung** in isotropen Schichten des gleichen Polymers, da für eine Reorientierung zusätzlich zur Viskosität die anisotropen, flüssigkristallinen Wechselwirkungen überwunden werden müssen, die als Rückstellkräfte wirken.

Die lichtinduzierte Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen bewirkt eine Reorientierung der nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen in Copolymeren. Die Photoreorientierung konnte somit als **kooperative Reorientierung** charakterisiert werden.

Die **Effizienz der Photoreorientierung** wird wesentlich von der Stärke der **Phasenumwandlungsenthalpien** bestimmt. In orientierten Schichten einer Serie von Copolymeren erfolgte die Photoreorientierung durch linear polarisierte Bestrahlung bei **steigender Phasenumwandlungsenthalpie mit abnehmender Effizienz**. Bei einer gegebenen Leistungsdichte erfolgt keine Reorientierung mehr, wenn die flüssigkristallinen Wechselwirkungen aufgrund der Höhe der Phasenumwandlungsenthalpie nicht mehr überwunden werden können.

Eine **Erhöhung des Anteils der Azobenzene-Seitengruppe** bewirkt eine **Erhöhung der Effizienz** der Reorientierung aufgrund des steigenden Anteils der aktiven Einheit und dem zunehmenden Energieeintrag durch die linear polarisierte Bestrahlung. Eine Erhöhung der Wirksamkeit kann auch durch eine **Erhöhung der Leistungsdichte** erzielt werden.

Durch eine **vorgelagerte UV-Bestrahlung** werden die flüssigkristallinen Wechselwirkungen temporär gestört und suspendiert. Aus diesem Zustand erfolgt die Photoreorientierung mit **hoher Effizienz** und ist der einer Photoorientierung in isotropen Schichten vergleichbar.

4. Photoreorientierung in LB-Multilayern

4.1. Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polyglutamat LB-Multilayer

Photochrome Polyglutamate sind Systeme, die es erlauben anisotrope LB-Schichten mit den Eigenschaften der isotropen Filme der gleichen Polymere zu vergleichen. Die alkyl-substituierten Polyglutamate gehören zur Klasse „Hairy Rod“- Polymere [112]. Derartige Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass die Polymerhauptkette aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine relativ starre Helix ausbildet. Durch eine Veresterung der freien Carboxyl-Gruppen werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Helices soweit herabgesetzt, dass es zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen kommt und die Kristallisation eingeschränkt oder ganz unterdrückt wird. Dieses Konzept wurde von Menzel durch die Funktionalisierung der Alkyl-Seitengruppen mit photochromen Einheiten erweitert. Durch diese Funktionalisierung sollte es ermöglicht werden, die supramolekulare Struktur von Schichten derartiger Polymere durch Bestrahlung mit aktinischem Licht beeinflussen zu können. Eine schematische Darstellung der allgemeinen Struktur ist Abb. 4.1 zu entnehmen.

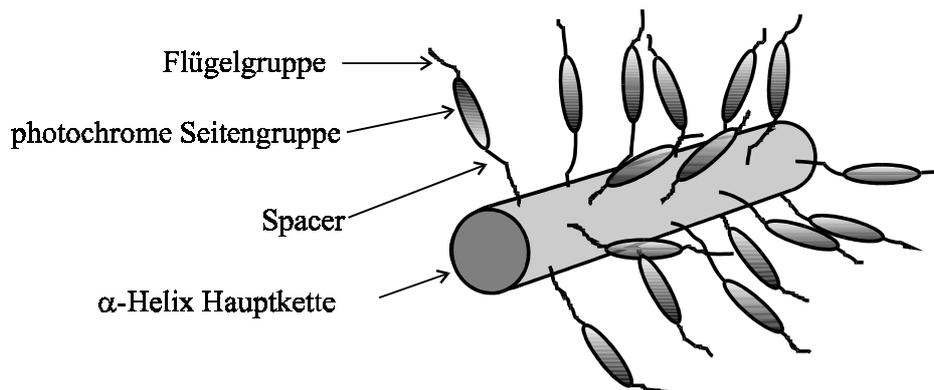


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der „Hairy Rod“-Polymere

Bei den untersuchten Polymeren wurde als photochrome Einheit Azobenzene verwendet. Die Anbindung der Azobenzengruppe erfolgte über Alkyl-Spacer unterschiedlicher Länge, um gezielt den Abstand zur Hauptketten-Helix zu variieren. Die entsprechenden Polymerstrukturen sind in der Abb. 4.2 dargestellt (Molmassen siehe Tabelle 4.1).

Wie einleitend bemerkt, zeigen die untersuchten, funktionalisierten Polyglutamate flüssigkristalline Eigenschaften. Die Ergebnisse umfangreicher DSC-Untersuchungen an diesen Polymeren sind in Tabelle 2 zusammengestellt und werden in [113] ausführlich diskutiert und mit Untersuchungen an ähnlichen, nicht-photochromen Polyglutamaten verglichen.

Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien weisen eine deutliche Abhängigkeit von der Länge des Spacers zwischen Helix und photochromer Gruppe auf.

4.1. Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polyglutamat LB-Multilayer

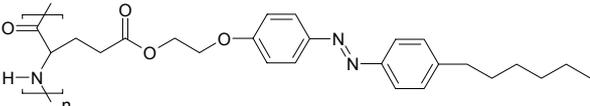
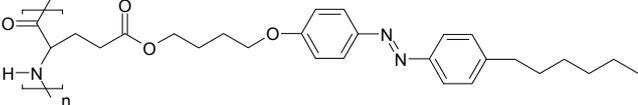
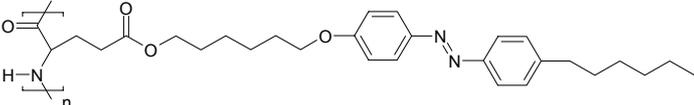
		Molmasse (GPC, g/mol)
G2		35 000
G4		12 500
G6		70 000

Abb.4. 2: Primärstruktur der untersuchten Polyglutamate

Tab. 4.1: Molmassen

Mit zunehmender Länge erhöht sich die Phasenumwandlungsenthalpie innerhalb dieser Strukturvariation. Da 4,4'-substituierte Azobenzen-Derivate oft mesogene Eigenschaften besitzen, können in der Seitengruppenhülle ebenfalls anisotrope Wechselwirkungen entstehen und die LC-Eigenschaften der substituierten Polyglutamate verstärken. Mit zunehmender Länge der Spacergruppe wird eine Entkopplung der LC-Seitengruppen von der Hauptketten-Helix bewirkt und eine parallele Anordnung zu diesen erleichtert. Dadurch wird die Ausbildung von flüssigkristallinen Eigenschaften in der Seitengruppenhülle gefördert. So weisen die Polyglutamate mit Butyl- und Hexyl-Spacer zwei Übergänge auf, wobei der erste Übergang in der zweiten Heizkurve nicht beobachtet wird. Er ist bei G4 stärker ausgeprägt als bei G6. Der zweite Übergang ist am schwächsten beim Polyglutamat mit Ethyl-Spacer ausgeprägt (siehe Tab. 4.2).

Polymer	$T_g / ^\circ\text{C}$	1. Peak		2. Peak	
		T/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$	T/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$
G2	36 /- / 33	-/-/-	-/-/-	180/ 184/ 178	2,67/ 1,84/ 1,62
G4	-/- / 37	-/- / 81	1,17 /- / 0,19	183/ 184/ 178	6,17/ 4,23/ 2,13
G6	-/-/-	58 /- / 52	0,48 /- / 0,09	164/ 163/ 161	6,56/ 6,51/ 6,29

Tab. 4.2: Temperaturen und Enthalpien von Phasenübergängen der Polyglutamate G2, G4 and G6 (erste / zweite Heizkurve / nach Temperieren)

Röntgenstrukturuntersuchungen an Fasern der Polyglutamate zeigen typische Ergebnisse, wie sie für smektische Phasen erhalten werden. Hinweise auf einen Glasübergang werden bei kürzeren Spacer gefunden. Die Variation der Phasenumwandlungstemperaturen kann jedoch durch die Variation der Spacerlänge nicht ausreichend erklärt werden. Während G2 und G4 ähnliche Klärtemperaturen um 180°C aufweisen, liegt sie bei G6 um mehr als 15K niedriger. Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, haben unterdrückte und ausgebildete flüssigkristalline Phasen einen starken Einfluss auf das Ergebnis von unpolarisierten und

linear polarisierten Bestrahlungen. Im Gegensatz zu den Systemen in Kapitel 3. wurden die untersuchten anisotropen Polymerfilme mittels der Langmuir-Blodgett-Technik präpariert. Diese Technik basiert auf der Formierung von mono-molekularen Filmen organischer Verbindungen auf der Wasseroberfläche, wie zum Beispiel von aliphatischen Carbonsäuren. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie hydrophile und hydrophobe Molekülsegmente besitzen und sich somit auf der Wasseroberfläche entsprechend der Hydrophilie in Schichtnormale orientieren. Die Filme können unter bestimmten Voraussetzungen mittels einer Barriere komprimiert und durch einen Tauchprozess auf ein Substrat übertragen werden. Eine detailliertere Beschreibung dieser Technik ist in [114] zu finden. Auf die beschriebene Weise wurden LB-Multilayer aus den vorliegenden Polyglutamaten in Arbeitsgruppe Menzel auf Kieselglaträgern präpariert. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde dort auch die Schichtstruktur dieser LB-Filme untersucht. Weiterhin wurden isotrope Filme der Polymere im Rahmen dieser Arbeit durch Spincoating hergestellt, um die Eigenschaften und das Verhalten der LB-Filme mit isotropen Filmen vergleichen zu können.

Menzel et. al. [101] beschreiben das Verhalten der „Hairy Rods“ während der LB-Übertragung auf Basis dieser Ergebnisse wie folgt: Die helikale Struktur der Polyglutamate ist in vielen Lösungsmitteln stabil, wodurch sie auch beim Spritzen (Auftragen auf die Wasseroberfläche) aus einer Chloroformlösung erhalten bleibt. In der Sprite-Lösung sind die Helices symmetrisch von den Seitengruppen umgeben. Der gleiche symmetrische Zustand liegt auf der Wasseroberfläche vor. Durch die Kompression werden die Hüllen asymmetrisch deformiert. Der Transfer des Monolayers fixiert diesen Zustand auf der Substratoberfläche. Die Wiederholung der Übertragung führt dann zu einem Schichtsystem, in dem die Helices einer Ebene zu den beiden nächsten durch die asymmetrische Deformation einen unterschiedlichen Abstand haben. Der alternierende Abstand wird durch die abwechselnde Übertragung von der Oberseite des Monolayers auf der Wasseroberfläche beim Eintauchen und von der Unterseite beim Herausziehen bewirkt. Typischerweise wurden LB-Multilayer mit 20 Dips (Eintauchen und Herausziehen), also 80 Schichten für die Untersuchungen genutzt (bei 20°C und 20 mN/m, auf Kieselglas). Durch Röntgenuntersuchungen konnte ermittelt werden, dass die so präparierten LB-Filme eine Bilayer-Struktur aufweisen. Die ermittelten Schichtabstände sind für einige Filme in Tabelle 4.3 zusammengefasst und werden den entsprechenden Daten für aus dem gleichen Material gezogenen Fasern gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Schichtabstände in den LB-Filmen deutlich größer sind. Der Unterschied in den Schichtabständen lässt sich damit erklären, dass in den gezogenen Fasern

4.1. Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polyglutamat LB-Multilayer

nur eine einfache Schichtstruktur vorliegt. Entscheidend für die Ausrichtung von Molekülsegmenten in LB-Filmen anisometrischer, amphiphiler Moleküle sind die Fließprozesse im Meniskus beim Auf- und Abtauchen des Substrates. Im Bereich des Meniskus' treten dadurch Scherkräfte in Tauchrichtung auf.

Polymer	Faser d/Å	Multilayer neu	+ 94°C.
G2	42,3	48,5	43,0
G4	41,6	46,5	42,0
G6	43,7	49,2	43,7

Tab. 4.3:
Schichtabstände d für
Polymerfasern und LB-Filme

Die Scherkräfte bewirken eine Orientierung von „Hairy Rod“-Moleküle in Tauchrichtung. Dieser Orientierungsprozess wird oft bei polymeren und niedermolekularen Systemen beobachtet und kann als typisch gelten.

Die Charakterisierung der LB-Multilayer mittels linear polarisierter UV/vis-Spektroskopie zeigt eine winkelabhängige Extinktion. Ein typisches spektroskopisches Ergebnis ist in der Abbildung 4.3a für einen LB-Multilayer des Polyglutamates mit Butyl-Spacer dargestellt.

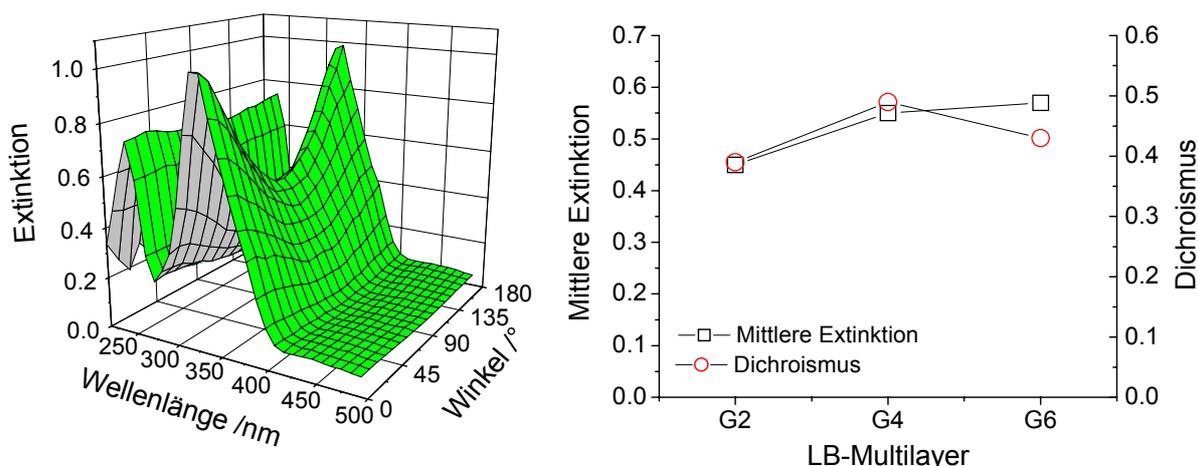


Abb. 4.3: Polarisierte UV/vis-Extinktion eines G4 LB-Film (links) und der mittleren Extinktion am Maximum und des Dichroismus' in Abhängigkeit von der Spacerlänge (rechts)

Im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande der Azobenzene-Seitengruppe wird ein starker Dichroismus beobachtet, während die Extinktion im Bereich der Benzenübergänge (auch $\phi\phi^*$ -Übergänge genannt) nahezu polarisationsunabhängig ist. Letzteres ist typisch für nicht oder schwach 4,4'-Donor/Akzeptor-substituierten Azobenzene (siehe Kap. 2.1.). Der beobachtete Dichroismus zeigt, dass auch in dem vorliegenden System die Scherkräfte im Meniskus während des Tauchprozesses eine Ausrichtung der photochromen Gruppen in Tauchrichtung bewirken. Für alle untersuchten LB-Filme wurde eine derartige Ausrichtung beobachtet. Ausmaß und Stabilität dieser präparationsbedingten, mechanischen Orientierung waren in Abhängigkeit von der Polymerstruktur Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die nähere Betrachtung der $\pi\pi^*$ -Bande der Azobenzen-Seitengruppen weist auf weitere Unterschiede zu isotropen Systemen hin. Verglichen mit UV/vis-Spektren von Lösungen oder isotropen Spincoating-Filmen der gleichen Polyglutamate ist die $\pi\pi^*$ -Bande in LB-Multilayern stark asymmetrisch. Weiterhin ist auch das Maximum der Bande von 350nm in Lösung zu kürzeren Wellenlänge (hypsochrom) um circa 25nm zu 325nm verschoben. In der Abbildung 4.4 werden entsprechende UV/vis-Spektren in Vergleich zu CHCl_3 -Lösungen der gleichen Polymere dargestellt. Die Konzentration der Lösungen wurde entsprechend der Chromophordichte im Film eingestellt [103].

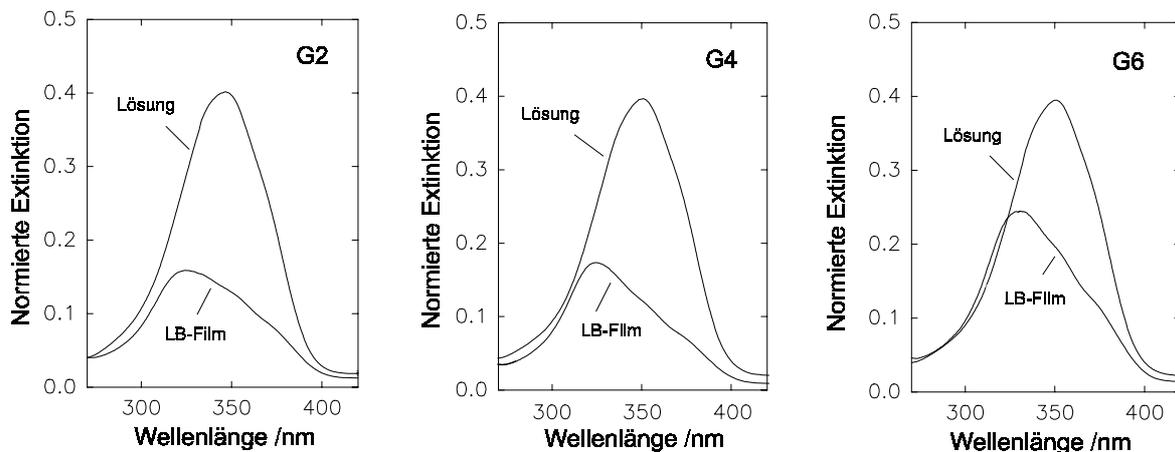


Abb. 4.4: UV/vis-Spektren der LB- Multilayer von G2, G4 und G6 mit 40 Layer und in CHCl_3

Die asymmetrisch Deformation der Bandenstruktur im $\pi\pi^*$ -Bereich und die Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen gegenüber der Lösung werden als typisch für eine Aggregation der photochromen Gruppen (H- Aggregation) beschrieben [115]. Die beobachtete hypsochrome Verschiebung und die Bandendeformation sind von der Spacerlänge abhängig. So weisen die UV/vis-Spektren der Filme des Hexyl-Polyglutamats eine wesentlich steilere bathochrome Flanke auf als die der Ethyl-Variante. Dies ist ein Hinweis auf eine mit der Spacerlänge zunehmend stärkere Aggregation. Die Aggregation in derartigen LB-Multilayern wurde von Menzel [113] quantitativ untersucht; hier soll sie nur qualitativ in die Interpretation der Untersuchungsergebnisse einbezogen werden.

Zusätzlich zu diesen Unterschieden zeigt die $\pi\pi^*$ -Bande auch eine deutlich geringere Extinktion im Vergleich zu den Benzenübergängen bei 242nm. Dies weist auf eine zusätzliche Orientierung der photochromen Gruppen aus der Filmebene hin. Das Ausmaß dieser Orientierung der photochromen Gruppen und insbesondere deren Neigung aus der Schichtebene hängen von der Länge der Spacergruppierung ab. Hierbei führt eine Verlängerung von 2 auf 6 Methylen-Gruppen zu einer geringeren Neigung.

4.1. Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polyglutamat LB-Multilayer

Auch der Vergleich der polarisierten UV/vis-Spektren zeigt eine deutliche Variation der Bandenform in Abhängigkeit zum Winkel zur Vorzugsorientierung im LB-Multilayer. Hierbei wird die asymmetrische Deformation der Bande und die hypsochrome Verschiebung des Bandenmaximums um so schwächer, je größer der Winkel zur Tauchrichtung ist (siehe Abb. 4.5). Die Spektren senkrecht zur Vorzugsrichtung sind in Form und Lage des Maximums denen für die Lösung gefundenen am ähnlichsten. Die lokale Konzentration der Chromophore ist senkrecht zur Vorzugsrichtung am geringsten und es können sich anteilig weniger Aggregate ausbilden. Im Vergleich zu den isolierten Chromophoren besteht jedoch auch 90° zur Tauchrichtung eine hypsochrome Verschiebung des Maximums von circa 20nm. Somit liegen die photochromen Gruppen auch in dieser Richtung zu einem wesentlichen Teil als Aggregate vor.

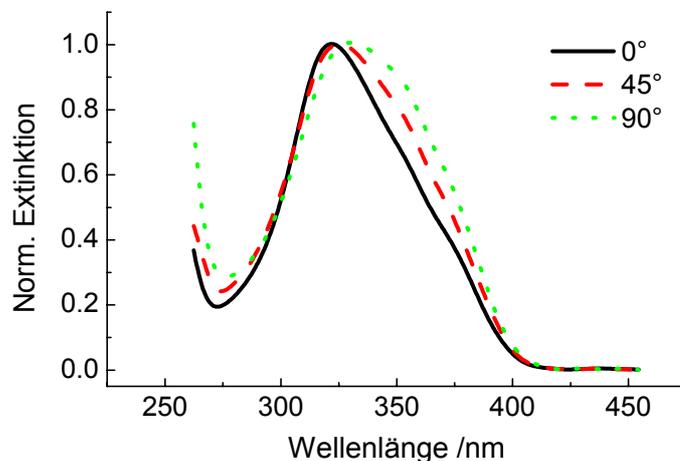


Abb. 4.5:
Normierte polarisierte Extinktion
eines G2 LB-Multilayers in 0°, 45°
und 90° Position zur Tauchrichtung

Da die Ausrichtung der Hauptketten-Helices ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Wechselwirkung mit aktinischem Licht haben könnte, ist wichtig, ob die richtungsgebenden Kräfte während des Tauchprozesses auch einen ordnenden Einfluss auf die Orientierung der Polyglutamat-Helices ausüben. Da die Hauptketten-Helices keine geeigneten Chromophore enthalten, kann ihre Ausrichtung nicht durch UV/vis-spektroskopische Messungen ermittelt werden. Die polarisierte FT-IR-Spektroskopie macht diese Informationen zugänglich. So eignen sich die verschiedenen Amid-Schwingungen zur Beurteilung der Ausrichtung der Hauptketten-Helices. Darüber hinaus können weitere Schwingungen Informationen über die Ausrichtung anderer Polymersegmente geben. In Abbildung 4.6 sind die FTIR-Spektren parallel und senkrecht zur Tauchrichtung dargestellt. Für verschiedene Banden ist ein signifikanter Dichroismus zu beobachten. Dies betrifft Banden, die zum einen der Polymerhauptkette und zum anderen den Seitengruppen zuzuordnen sind. Die vorgenommenen Bandenzuordnungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Banden h1, h2 und h3 sind charakteristisch für die Hauptkette, da sie von den verschiedenen Bindungen im Amid hervorgerufen werden.

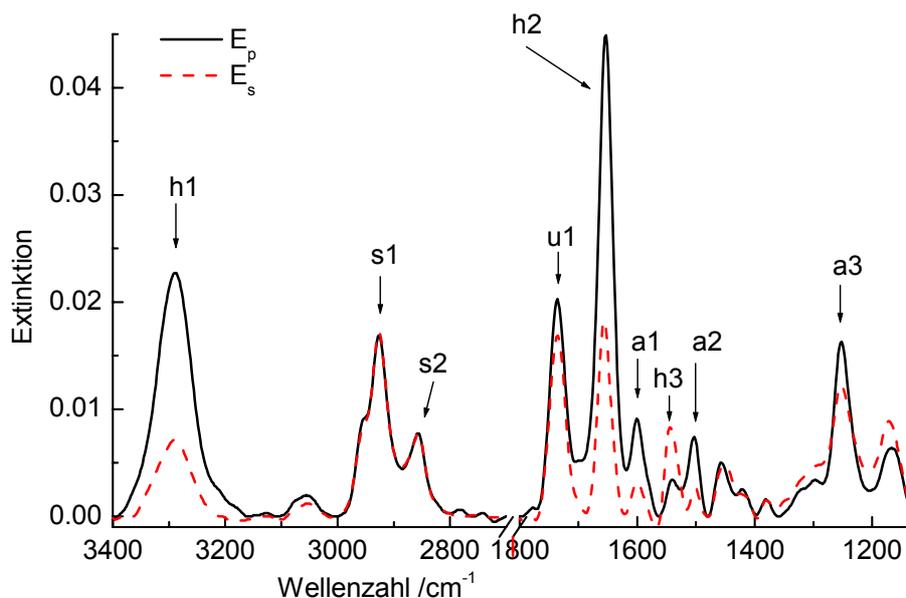


Abb. 4.6: FTIR-Spektren parallel und senkrecht zur Tauchrichtung eines G4-Multilayers

Ihr Dichroismus zeigt eindeutig, dass die Helices parallel zur Tauchrichtung ausgerichtet sind. Auch für die Ausrichtung der Seitengruppen, für die a1, a2 und a3 repräsentativ sind, ist die in-plane Ausrichtungskomponente parallel zur Tauchrichtung, wie schon für den UV-Dichroismus beobachtet. Die während der Übertragung wirkenden Scherkräfte führen somit zu einem anisotropen Schichtsystem, in dem sowohl die photochromen Seitengruppen, als auch die Hauptketten-Helices eine Orientierung in Tauchrichtung erhalten haben.

	ν (cm ⁻¹)	Schwingung	Ausrichtung des Übergangsmoments	D	Ψ
h1	3290	-N-H Streckschw.	parallel zur Hauptketten-Helix	0,43	-5
h2	1653	Amid I	parallel zur Hauptketten-Helix	0,35	-5
h3	1550	Amid II	senkrecht zur Hauptketten-Helix	0,68	84
a1	1600	Ringvibration	parallel zur Azobenzene-Seitengruppe	0,29	-10
a2	1500	Ringvibration	parallel zur Azobenzene-Seitengruppe	0,41	-8
a3	1248	Aryl-Alkyl-Ether	parallel zur Azobenzene-Seitengruppe	0,29	-5
s1	2928	-CH ₂ sym.	senkrecht zu Spacer- und Flügelgruppe	~0	-
s2	2860	-CH ₂ asym.	senkrecht zu Spacer- und Flügelgruppe	~0	-
u1	1731	Carbonyl (Ester)	nicht spezifisch	0,02	-3

Tab. 4.4: IR-Bandenordnung für die untersuchten Polyglutamat- LB-Filme

4.2. Modifizierung der Ordnung durch unpolarisierte Bestrahlung

Zu untersuchen ist, ob die Photoisomerisierung der Azobenzene-Seitengruppen die Modifikation der supramolekularen Struktur der untersuchten LB-Multilayer erlaubt.

4.2. Modifizierung der Ordnung durch unpolarisierte Bestrahlung

Wie in 4.1. gezeigt, liegen die photochromen Seitengruppen in den Polyglutamat-LB-Filmen nicht ausschließlich als isolierte Chromophore vor, sondern sind teilweise aggregiert. Diese Aggregation kann aufgrund der hohen Packungsdichte zu elektronischen und sterischen Effekten führen. Um diese Effekte und deren Auswirkung auf die Photoisomerisierung der photochromen Seitengruppen zu beurteilen, wurden die LB-Filme der verschiedenen Polyglutamate mit unpolarisiertem UV-Licht bestrahlt. Als Wellenlänge wurde 365nm gewählt, da bei dieser Wellenlänge eine hohe Konzentration an Z-Isomeren im photostationären Gleichgewicht vorliegt.

Die Bestrahlung der LB-Filme führt nicht zu einer einheitlichen Veränderung der Extinktion im untersuchten Spektralbereich, wie es in Lösung oder in Spincoating-Filmen der gleichen Polymere beobachtet wird. Ein entsprechender Vergleich ist für das Polyglutamat G4 in Abbildung 4.7 dargestellt. Die durch die Photoisomerisierung bewirkten Veränderungen im Spektrum sind qualitativ reproduzierbar und typisch für das Verhalten aller Multilayer der untersuchten Polyglutamate G2, G4 und G6.

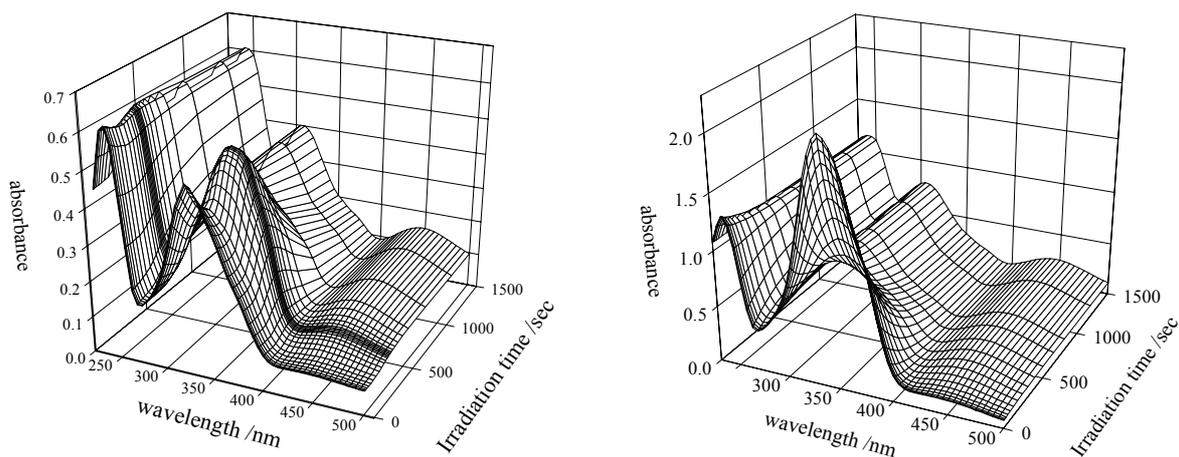


Abb. 4.7: Unpolarisierte Bestrahlung (365nm) eines LB- und eines Spincoating-Films des Polymer G4 in Abhängigkeit von Wellenlänge und Bestrahlungszeit

Um die spektralen Veränderungen in den LB-Multilayern zu verdeutlichen, wurden die Extinktionen für charakteristische Wellenlängen in Abbildung 4.8 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt. Das Verhalten ist dadurch gekennzeichnet, dass bei Bestrahlung mit unpolarisiertem UV-Licht nach einer kurzen Phase des Extinktionsabbaus im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande (328nm) ein Aufbau der Bande bathochrom verschoben bei 340nm erfolgt. Erst nach Erreichen des Maximums erfolgt ein weiterer Abbau im gesamten $\pi\pi^*$ -Bereich. Ein untypisches Verhalten zeigt sich auch im Bereich der $n\pi^*$ -Bande. Hier kommt es bis zum Erreichen des Maximums im $\pi\pi^*$ -Bereich zu einem verzögerten Aufbau der $n\pi^*$ -Bande des Z-Isomers. Nach Überschreiten des Maximums im $\pi\pi^*$ -Bereich erfolgt ein Extinktionsaufbau im Bereich der $n\pi^*$ -Bande mit einer dem Spincoating-Film ähnlichen Charakteristik.

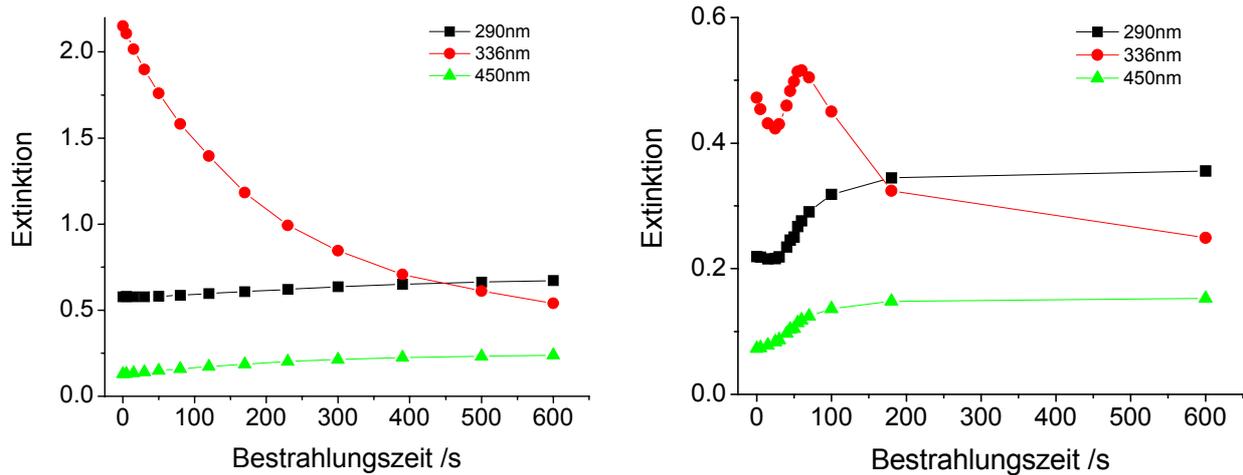


Abb. 4.8: Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Spincoating-Film links und G4 Multilayer rechts)

Das vom Spincoating-Film abweichende Verhalten der LB-Multilayer muss in Zusammenhang mit der Existenz der Aggregate der photochromen Seitengruppen erklärt werden, da Unterschiede nur in der Organisation beider Filmtypen bestehen. Im Spincoating-Film liegen die Azobenzene-Seitengruppen weitgehend isoliert vor, wie vor allem der Bandenform und der Lage des Maximums der $\pi\pi^*$ -Bande zu entnehmen ist. Im LB-Multilayer hingegen ist ein großer Teil der Chromophore aggregiert. Zusätzlich liegt bei den Multilayern eine starke out-of-plane Orientierung vor, wie aus dem Extinktionsverhältnis von Benzen- und $\pi\pi^*$ -Übergängen geschlossen werden kann, das typischerweise weit unter 0.8 liegt (1.6 in Spincoating-Filmen). Bei einer Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht bei 365nm wird die Photoisomerisierung angeregt, die zu einer Bewegung von Molekülsegmenten führen muss. Diese Segmentbewegung beeinflusst sterisch die unmittelbare Umgebung der isomerisierenden Gruppe indem sie auch dort Bewegung induziert. Diese Bewegungen führen zur Auflösung der Aggregate, da diese nur bei einer bestimmten geometrischen Anordnung der Chromophore zueinander gebildet werden können. Da die durch die Isomerisierung bewirkte Bewegung von Molekülsegmenten ungerichtet ist, führt sie auch zu einem Abbau der out-of-plane Orientierung der Seitengruppen. Damit wird die in-plane Komponente erhöht und die messbare Extinktion nimmt zu. Parallel zu Auflösung der Aggregate steigt durch fortgesetzte Isomerisierung auch der Z-Isomerenanteil im System an. Sind alle Aggregate aufgelöst, bewirkt die weitere Bestrahlung nur noch die Konversion von E- zu Z-Isomeren und die Extinktionsveränderungen vollziehen sich ähnlich zu denen in isotroper Umgebung.

Die unpolarisierte Bestrahlung hat entscheidende Auswirkungen auf den Dichroismus der LB-Multilayer. In Abbildung 4.9a ist die winkelabhängige Extinktion bei 337nm für bestimmte UV-Bestrahlungszeiten dargestellt. Schon nach den ersten 200sec ist der

4.2. Modifizierung der Ordnung durch unpolarisierte Bestrahlung

Dichroismus in der $\pi\pi^*$ -Bande signifikant geringer. Er wird durch fortgesetzte Bestrahlung weiter abgebaut, bis der Film schließlich nach 52min Bestrahlung spektroskopisch isotrop ist (siehe 4.9b). Die leichte Asymmetrie in den Abbildungen wird durch die thermische ZE-Isomerisierung während der Messung hervorgerufen.

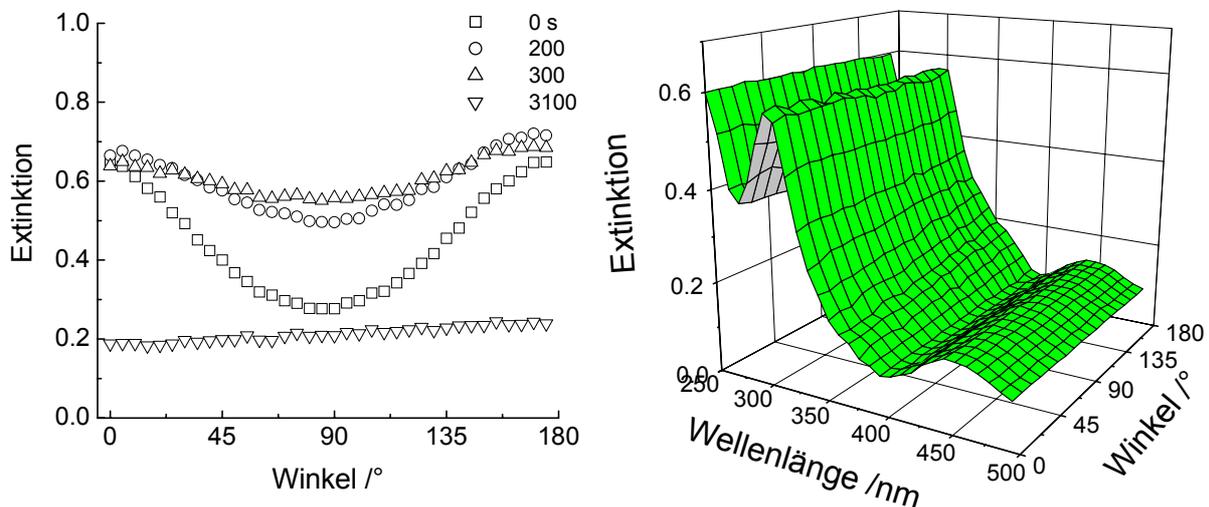


Abb. 4.9: a) Winkelabhängige Extinktion bei 337nm eines G4-Layers bei Bestrahlung mit 365nm
b) Polarisierte UV/vis-Spektren nach UV-Bestrahlung (gleicher G4-Multilayer)

Die Isotropie wird dadurch hervorgerufen, dass durch die Bestrahlung nahezu alle E-Isomere der photochromen Gruppe in Z-Isomere überführt wurden. Z-Isomere zeigen nahezu keine anisotrope Extinktion. Darüber hinaus resultiert aus der fast vollständigen Photoisomerisierung die vollständige Auflösung der Aggregate der E-Azobenzenseitengruppen des Ausgangszustandes und die verbliebenen E-Isomere weisen keine Orientierungsordnung mehr auf.

4.3. Thermische ZE-Isomerisierung in Polyglutamat LB-Filmen

Die photochemische Umwandlung der E- in Z-Isomere steht in Konkurrenz zur ZE-Photoisomerisierung und der thermischen ZE-Isomerisierung. Der Anteil der Ersteren wird durch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten im Produkt mit den Quantenausbeuten bestimmt. Bei der ausgewählten Bestrahlungswellenlänge liegt das photostationäre Gleichgewicht weit auf der Seite der Z-Isomere (Kap. 4.2.). Die Geschwindigkeit der thermischen ZE-Isomerisierung hingegen wird durch die Höhe der Energiebarriere zwischen beiden Isomeren im Grundzustand bestimmt. Für 4,4'-substituierte und andere Azobenzene ist sie um so niedriger, je stärker der Donor/Akzeptor-Einfluss der Substituenten ist. Im Fall der 4-Alkoxy-4'-Alkyl-Substitution ist dieser Einfluss gering, so dass er während der Bestrahlung vernachlässigt werden kann.

Wird die Bestrahlung jedoch ausgesetzt, setzt die thermische ZE-Isomerisierung im LB-Multilayer sofort merklich ein. Die thermische Reaktion führt auf molekularer Ebene die photochromen Gruppen in die E-Konfiguration und somit in den Ausgangszustand zurück.

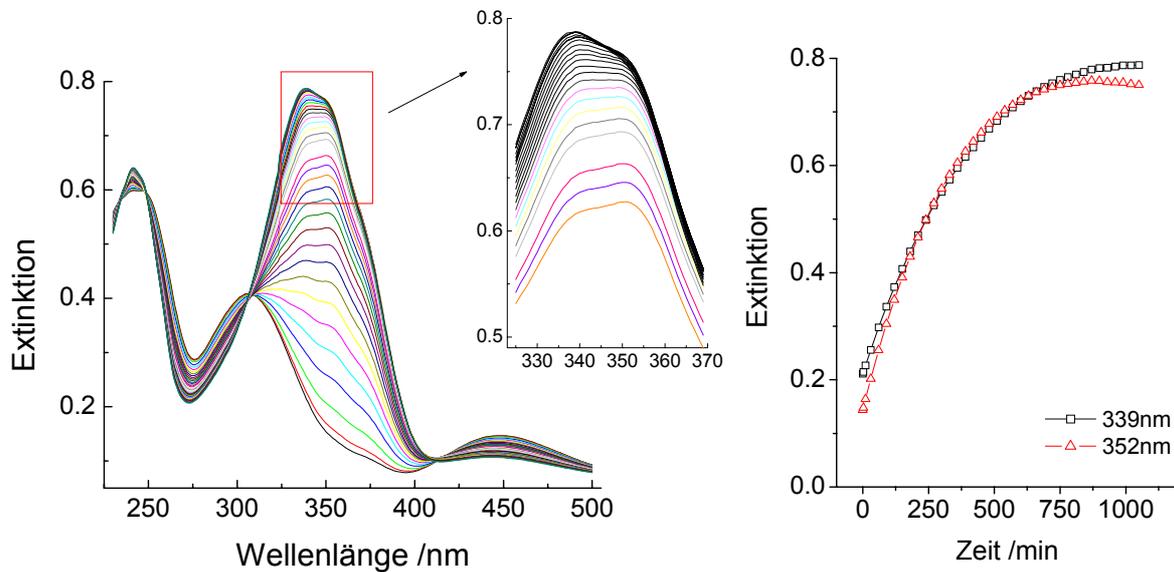


Abb. 4.10: a) UV/vis-Spektren der thermischen ZE-Isomerisierung in einem G6 LB-Multilayer und b) Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen (RT, 17h)

Die verbleibende Extinktion im $\pi\pi^*$ -Bereich um 450nm weist darauf hin, dass die thermische Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. Dennoch wird die Extinktion im $\pi\pi^*$ -Bereich vor der Bestrahlung schon nach den 17h deutlich übertroffen. Diese Extinktionszunahme weist damit auf eine wesentlich stärkere in-plane Orientierung der Azobenzol-Seitengruppen im Vergleich zum Ausgangszustand hin. Als eine weitere Ursache für die Extinktionszunahme kann auch eine höhere Oszillatorstärke des $\pi\pi^*$ -Übergangs der isolierten Chromophore gegenüber den aggregierten vermutet werden, wie für die Extinktionsveränderungen bei Bestrahlung diskutiert. Bei G6-Multilayern ist in der späteren Phase der thermischen ZE-Isomerisierung eine deutliche Verschiebung des $\pi\pi^*$ -Maximums zu kürzeren Wellenlängen zu bemerken (siehe inset in Abb. 4.10a und Abb. 4.10b). Nachdem zunächst das Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande bei 352nm liegt, erfolgt später ein stärkerer Aufbau bei 339nm, der am Ende sogar zu einer Abnahme im Bereich höher Wellenlängen führt.

Dieses Verhalten kann mit einer erneuert eintretenden Aggregation erklärt werden, die dann erfolgt, wenn wieder eine hohe lokale Konzentration von E-Isomeren vorliegt. Da die $\pi\pi^*$ -Bande jedoch weniger asymmetrisch ist als im Ausgangszustand vor der Bestrahlung, muss die Aggregation weitaus schwächer ausgeprägt sein als im Ausgangszustand. Die beschriebenen spektralen Veränderungen sind beim Polyglutamate G6 am stärksten ausgeprägt. Sie konnten aber auch bei G2 und G4 in schwächerer Form beobachtet werden.

4.3. Thermische ZE-Isomerisierung in Polyglutamat LB-Filmen

Somit müssen auch in diesen Filmen die photochromen Gruppen als teilweise aggregiert charakterisiert werden.

Um die thermische ZE-Isomerisierung in LB-Filmen und deren Abhängigkeit von der Polymerstruktur näher zu charakterisieren, wurde die Reaktion in LB-Filmen der untersuchten Polyglutamate bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Entsprechende Experimente wurden bei 20, 25, 30 und 35°C durchgeführt. Hierzu wurden die LB-Multilayer bis zum photostationären Zustand bei 365nm bestrahlt und die Reaktion UV/vis-spektroskopisch bei der jeweiligen Temperatur in Abhängigkeit von der Reaktionszeit vermessen. In Abbildung 13 sind die Extinktionen bei 336nm für G2 in Abhängigkeit von Reaktionszeit und – temperatur dargestellt. Wie für eine thermische Reaktion zu erwarten, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. So wird die Ausgangsextinktion des unbestrahlten G2 LB-Films (Strichlinie in Abb. 4.11a) bei 20°C nach 8.5h und bei 35°C schon nach 1.6h erreicht (Pfeile in Abb. 4.11a).

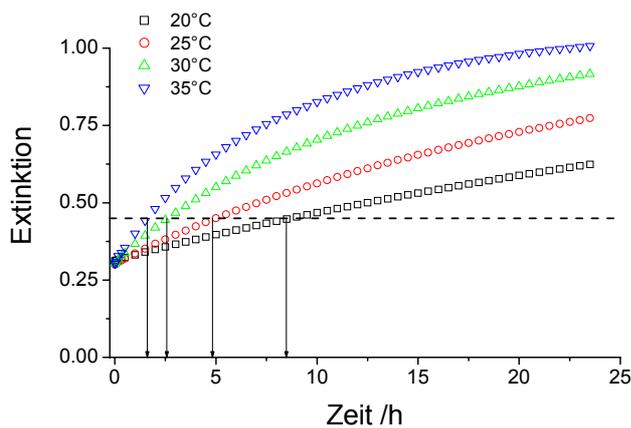


Abb. 4.11a: Extinktion bei 336nm in Abhängigkeit von Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen (G2 Multilayer)

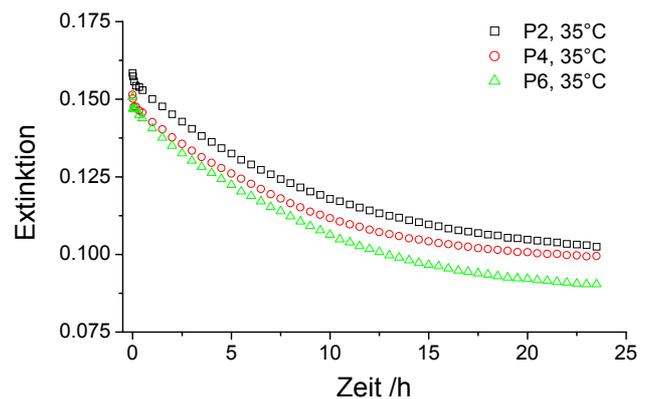


Abb. 4.11b: Extinktion bei 450nm in Abhängigkeit von Reaktionszeit bei 35°C für Multilayer der Polyglutamate G2, G4 und G6

Um die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der thermischen ZE-Isomerisierung von der Spacer-Länge näher zu charakterisieren, wurde der Verlauf der Reaktion in den vorliegenden LB-Multilayern kinetisch ausgewertet. Abbildung 4.11b zeigt den Vergleich der Extinktionsentwicklung für Layer der drei Polyglutamate bei 35°C.

Die thermische ZE-Isomerisierung ist eine thermische Reaktion erster Ordnung. Aufgrund der Veränderungen in der $\pi\pi^*$ -Bande in der späten Phase der thermischen ZE-Isomerisierung wurde als sichere Alternative die Extinktionsabnahme im $n\pi^*$ -Bereich benutzt. Der wesentliche Vorteil der Beschreibung der Extinktionsveränderungen in diesem Bereich besteht darin, dass die Extinktion insbesondere der Z-Isomere bei 450nm nicht von den spektralen Veränderungen durch Aggregation und der räumlichen Orientierung der Chromophore beeinflusst wird. Die Beschreibung der Änderung der UV/vis-Spektren erfolgte

mit $E(t)=E_g+\Delta E*\text{EXP}[-K*t]$ bei 450nm. Auf diese Weise wurde die Geschwindigkeitskonstante K für die thermische ZE-Isomerisierung für Multilayer der drei Polyglutamate bei den vier verschiedenen Temperaturen ermittelt. Sie wurden für die Temperatur- und Strukturvariation in Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Temperatur /K	Geschwindigkeitskonstante K / h^{-1}		
	G2	G4	G6
293	0.01504	0.01564	0.02298
298	0.03126	0.03089	0.03454
303	0.06459	0.05947	0.05088
308	0.10624	0.11841	0.10501

Tab. 4.5: Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen (G2, G4, G6 Multilayer)

Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten wurden zur Verdeutlichung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Struktur für die verschiedenen Polymere in Abbildung 4.12 dargestellt. Ein Vergleich der ermittelten Konstanten zeigt zunächst wie erwartet eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Die Geschwindigkeitskonstanten verdoppeln sich nahezu mit jeder Temperaturerhöhung um 5K, was für thermische Reaktionen als typisch gilt. Wird die Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Polymerstruktur verglichen, zeigt sich, dass die der Variationsbereich bei einer Temperatur mit maximal 22% eine eher geringe Breite aufweist.

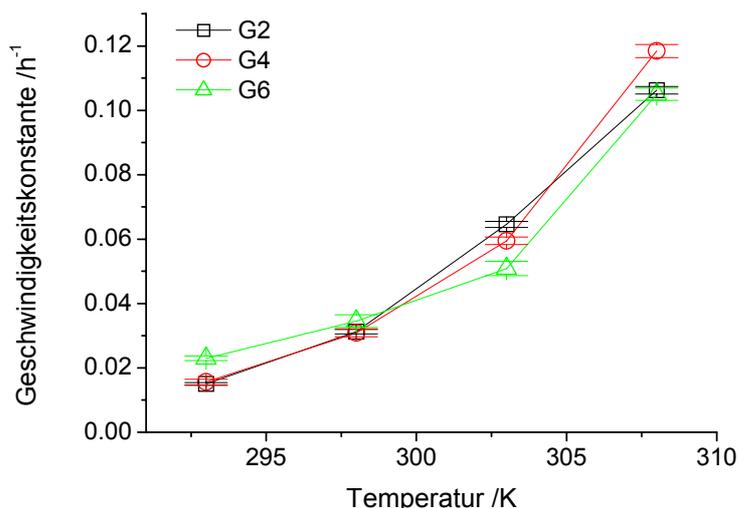


Abb. 4.12:
Geschwindigkeitskonstanten der therm. ZE-Isomerisierung in Abh. von der Temperatur

Dennoch lassen sich die Ergebnisse wie folgt interpretieren: Die thermische ZE-Isomerisierung erfolgt bei tieferen Temperaturen am schnellsten bei G6-Layern. Bei weiterer Temperaturerhöhung verkehrt sich der Trend der Abhängigkeit jedoch systematisch. Hierbei ist zunächst die Reaktion bei G2 und dann bei G4 am schnellsten. Die Fehlerwerte für die

4.3. Thermische ZE-Isomerisierung in Polyglutamat LB-Filmen

vorgenommenen Kurvenanpassungen überdecken diesen Trend nicht, wie der Abbildung zu entnehmen ist.

Die molekulare Wiederherstellung des Ausgangszustandes hinsichtlich der Konstitutionsisomere hat gemessen an den spektralen Eigenschaften der photochromen Gruppen nicht zur Folge, dass die Chromophore auch im gleichen Zustand wie vor der Bestrahlung vorliegen. So zeigte sich schon an den unpolarisierten Spektren, dass nach der thermischen Reaktion die Aggregation der photochromen Gruppen nur in geringerem Maße wiederhergestellt wird. Zusätzlich folgt aus der Zunahme der in-plane Extinktion eine deutliche Abnahme der Neigung der Seitengruppen aus der Filmebene. Das heißt, es erfolgt keine Wiederherstellung des ursprünglichen Ordnungszustandes im LB-Multilayer. So weisen auch die polarisierten UV/vis-Spektren der LB-Multilayer nach erfolgter thermischer ZE-Isomerisierung deutliche Veränderungen im Vergleich zum Ausgangszustand auf. Die Modifizierung der Multilayer durch Photoisomerisierung und thermische ZE-Isomerisierung wird im Vergleich von Ausgangs- und Endzustand deutlich (Abb. 4.13).

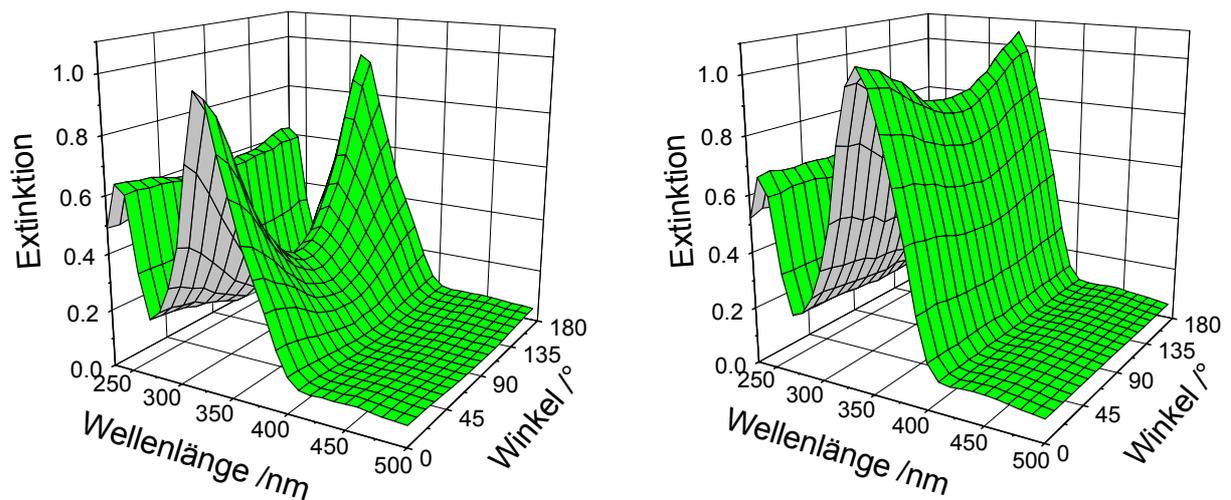


Abb. 4.13: Linear polarisierte Extinktion eines G4 Multilayer vor (links) und nach erfolgter UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung (rechts)

Ein Vergleich der Multilayer der unterschiedlichen Polyglutamate zeigt darüber hinaus eine deutliche Differenzierung des Zustandes der Multilayer nach UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung in Abhängigkeit von der Spacer-Länge. Die Unterschiede zeigen sich sowohl in der mittleren Extinktion, der Lage der Maxima der $\pi\pi^*$ -Bande als auch im resultierenden Dichroismus im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande. Zum besseren Vergleich wurden die entsprechenden Daten in den Abbildungen 4.14a und b dargestellt.

G2 Multilayer weisen vor der UV-Bestrahlung die geringste mittlere Extinktion auf, G6 Multilayer die höchste. Die mittlere Extinktion aller untersuchter Multilayer ist nach UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung deutlich höher als die der Ausgangsfilme.

Am stärksten ist diese Extinktionszunahme beim G2 Multilayer, am geringsten bei G6 ausgeprägt. Dieser Trend gilt sowohl für die absolute als auch für die relative Zunahme.

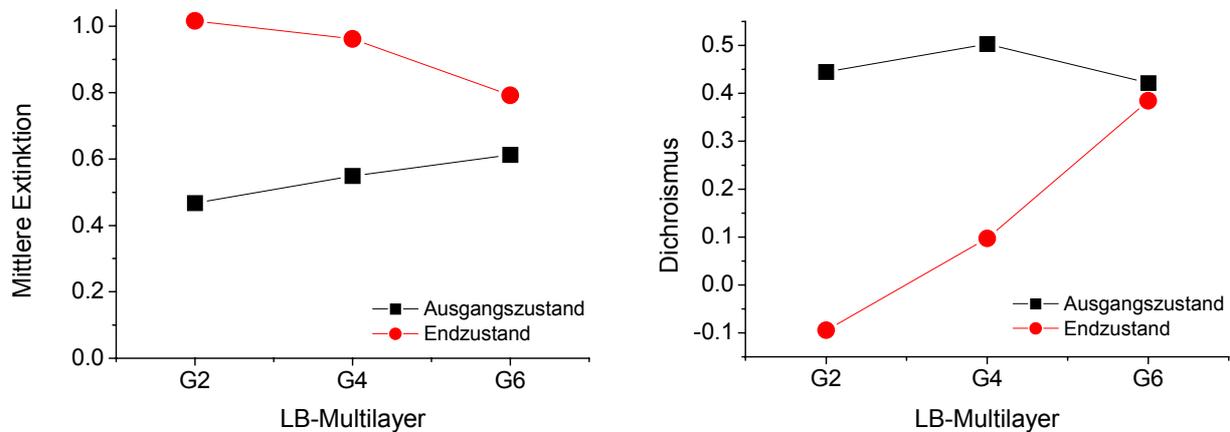


Abb. 4.14: a) Mittlere Extinktion und b) Dichroismus von Multilayer G2, G4 und G6 vor und nach UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung

Nach erfolgter thermischer ZE-Isomerisierung wird für G2-Multilayer eine neue Vorzugsorientierung der Seitengruppen senkrecht zur Tauchrichtung und damit auch senkrecht zu den Hauptketten-Helices beobachtet. Die neu eingestellte Orientierung zeigt jedoch nur eine geringe Ordnung. Auch für den G4-Multilayer wird nach der thermischen Reaktion ein deutlich geringerer Dichroismus beobachtet, der jedoch erneut parallel zur Tauchrichtung aufgebaut wird. Der Dichroismus des G6-Multilayers entsteht ebenfalls parallel zur Ausgangsorientierung. Im Gegensatz zu G4 jedoch ist der neu eingestellte Dichroismus im Ausmaß der Ausgangssituation sehr ähnlich. Somit verhalten sich G2 und G6-Multilayer sehr unterschiedlich, während die G4-Multilayer im Verhalten als Übergang zwischen beiden betrachtet werden können. Dieses Verhalten kann auf die Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen und der Hauptketten-Helix zurückgeführt werden, die insbesondere für G6 zu einer Kombination der Mesogenität von Azobenzen-Seitengruppe und der Hauptkette führt. Ein längerer Spacer bewirkt eine stärkere Entkopplung zwischen Hauptketten-Helix und Seitengruppe. So werden bei G6 in dieser Reihe auch die höchsten Werte der Phasenübergangsenthalpie gefunden, die als Maß der Stärke der flüssigkristallinen Wechselwirkungen gelten können. Die höhere Ordnungstendenz führt dazu, dass ein stärker geordneter Zustand eingestellt wird, der dem Ausgangszustand nahe kommt.

Die Unterschiede im Verhalten der Multilayer werden also durch die unterschiedliche Spacerlänge hervorgerufen, da die Länge der Seitengruppen entscheidend ist für den Platz zwischen den Hauptketten-Helices. Damit wird die Ausrichtung, die Neigung der Seitengruppen, ihre Beweglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen und mit den Hauptketten-Helices bestimmt.

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

Wie in Kap. 3 gezeigt, übt ein Ordnungszustand einen starken Einfluss auf das Verhalten der photochromen Seitengruppen aus. Es wurde gezeigt, dass eine photoinduzierte Reorientierung durch die viscoelastischen Kräfte im flüssigkristallinen Polymerglas deutlich behindert wird. Da eine Reorientierung der mesogenen Seitengruppen dem Ordnungszustand der flüssigkristallinen Domäne entgegenwirkt, wirken diese Kräfte als Rückstellkräfte.

Der Ordnungszustand in LB-Multilayer wird durch die Monolagenübertragung eingestellt. Im Gegensatz zur LC-Domäne ist dieser Zustand metastabil. In Kap. 4.2 und 4.3 wurde gezeigt, dass nach einer licht- oder thermisch induzierten Veränderung, ein anderer Ordnungszustand in den Schichten eingestellt wird. Um den Einfluss geordneter Zustände auf die photoinduzierte Reorientierung zu beurteilen, wurden daher LB-Multilayer der Polyglutamate mit linear polarisierten Licht bestrahlt.

Für die Versuche zur lichtinduzierten Reorientierung von Polyglutamate LB-Multilayern wurden gleiche Bedingungen gewählt, wie schon im Fall der LC-Gläser angewendet (488nm, 200mW/cm²). Auch hier soll die Bestrahlung mit linear polarisiertem vis-Licht bei einem Winkel von 45° der Polarisationssebene zur Vorzugsrichtung in den Multilayern eine Vorgabe der Richtung der Reorientierung ermöglichen. Bei diesen Bedingungen wurde zunächst ein G2 Multilayer 100min bestrahlt und anschließend erneut UV/vis-spektroskopisch vermessen. In Abbildung 4.15 sind die winkelabhängigen Spektren des Multilayers vor und nach der Bestrahlung abgebildet. Wie aus dem Vergleich beider Zustände deutlich wird, induzierte die linear polarisierte vis-Bestrahlung in diesem LB- Film nur eine unvollständige Reorientierung.

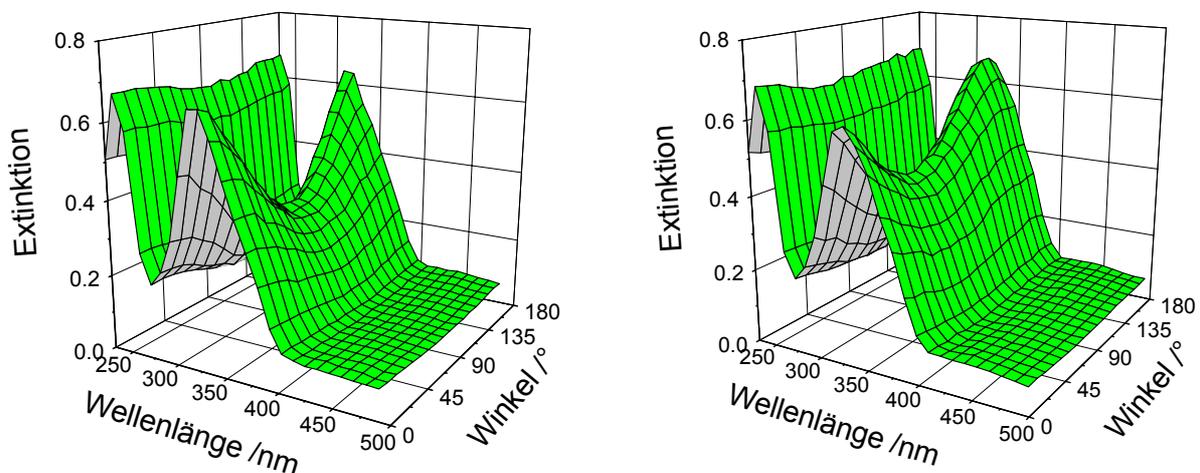


Abb. 4.15: Polarisierte UV/vis-Spektren eines G2 Multilayers vor (links) und nach der linear polarisierten Bestrahlung (rechts)

Auch bei einer Fortsetzung der Bestrahlung konnte nicht der theoretische Grenzwert der Reorientierung von 45° zur Ausgangsorientierung oder 90° zur Polarisationssebene erreicht werden. Dieses Ergebnis muss darauf zurückgeführt werden, dass PhotoSelektion und Photoisomerisierung nicht vollständig den geordneten Zustand des LB-Multilayers überwinden können. Offensichtlich sind die Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen untereinander und mit der Hauptketten-Helix stark genug, um eine vollständige Reorientierung zu unterdrücken. Im Ergebnis der Bestrahlung wurden die Azobenzene-Seitengruppen im G2-Multilayer um 25° bezüglich des Ausgangszustandes reorientiert. Die Veränderung der Vorzugsrichtung der Seitengruppen lässt sich deutlicher im Polardiagramm bei 327nm erkennen (Abb. 4.16a). Der Pfeil in der Grafik gibt die Lage der Polarisationssebene des aktinischen Lichts bezüglich der ursprünglich Vorzugsrichtung im LB-Film an.

Ein weiteres Ergebnis der Bestrahlung ist eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums der photochromen Gruppen. Vor der Bestrahlung lag das Maximum bei 321nm. Durch Bestrahlung wurde es um 5nm bathochrom auf 327nm verschoben. Auch die Form der Absorptionsbande wurde im Ergebnis der lichtinduzierten Reorientierung verändert, wobei ihre Asymmetrie leicht ab- und die Extinktion leicht zunahm (Abb. 4.16b).

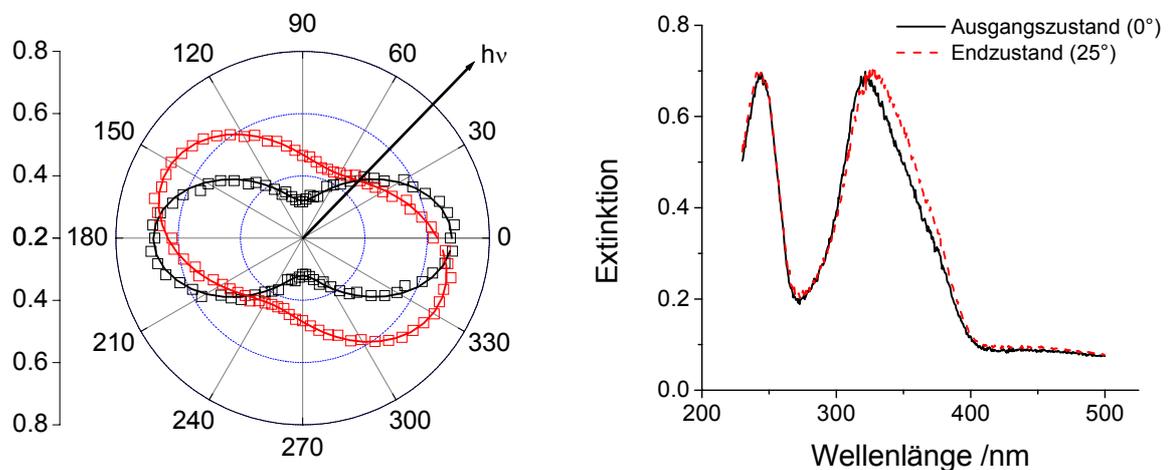


Abb. 4.16: (a) Polardiagramm der winkelabhängigen Extinktion eines G2 Multilayers am Absorptionsmaximum vor (322nm) und nach (327nm) der linear der polarisierten Bestrahlung
(b) Vergleich der polarisierten UV/vis-Spektren in Vorzugsrichtung

Beide Ergebnisse führen zur Schlussfolgerung, dass die induzierten Prozesse den Anteil an aggregierten Seitengruppen verringern. Die Veränderungen in Bandenstruktur und Extinktion sind allerdings weit weniger stark ausgeprägt als nach unpolarisierter UV-Bestrahlung und thermischer ZE-Isomerisierung eines G2 LB-Multilayer.

Um den Einfluss der Spacerlänge auf die Effizienz oder das Ausmaß der lichtinduzierten Reorientierung zu prüfen, wurden LB-Multilayer der Polyglutamate G4 und G6 ebenfalls

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

unter gleichen Bedingungen linear polarisiert bestrahlt. Der Vergleich der Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente zeigt eine deutliche Abhängigkeit des Ausmaßes der lichtinduzierten Reorientierung von der Spacerlänge. Diese Tendenz lässt sich deutlich in Tabelle 4.6 ablesen. Mit zunehmendem Abstand zwischen Hauptketten-Helix und photochromer Seitengruppe nimmt der Winkel der Reorientierung ab. Bei Multilayern des Polymers mit dem längsten Spacer (G6) kann so nur noch eine Reorientierung um 7° beobachtet werden. Die photochromen Seitengruppen bei Multilayern von G2 werden am stärksten reorientiert. Da auch in diesem Fall nicht 45° zur Ausgangsorientierung und damit 90° zum E-Vektor erreicht werden, muss der Ausgangszustand der LB-Multilayer die vollständige Einstellung der typischen, lichtinduzierten Orientierung verhindern. Durch die lichtinduzierte Reorientierung wird auch der Dichroismus in den LB-Multilayern beeinflusst. Generell wird er durch die Bestrahlung verringert. Der Dichroismus ist im Endzustand um so geringer je größer der Reorientierungswinkel ist. Aus beiden Tendenzen kann gefolgert werden, dass durch einen längeren Spacer ein stabilerer, geordneter Zustand im LB-Multilayer eingestellt wird, der einer Modifizierung der Orientierung der Seitengruppen durch Photoreorientierung entgegenwirkt. Diese Abstufung im Reorientierungswinkel entspricht dem thermotropen Phasenverhalten der unterschiedlichen Polymere. Mit zunehmender Phasenumwandlungsenthalpie verringert sich der induzierte Reorientierungswinkel.

Polymer	D_A	D_E	$\Delta\Psi$
G2	0,35	0,25	25°
G4	0,35	0,34	10°
G6	0,40	0,36	7°

Tab. 4.6: Spektroskopischer Ordnungsgrad und Orientierung vor und nach der polarisierten Bestrahlung ($\Delta\Psi$ Winkel zwischen Vorzugsrichtung davor und danach)

Die Ergebnisse der linear polarisierten Bestrahlungen der untersuchten LB-Multilayer der verschiedenen Polyglutamate zeigen, dass bei den verwendeten Bestrahlungsbedingungen die ursprüngliche Ordnung nicht vollständig überwunden werden kann. Das heißt, die Wechselwirkungen im LB- Film sind stärker als der Einfluss der polarisierten Bestrahlung. Diese Wechselwirkungen können jedoch durch eine starke Anreicherung von Z-Isomeren suspendiert oder zumindest gestört werden, wie bereits im Kap. 3 für orientierte LC-Gläser gezeigt wurde. Dieser Z-Isomeren reiche Zustand wurde in Kap. 4.2 als isotrop bezüglich des Dichroismus der Azobenzen-Seitengruppen beschrieben. Aus diesem, teilweise entkoppelten Zustand sollte eine photoinduzierte Reorientierung mit höherer Effizienz erfolgen können.

Im folgendem wurde diese Kombination von unpolarisierter UV- und linear polarisierter vis-Bestrahlung detaillierter untersucht, um die Wechselwirkungen zwischen der Veränderung des Isomerenverhältnisses und der Photoreorientierung zu beobachten. Um einen an Z-Isomeren reichen Zustand zu erreichen, wurde ein G4 LB-Multilayer bei 365nm bestrahlt (20min, ca. $1\text{mW}/\text{cm}^2$). In Abbildung 4.17a wird die winkelabhängige Extinktion bei 340nm für die verschiedenen Bestrahlungsschritte dargestellt. Wie dort ersichtlich wird durch die Bestrahlung bei 365nm der Dichroismus des LB-Layers vollkommen abgebaut, da die photochromen Seitengruppen fast vollständig in der Z-Konfiguration vorliegen.

Die linear polarisierte Bestrahlung bei 488nm bewirkt zunächst eine sehr schnelle Konversion der Z-Isomere zurück in die E-Form. Dabei orientieren sich die photochromen Seitengruppen zunächst mit geringem Dichroismus in der Vorzugsorientierung des Ausgangsfilmes. Die Orientierung der Seitengruppen wird jedoch schon nach 2 Sekunden Bestrahlung merklich durch eine Photoreorientierung beeinflusst.

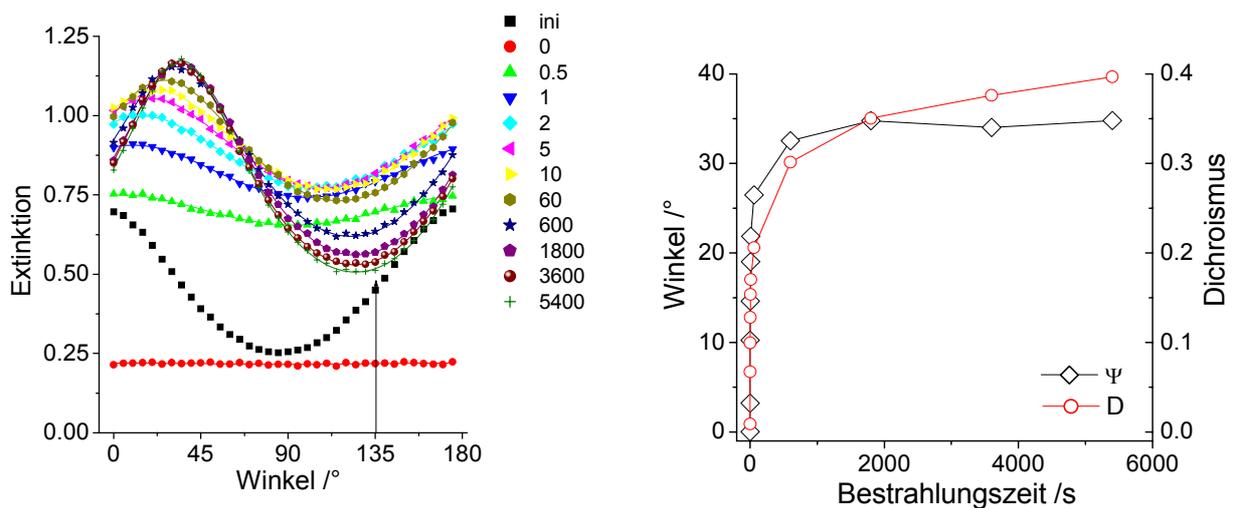


Abb. 4.17: (a) Winkelabhängige Extinktion eines LB-Multilayer (G4) bei 340 nm im Ausgangszustand, nach UV-Bestrahlung und (b) zeitlicher Verlauf der polarisierten vis-Bestrahlung, Reorientierungswinkel und Dichroismus in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Bei fortgesetzter linear polarisierten Bestrahlung im photostationären Zustand orientieren sich die Seitengruppen mit zunehmendem Winkel zur Polarisationssebene des aktinischen Lichts. Dieser Prozess ist in Abbildung 4.17a deutlich zu erkennen. Im gleichen Maß steigt auch der Dichroismus der Azobenzene-Seitengruppen deutlich an. Die Zunahme des Reorientierungswinkels $\Delta\Psi$ und die des Dichroismus' sind in der Abbildung 4.17b in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt, um die Kinetik der Reorientierung zu demonstrieren.

Der zu erwartende Reorientierungswinkel von 90° zur Polarisationssebene und damit bei 45° zur Ausgangsorientierung (45° in der Darstellung) wird jedoch nicht erreicht. Nach ca. 10min Bestrahlung ändert sich der Reorientierungswinkel nur noch unwesentlich und stellt sich bei

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

ca. 35° ein (80° zur Polarisationssebene). Dieser Winkel kann als Grenzwinkel der Reorientierung für dieses Experiment betrachtet werden, da sich zum einen die Orientierung nicht mehr wesentlich ändert, zum anderen aber der Dichroismus weiter steigt. Der induzierte Dichroismus steigt jedoch mit fallendem Anstieg anhaltend. Eine Ursache hierfür kann in der Abnahme der Konzentration der Seitengruppen in der Probenebene gesucht werden, wie für die Entwicklung der mittleren Extinktion in der Ebene bei vielen Bestrahlungsexperimenten beobachtet wurde.

In der Abbildung 4.18 werden Ausgangs- und Endzustand für die linear polarisierten vis-Bestrahlungen mit und ohne vorgelagerter UV-Bestrahlung zweier G4-Multilayer gegenübergestellt.

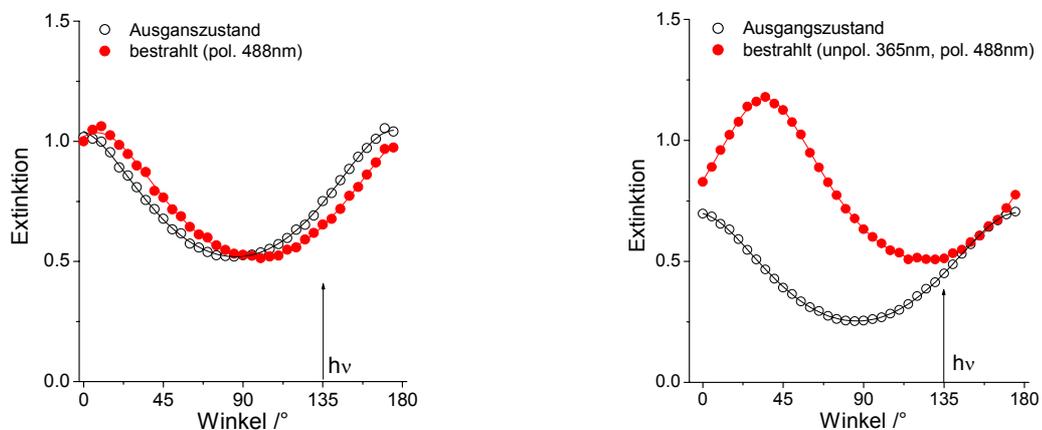


Abb. 4.18: Photoreorientierung in einem LB- Film (G4), linear polarisierte vis-Bestrahlung im Ausgangszustand (a) und nach vorheriger unpolarisierten UV- Bestrahlung (b)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Photoreorientierung aus dem „Z-Zustand“ wesentlich effizienter erfolgt, als für LB-Multilayer im Ausgangszustand. Das stärkere Ausmaß der Reorientierung kann nur durch die Störung der Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen erklärt werden. Im Vergleich der Polymere zeigt sich bei der Photoreorientierung eine ähnliche Differenzierung des Verhaltens wie bei der Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht oder dem Tempern. Werden die unbehandelten LB-Filme der unterschiedlichen Polymere mit polarisiertem Licht der Wellenlänge 488nm bestrahlt, so erfolgt eine lichtinduzierte Reorientierung mit unterschiedlicher Effizienz in Abhängigkeit von der Spacerlänge. Diese Differenzierung in der Effizienz bleibt auch erhalten, wenn die Wechselwirkungen im LB-Filme durch eine vorgelagerte unpolarisierte UV-Bestrahlung (365nm) gestört werden. Das Ausmaß der Reorientierung wird insgesamt verstärkt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in der Tabelle 4.7 zusammengefasst und in Abbildung 4.19 dargestellt. Wie bei den vorangegangenen Versuchen gezeigt, resultiert die linear polarisierte Bestrahlung der LB-Multilayer in unterschiedlichem Ausmaß in der Reorientierung der photochromen Seitengruppen.

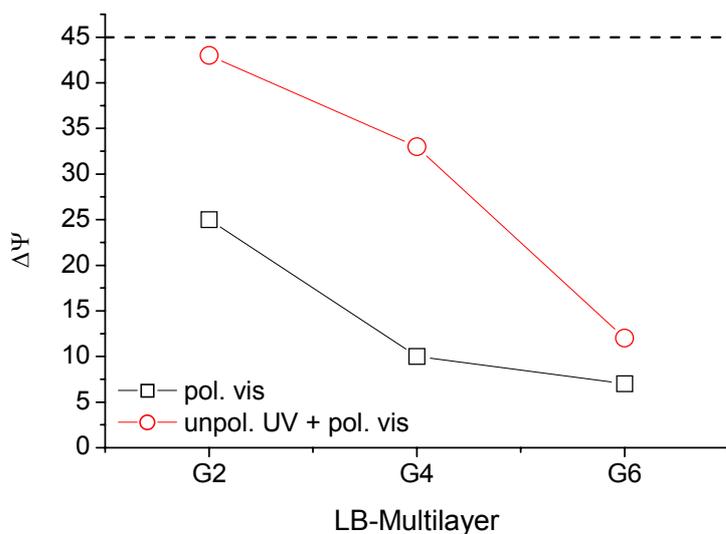


Abb. 4.19:
Reorientierungswinkel nach der pol.
Bestrahlung mit und ohne vorherigen
UV-Schritt ($\Delta\Psi$ Winkel zwischen
Vorzugsrichtung davor und danach)

Tab. 4.7:
Dichroismus und Orientierung vor und
nach der polarisierten Bestrahlung
($\Delta\Psi$ Winkel zwischen Vorzugsrichtung
davor und danach)

	pol. vis-Bestrahlung			unpol. UV- und pol. vis- Bestrahlung		
Polymer	D_A	D_E	$\Delta\Psi$	D_A	D_E	$\Delta\Psi$
G2	0,35	0,25	25°	0,34	0,22	43°
G4	0,35	0,34	10°	0,42	0,37	33°
G6	0,40	0,36	7°	0,40	0,35	12°

In den Kapiteln 2. und 3. wurde beobachtet, dass auch nicht-photochrome, mesogene Einheiten durch die Bestrahlung kooperativ orientiert oder reorientiert werden. Da auch die Polyglutamat-Hauptketten-Helices als mesogene Einheiten wirken können, soll der Einfluss der linear polarisierten Bestrahlung auf ihre Orientierung untersucht werden. Wie unter 4.1 dargestellt, bietet die polarisierte FTIR-Spektroskopie die Möglichkeit, die Orientierung der Polyglutamat-Helix zu beurteilen. Ein LB-Multilayer, der durch linear polarisierte Bestrahlung reorientiert wurde, wurde zu diesem Zweck vor und nach der Bestrahlung FTIR-spektroskopisch untersucht.

Die N-H-Valenzschwingung sowie die Amid- I und II Schwingung wurden zur Bestimmung der Orientierung der Helix herangezogen. Zusätzlich dazu geben die Ringschwingungen und die Alky-Aryl-Etherschwingung Informationen über die Orientierung der Azobenzene-Seitengruppen. In Abbildung 4.20 wird das spektroskopische Ergebnis gezeigt.

Wie schon die polarisierte UV/vis-Spektroskopie zeigte, sind die Seitengruppen um ca. 45° reorientiert. Alle Schwingungen, die die Orientierung der Seitengruppen charakterisieren, weisen eine Richtung des Dichroismus auf, die dem UV/vis-spektroskopisch ermittelten entspricht. Die Vorzugsrichtungen von Schwingungen, die die Orientierung der Hauptketten-Helices charakterisieren, weisen hingegen keine signifikanten Veränderungen auf.

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

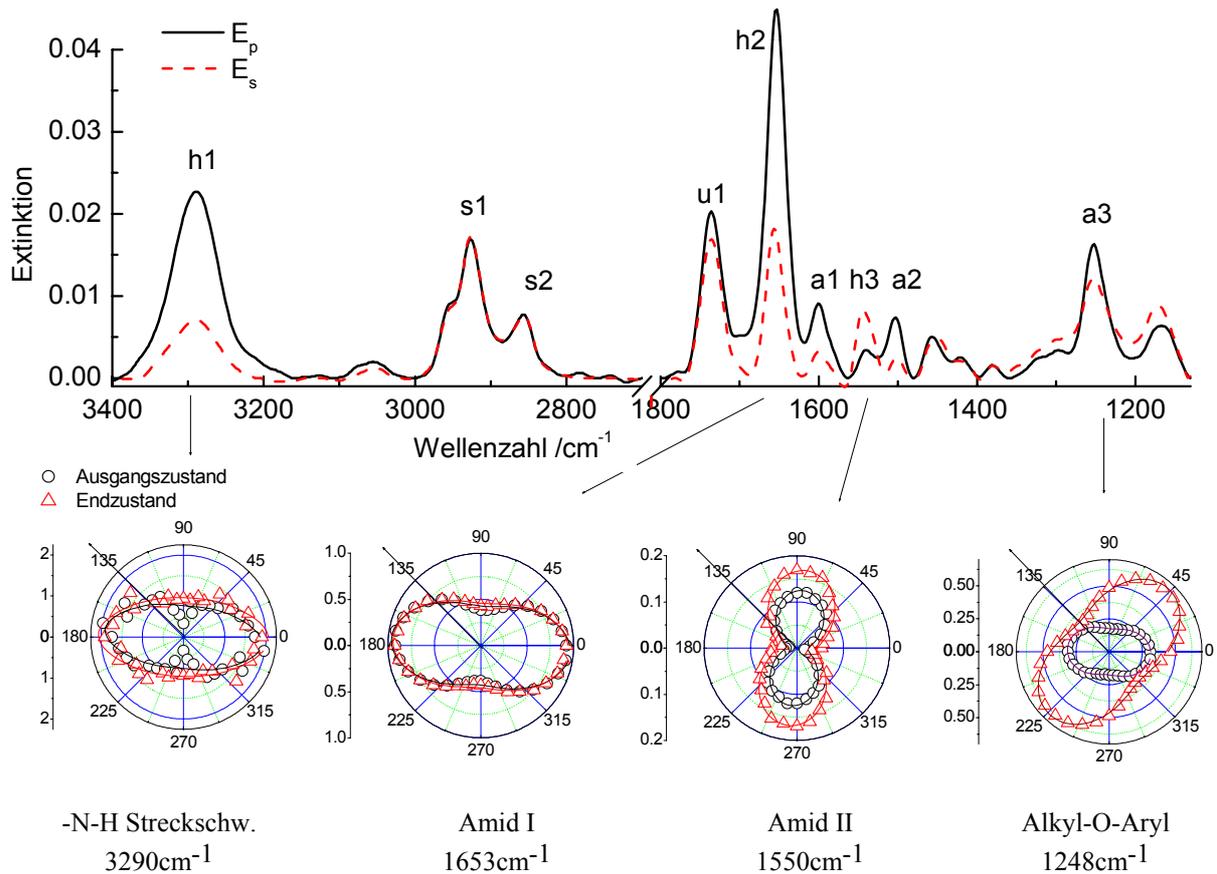


Abb. 4.20: Polarisierte FTIR-Spektren eines G2 LB-Multilayer vor der Bestrahlung (oben) und Polardiagramme ausgewählter Schwingungen vor und nach der Bestrahlung (unten), die Pfeile geben die Polarisationsebene des aktinischen Lichts wieder

	ν (cm ⁻¹)	Schwingung	D_A	D_E	Ψ_A	Ψ_E
h1	3290	-N-H Streckschw.	0,43	0,3	-5	-2
h2	1653	Amid I	0,35	0,35	-5	-4
h3	1550	Amid II	0,68	0,6	84	83
a1	1600	Ringvibration	0,29	0,45	-10	34
a2	1500	Ringvibration	0,41	0,36	-8	45
a3	1248	Aryl-Alkyl-Ether	0,29	0,35	-5	47
s1	2928	-CH ₂ sym.	~0	0,07	-	129
s2	2860	-CH ₂ asym.	~0	0,04	-	158
u1	1731	Carbonyl (Ester)	0,02	0,05	-3	40

Tab. 4.8: Dichroismus und Orientierung vor und nach der polarisierten Bestrahlung

Die Ergebnisse der polarisierten FTIR-Untersuchungen zeigen somit, dass die Ausrichtung der Hauptketten-Helices nicht signifikant durch die Reorientierung der Seitengruppen beeinflusst wird (Tab. 4.8). Die Orientierung der Helices im Ausgangszustand, die durch die Filmübertragung erzeugt wird, bleibt trotz Reorientierung der Seitengruppen erhalten. Dieses

Untersuchungsergebnis bedeutet jedoch zugleich, dass die Orientierung der Hauptketten-Helices einen Einfluss auf die Reorientierung der Seitengruppen ausüben könnte, da letztere mit einer starren, anisotropen Matrix wechselwirken.

Durch Experimente mit mehrfacher lichtinduzierten Reorientierung kann dieser Einfluss beurteilt werden, da die Seitengruppen einen jeweils unterschiedlichen Winkel zur Ausrichtung der Hauptketten-Helices einnehmen müssten. Hierzu wurde die Bestrahlung wiederholt, nachdem ein Sättigungswert erreicht wurde. Die Polarisationssebene des aktinischen Lichts (200mW/cm^2 , 488nm) wurde hierbei nach der UV/vis-spektroskopischen Untersuchung jeweils um 45° gedreht und erneut vermessen. Die Mehrfachbestrahlung wurde an zwei Filmen von G4 durchgeführt. Bei der ersten Mehrfachbestrahlung wurde eine unpolarisierte UV-Bestrahlung der ersten polarisierten Bestrahlung bei 488nm vorgelagert. Beim zweiten Experiment hingegen erfolgte eine UV-Bestrahlung vor jeder linear polarisierten Bestrahlung. Abbildung 4.21 dient zur Veranschaulichung der Versuchsgometrie. Die nummerierten Pfeile geben die Orientierung der Polarisationssebene des jeweiligen Bestrahlungsschrittes in Bezug zur Ausgangsorientierung der Hauptketten-Helices an (Vorzugsrichtung des Ausgangszustandes bei 0°).

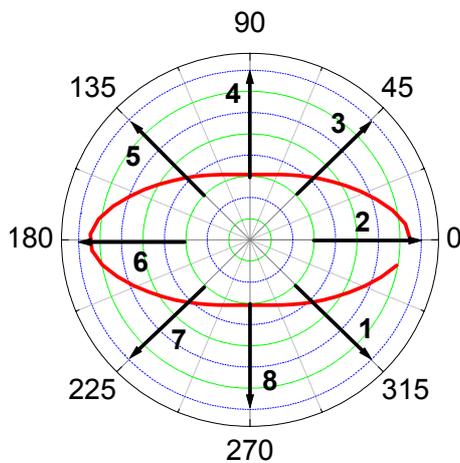


Abb. 4.21:
Abfolge der Winkel der Polarisationssebene
der wiederholten Bestrahlungen in Bezug auf
die Ausgangsorientierung

Die Ergebnisse der Bestrahlungen sind in den Grafiken 4.22a und b als winkelabhängige Extinktion für das Maximum der $\pi\pi^*$ -Bande für alle Bestrahlungszyklen in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Polarisationssebene dargestellt.

Während der erste Bestrahlungszyklus die gleichen Ergebnisse liefert und damit die Vergleichbarkeit beider Filme demonstriert, verhalten sich die LB-Filme bei den weiteren Bestrahlungen unterschiedlich. Im Experiment ohne wiederholte UV- Bestrahlung nimmt die mittlere Extinktion kontinuierlich bei Fortsetzung der Bestrahlungszyklen ab und tendiert zum Niveau des Ausgangszustandes. Die Entwicklung des Ordnungsgrades lässt hingegen keine systematische Veränderung erkennen (siehe Abb. 4.23a und b).

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

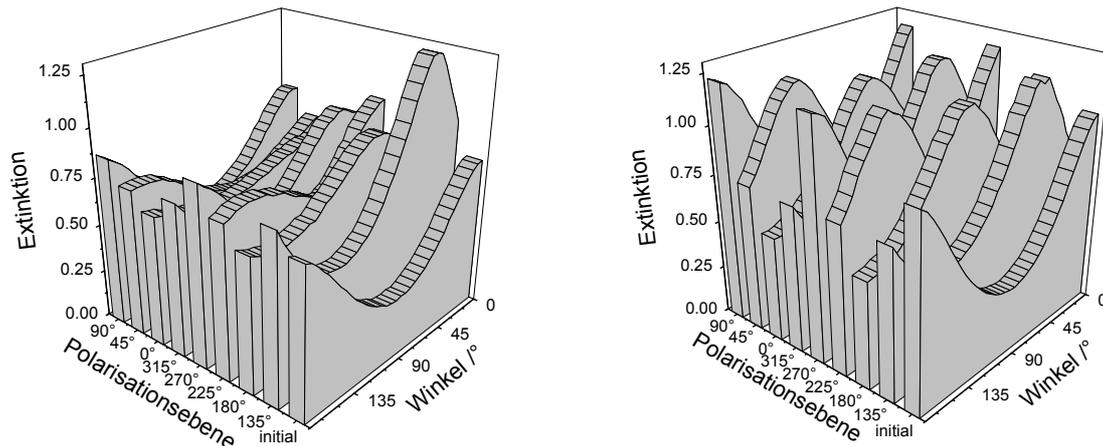


Abb. 4.22: Winkelabhängige Extinktion bei 340nm der Mehrfachbestrahlung mit polarisiertem Licht
 a) unpolarisierte UV-Bestrahlung vor der ersten polarisierten vis-Bestrahlung und
 b) unpolarisierte UV Bestrahlung vor jeder polarisierten vis-Bestrahlung

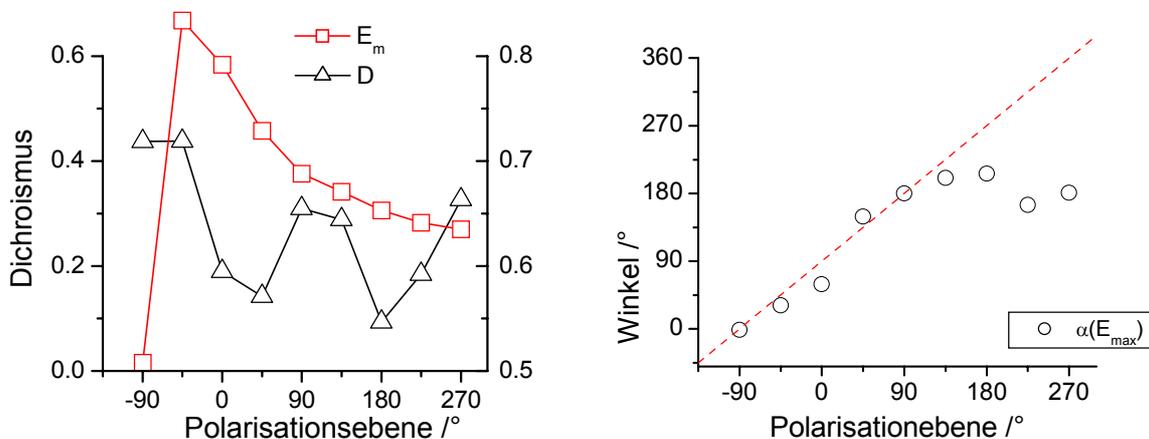


Abb. 4.23: Entwicklung des Dichroismus' und der mittleren Extinktion bei 340nm (links) und der Vorzugsrichtung (rechts) bei Mehrfachbestrahlung mit variiertem Polarisationsebene (unpolarisierte UV-Bestrahlung nur vor der ersten polarisierten vis-Bestrahlung)

Auch die Variation der Vorzugsorientierung folgt zunehmend weniger dem erwarteten Verlauf und läuft auf einen Sättigungswert zu. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Effizienz der Photoreorientierung mit zunehmender Anzahl der Bestrahlungszyklen abnimmt und das System inhibiert wird. Der Grund für ein solches Verhalten sollte in einer Reaggregation und einer zunehmenden Orientierung der photochromen Gruppen aus der Filmebene liegen, die schon bei der zweiten polarisierten Bestrahlung einsetzen. Die Ergebnisse des zweiten Experiments hingegen zeigen, dass durch die wiederholte UV-Bestrahlung die Effizienz der Photoreorientierung für alle Bestrahlungszyklen sehr ähnlich ist. Die photochromen Gruppen werden durch die unpolarisierte UV- Bestrahlung erneut entkoppelt und können somit deutlich leichter reorientiert werden. Dies zeigt sich in der Symmetrie der Graphen des Dichroismus und der mittleren Extinktion. Dichroismus und mittlere Extinktion zeigen hier eine deutliche Abhängigkeit von der Lage der photochromen Gruppen zu der Ausrichtung der Hauptketten-Helices (in den Darstellungen Ausrichtung der

Helices 90°). So ist die mittlere Extinktion stets am höchsten, wenn die Seitengruppen senkrecht zu den Helices liegen. Wenn eine Lage parallel dazu eingenommen wird, ist sie am niedrigsten. Deutlicher zeigt sich eine solche Abhängigkeit im Fall des Dichroismus, er ist am höchsten parallel und am niedrigsten senkrecht zu den Helices (Abb.24a und b).

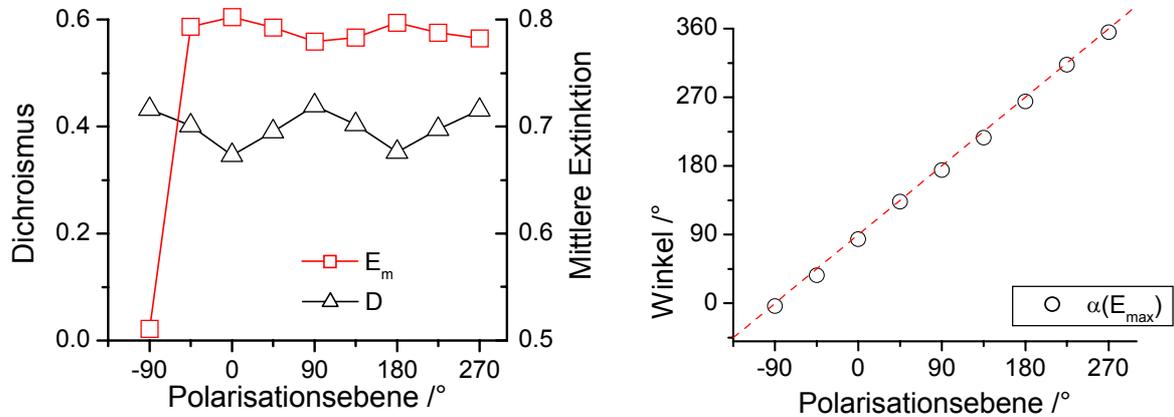


Abb. 4.24: Entwicklung des Dichroismus' und der mittleren Extinktion bei 340nm (links) und der Vorzugsrichtung (rechts) bei Mehrfachbestrahlung mit variiertem Polarisationsebene (unpolarisierte UV-Bestrahlung vor jeder polarisierten vis-Bestrahlung)

Dieses Ergebnis zeigt, dass es für die photochromen Gruppen günstiger ist, sich parallel zu den Helices zu orientieren. Die aus der anisotropen Wechselwirkung zu den Helices resultierenden Rückstellkräfte sind jedoch im Fall der wiederholten photochemischen Entkopplung (UV-Bestrahlung vor jeder Reorientierung) nicht stark genug, um die Photoreorientierung zu verhindern. Bestätigt wird diese Aussage auch dadurch, dass ein Tempern der bestrahlten LB-Filme zurück zu einer Orientierung der Azobenzenseitengruppen parallel zu den Helices führt.

An einem LB-Multilayer mit 240 Schichten des Polyglutamates G2 wurden zusätzliche Bestrahlungsexperimente zur lichtinduzierten Reorientierung durchgeführt. Ziel der Versuche war es, Messungen zum Gangunterschied durchzuführen. In der Abbildung 4.25 werden die Gangunterschiede im Ausgangszustand mit denen nach UV-Bestrahlung, thermischer EZ-Isomerisierung und nach linear polarisierter Bestrahlung verglichen. Die Resultate stimmen mit dem beobachteten Verhalten der LB-Multilayer mit 80 Schichten gut überein.

Aufgrund der höheren Schichtzahl kann die Doppelbrechung des LB-Filmes im Polarisationsmikroskop gut beobachtet werden. Bild 8 zeigt ein Polarisationsmuster, das durch linear polarisierte Bestrahlung bei 488nm nach UV-Bestrahlung eingeschrieben wurde. Das Polarisationsmuster wurde mit einem Hanle-Depolarisator erzeugt. Die polarisationsmikroskopische Aufnahme verdeutlicht die hohe Sensitivität der Photoreorientierung im LB-Multilayer gegenüber dem Polarisationszustand des aktinischen Lichts.

4.4. Reorientierung durch polarisierte Bestrahlung

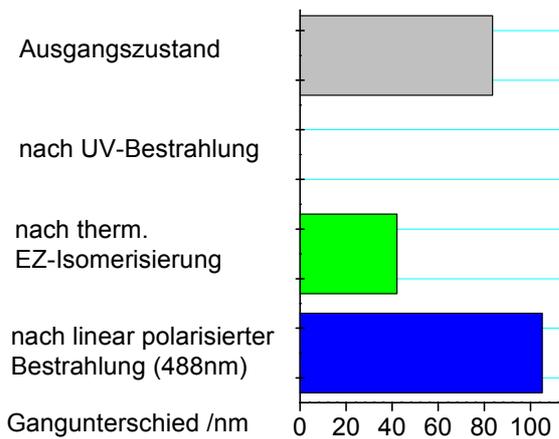


Abb. 4.25: Gangunterschied in einem 240 Schichten G2 LB-Film in verschiedenen Zuständen



Bild 8: Polarisationsmuster in einem LB-Multilayer (G2, 240 Schichten, ca. 2µm, x50)

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Die linear polarisierte Bestrahlung von orientierten LC-Filmen im Glaszustand resultiert in einer Reorientierung der photochromen Seitengruppen. Hierbei wurde jedoch eine starke Abhängigkeit des Ausmaßes der Reorientierung von der Leistungsdichte und dem Anteil an photochromen Gruppen einerseits und von der Stärke der LC-Phase andererseits beobachtet.

Weiterhin konnte für LC-Gläser gezeigt werden, dass durch die photoinduzierte Reorientierung die nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen in nahezu gleichem Ausmaß reorientiert werden, wie die Azobenzene-Seitengruppen. Untersuchungen an Glutamat-Copolymeren sollen zeigen, ob auch in LB-Multilayer eine ähnliche Kooperativität der Reorientierung beobachtet werden kann.

In Abbildung 4.26 ist die Sekundärstruktur derartiger Glutamat-Copolymere schematisch dargestellt. Wie bei den Homopolymeren bildet die Polymerhauptkette eine α -Helix, die borstenartig von den über Alkyl-Spacer mit ihr verbundenen mesogenen Seitengruppen umgeben ist. Im Gegensatz zu den Homopolymeren sind diese Seitengruppen Azobenzene- und nicht-photochrome, mesogene Seitengruppen. Letztere „verdünnen“ die Azobenzene-Seitengruppen in der die Helix umgebenden Hülle von Seitengruppen.

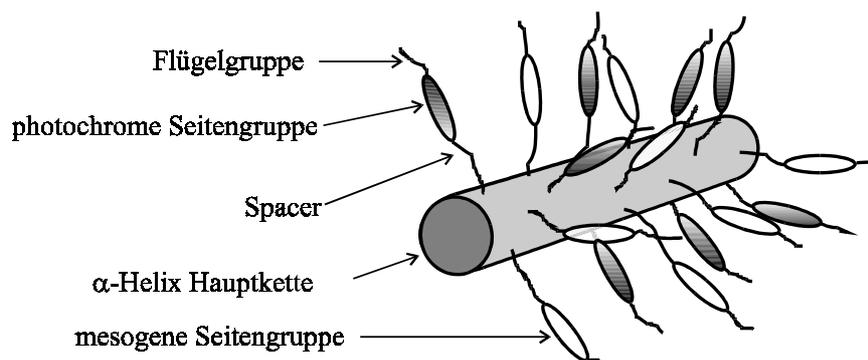
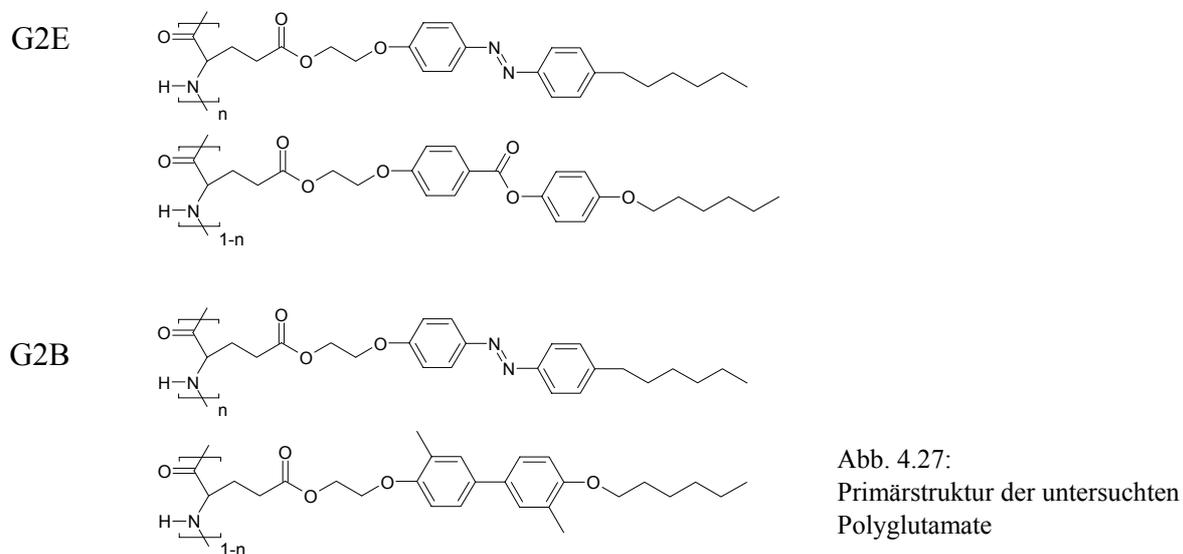


Abb. 4.26: Schematische Darstellung der „Hairy Rod“ Copolymere

In Abbildung 4.27 wird die Primärstruktur der untersuchten Copolyglutamate gezeigt. Diese Copolymere wurden vom Polyglutamat G2 abgeleitet. Die Motivation für die Auswahl dieses Homopolymers liegt in seiner schon gezeigten guten Reorientierbarkeit.



Als mesogene Seitengruppen wurden entweder Phenylbenzoate- oder Biphenyl-Einheiten gewählt, die ebenfalls über Ethylen-Spacer mit der Hauptkette verknüpft wurden. Die Biphenyl-Einheiten wurden zusätzlich mit ortho-Methyl-Gruppen versehen, um eine in anderen beobachtete Aggregation der Biphenyle zu unterdrücken, die die Formierung von Monolagen auf der Wasseroberfläche bei der LB-Präparation zu stark behinderte [116].

In Tabelle 4.9 wurden die molaren Massen, sowie das Phasenverhalten beschreibende Angaben zusammengestellt. In [116] wird der ersten Umwandlungstemperatur das Aufschmelzen der kristallisierten Seitengruppen zugeschrieben, die darüber eine flüssigkristalline Phase um die Hauptketten-Helices bilden.

	n	Mw (g/mol)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΣΔH (kJ/mol)
G2E	0,15	30.000	58	191	2.11
	0,42	16.000	58	185	1.83
G2B	0,20	52.000	47	135	0.16
	0,43	52.000	49	145	0.83
	0,73	52.000	49	165	2.21
G2	1,00	35.000	33	178	2.67

Tab. 4.9: Molmasse und Phasenverhalten der untersuchten Copolyglutamate (erste Heizkurve, 10K/min)

In dem Temperaturbereich zwischen erster und zweiter Umwandlungstemperatur ist eine Schichtstruktur vorhanden. Diese geht bei der zweiten Umwandlungstemperatur zusammen mit anisotroper Verteilung der Seitengruppen verloren. Der erste Übergang kann wie beim

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Homopolymer G2 nur in der ersten Heizkurve beobachtet werden. Dieser Übergang wird als Glasstufe interpretiert, die mit einem enthalpischen Effekt verbunden ist. In den Grafiken 4.28a und 4.28b sind Übergangsenthalpien und der Klärtemperaturen in Abhängigkeit vom Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen dargestellt, um die Interpretation des Phasenverhaltens der Copolymere zu erleichtern.

Der Vergleich der Übergangstemperaturen beider Gruppen von Copolymeren zeigt, dass das Phasenverhalten der Copolymere sich dem des Homopolymers mit zunehmenden Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen annähert. In der Gruppe der Dimethylbiphenyl-Copolymere fällt sowohl die Klärtemperatur als auch die Phasenumwandlungsenthalpie mit abnehmendem Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen. Für ein Dimethylbiphenyl-Homopolymer kann aus den Werten der Copolymere folgernd kaum noch LC-Verhalten erwartet werden. Aus dieser Tendenz muss geschlossen werden, dass die LC-Eigenschaften dieser Seitengruppe weniger stark ausgeprägt sind und sie die Ausbildung von flüssigkristallinen Eigenschaften der Hauptketten-Helices eher behindern als fördern. Im Fall der Benzoesäurephenylester hingegen steigen Klärtemperatur und Phasenumwandlungsenthalpie mit abnehmendem Gehalt der Azobenzen-Seitengruppen.

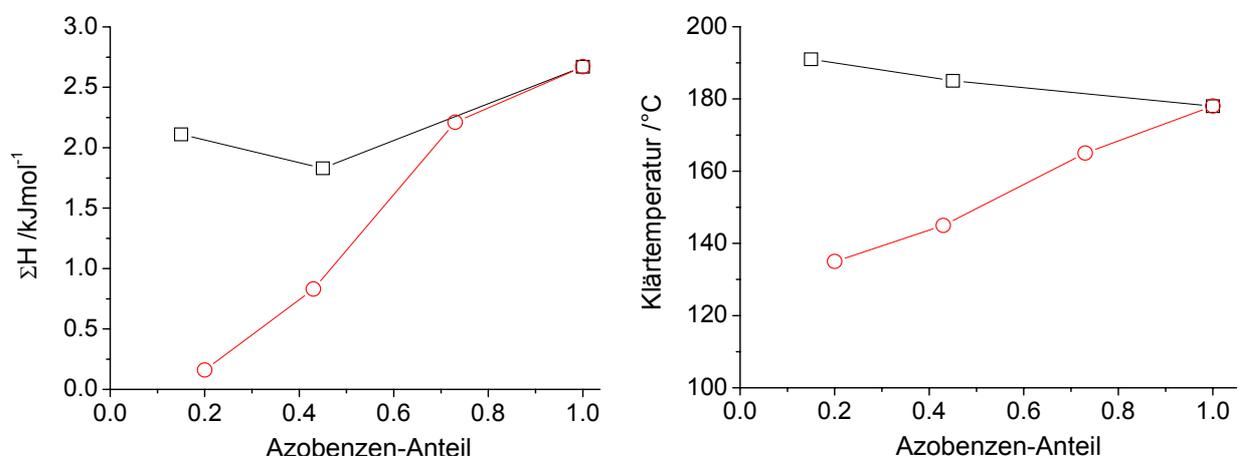


Abb. 4.28: Phasenumwandlungsenthalpien (a) und – temperaturen der „Hairy Rod“ Copolymere (b)

Dieser Typ von Seitengruppe besitzt offensichtlich stärkere mesogene Eigenschaften als die Dimethylbiphenyle. Das Minimum der Übergangsenthalpie beim Copolymer G2E42 könnte auf eine eingeschränkte Kompatibilität mit den Azobenzen-Seitengruppen hinweisen, da es eine geringere Enthalpie aufweist als das Azohomopolymer oder das Copolymer mit geringerem Azobenzen-Anteil. Der Verlauf der Klärtemperaturen bestätigt einen solchen Befund jedoch nicht.

In den Abbildungen 4.29a und b sind die UV/vis-Spektren der Copolymere in Lösung dargestellt. Die Spektren der Copolymere entsprechen nahezu den Spektren, die man durch Superposition aus den Spektren der jeweiligen Anteile der Homopolymere berechnen kann.

Die Spektren der Copolymere weisen gegenüber den Azobenzenen-Homopolymeren eine zusätzliche Bande im kurzwelligen Bereich auf. Diese zusätzliche Bande wird hauptsächlich von den $\pi\pi^*$ -Übergängen in den mesogenen, nicht-photochromen Seitengruppen verursacht. Der Vergleich der Spektren der Homopolymere der nicht-photochromen Monomere zeigt, dass sich die Lage der Absorptionsbanden bei geringem Azoanteil nahezu nicht ändert.

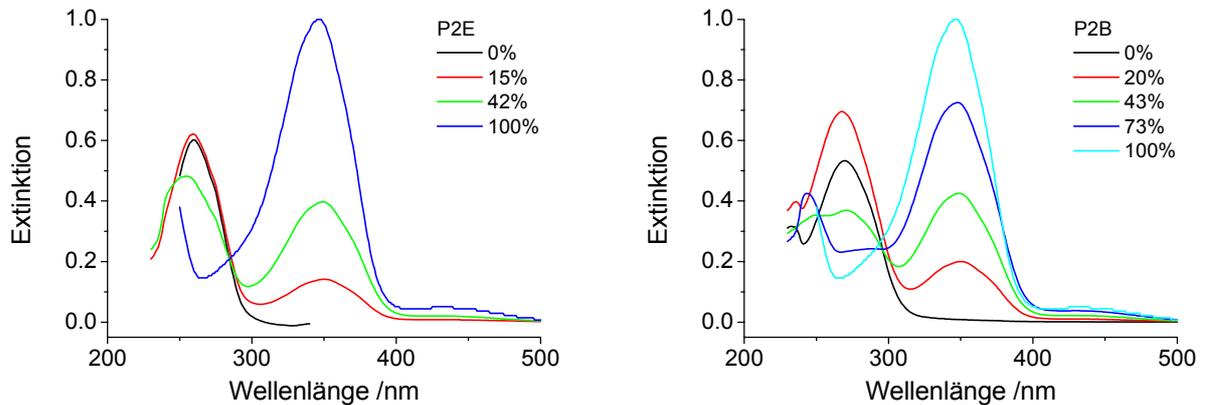


Abb. 4.29: UV/vis-Spektren der Benzoesäurephenylester- und Dimethylbiphenyl- Copolymere in CHCl_3 -Lösung (normiert auf 1,64 mg Polymer in 100ml)

Der Anteil der Benzen-Übergänge des Azobenzens mit dem Maximum bei 247nm macht bei den Copolymeren mit niedrigem Azobenzenteil nur den geringeren Teil der Extinktion im Bereich des Absorptionsmaximums der jeweiligen nicht-photochromen Seitengruppe aus. Daher können diese Absorptionsbanden benutzt werden, um die nicht-photochromen Seitengruppen zu charakterisieren. Bei Copolymeren mit höherem Anteil hingegen ist der von den Azobenzene-Seitengruppen verursachte Anteil der Extinktion zu groß, um ohne Korrektur direkt für die Interpretation verwendet zu werden.

In der Lage des Absorptionsmaximums der $\pi\pi^*$ -Bande der Azobenzene-Seitengruppen gibt es nur geringe Unterschiede, die durch die Bandenüberlagerung erklärt werden können. Darüber hinaus zeigen sich keine wesentlichen Abweichungen in verdünnter Lösung von den Spektren der Monomere in Lösung, wie schon im Fall der Azobenzene-Homopolymere beobachtet. Somit verhalten sich die Copolymere wie typische ataktische Copolymere.

Von den Copolymeren beider Gruppen wurden in Analogie zu den Azobenzene-Homopolymeren Multilayer in der Arbeitsgruppe Menzel durch Herrn Rüter mittels LB-Technik präpariert. Die UV/vis-Spektren für die LB-Multilayer in Abbildung 4.30a und b zeigen, dass die charakteristische Bandenverteilung auch nach der Übertragung von Monolayern auf ein Substrat erhalten bleibt. Im Unterschied zur Lösung weist die Lage des $\pi\pi^*$ -Absorptionsmaximums der Azobenzene-Seitengruppe eine deutliche Abhängigkeit vom Anteil dieser Gruppe im Copolymer auf. Wie schon für das thermische Verhalten der

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Copolymere beobachtet, nehmen die Ähnlichkeiten zum Homopolymer mit steigendem Azobenzenanteil zu. Das Absorptionsmaximum liegt bei G2-Multilayern verursacht durch die starke H-Aggregation bei 325nm. Mit sinkendem Azobenzenanteil wird das Maximum stark zu größeren Wellenlängen verschoben.

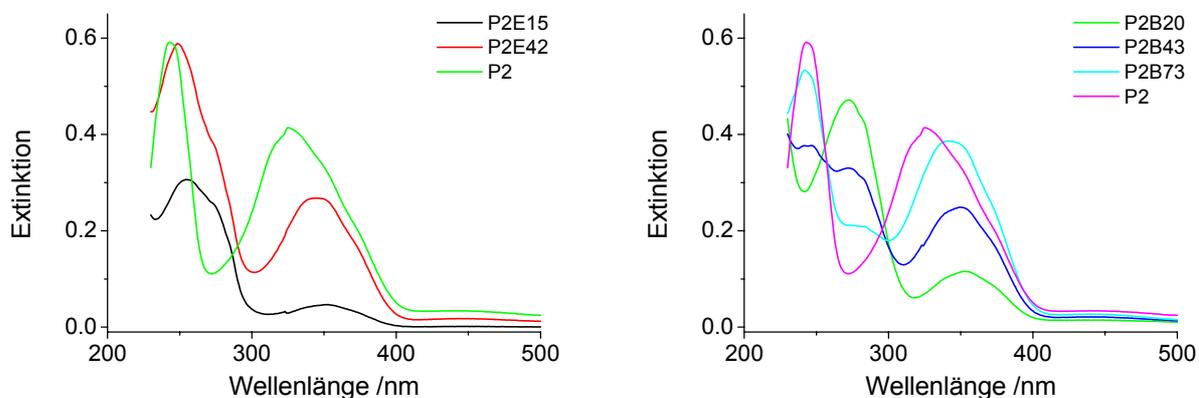


Abb. 4.30: UV/vis-Spektren von LB-Multilayern a) der Benzoessäurephenylester- und b) der Dimethylbiphenyl- Copolymere

Bei dem geringsten Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen von 15 bzw. 20% liegt es bei 352nm und damit bei einer höheren Wellenlänge als für das Azobenzen-Monomer in CHCl_3 -Lösung gefunden. Diese Verschiebung kann durch Solvatochromie erklärt werden. Eine Aggregation in Copolymeren mit geringem Azobenzenanteil scheint unwahrscheinlich, wenn vom typischen Verhalten ataktischer Copolymerer ausgegangen wird.

In den LB-Multilayer der Copolymere wurden Unterschiede im Ausmaß der Extinktion beobachtet, die nicht ausschließlich durch die Variation des Azoanteils verursacht sein können. Bei LB-Multilayern des Homopolymers G2 wurde die verhältnismäßig geringe Extinktion im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande mit einer starken Orientierung aus der Filmebene erklärt (siehe Abb. 4.31).

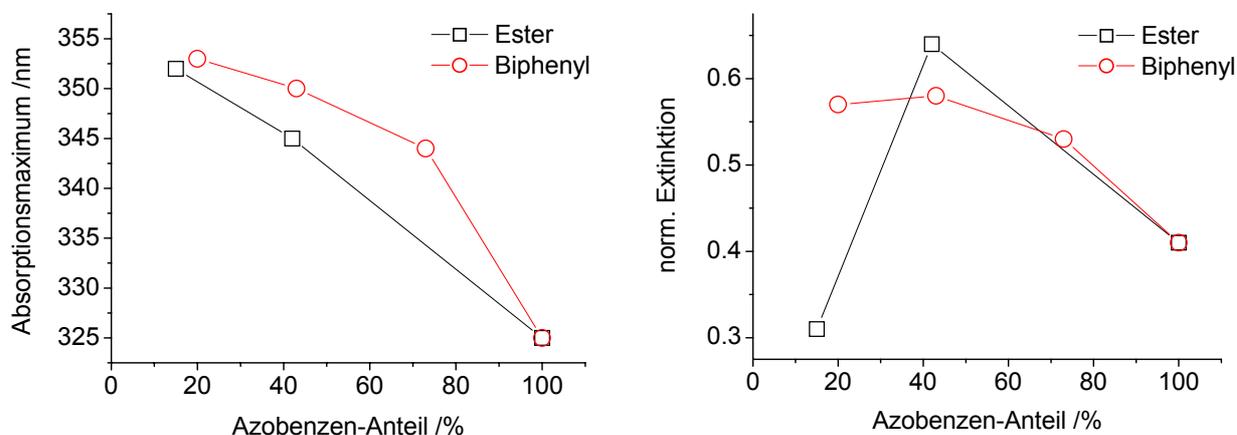


Abb. 4.31: Absorptionsmaximum und normierte Extinktion der untersuchten LB-Multilayer in Abhängigkeit vom Anteil der Azobenzen-Seitengruppen

Wird die Extinktion der Copolymer-Multilayer am Maximum der Bande auf 100% Azobenzeneanteil normiert, erhält man eine deutliche Variation der so errechneten Werte. Im Fall der Dimethylbiphenyl- Copolymere zeigt sich ein Absinken der normierten Extinktion bei steigendem Azobenzeneanteil, wobei beim Multilayer mit 43% ein geringfügig höherer Wert gefunden wird, als für den Multilayer mit 20%. Bei den Phenylester-Copolymeren hingegen weist der Multilayer des 42% Copolymers eine deutlich höhere normierte Extinktion auf, als für das 15% Copolymer und das Homopolymer gefunden wird.

Wie auch schon für die Homopolymere beobachtet, führt die LB-Übertragung zu anisotropen Schichten, wobei die Vorzugsrichtung ebenfalls mit der Tauchrichtung übereinstimmt. Für die Copolymer-Multilayer wird sowohl ein Dichroismus für den $\pi\pi^*$ -Übergang der Azobenzene-Gruppen, als auch für den $\pi\pi^*$ -Übergang der nicht-photochromen Seiten gefunden. Dies bedeutet, dass auch die mesogenen, nicht-photochromen Seitengruppen während des Übertragungsprozesses in ähnlichem Ausmaß orientiert werden wie die Azobenzene-Seitengruppen. In Abbildung 4.32 ist die linear polarisierte Extinktion für LB-Multilayer der Copolymere G2E42 und G2B43 in Abhängigkeit von der Polarisationssebene des Messlichts dargestellt.

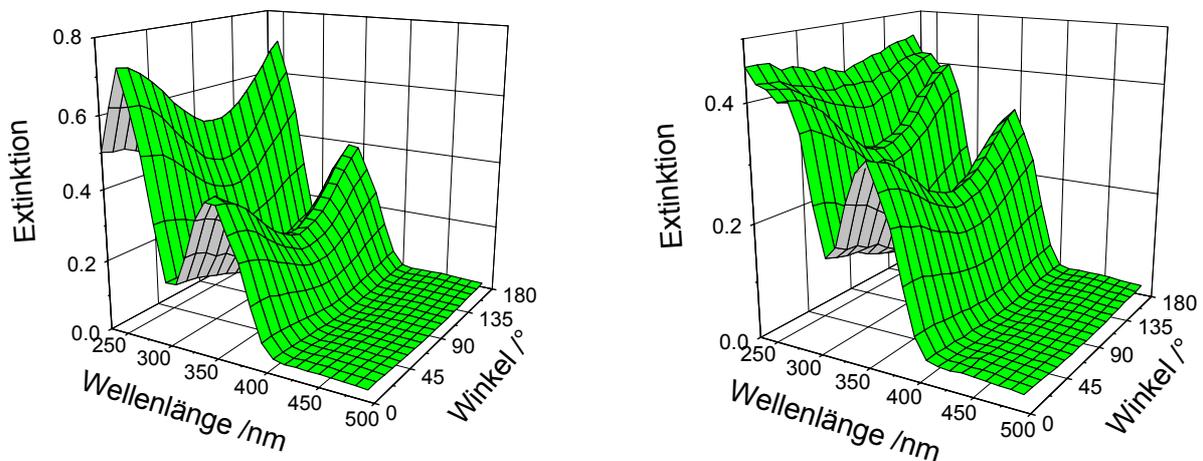


Abb. 4.32: Polarisierte UV/vis-Spektren von LB-Multilayern, links G2E42 und G2B43 rechts

Der Dichroismus der $\pi\pi^*$ -Azobenzene-Bande weist eine starke Abhängigkeit vom Gehalt dieser Seitengruppe in der Copolymerzusammensetzung auf, wobei das Homopolymer den höchsten Wert zeigt. In der Gruppe der Dimethylbiphenyl-Copolymere nimmt der Dichroismus mit dem Azobenzengehalt nahezu linear zu. Diese Abhängigkeit kann mit der geringen Mesogenität der nicht-photochromen Seitengruppen erklärt werden und ist in Übereinstimmung mit der Tendenz im Phasenverhalten dieser Gruppe von Copolymeren (siehe Abbildungen 4.28). Bei den Phenylester-Copolymeren weist das Copolymer mit dem geringeren Azobenzengehalt einen ähnlich hohen Dichroismus auf, wie für das

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Homopolymer gefunden. Für das Copolymer mit 42% Azobenzen-Seitengruppen hingegen wird ein deutlich geringerer Dichroismus beobachtet, der jedoch noch immer deutlich größer ist als bei einem Dimethylbiphenyl-Copolymer mit vergleichbarem Gehalt an Azobenzen-Gruppen. Diese Diskontinuität im Verhalten der Phenylester-Copolymere wurde schon bei der normierten Extinktion und bei der Phasenübergangsenthalpie beobachtet.

Der Dichroismus der $\pi\pi^*$ -Bande der nicht-photochromen Seitengruppe muss insbesondere bei höherem Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen korrigiert werden, um sichere Aussagen über ihre Orientierung treffen zu können. Mit der Korrektur soll der Anteil der Extinktion im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande der nicht-photochromen Seitengruppen eliminiert werden, der von den Benzen-Übergängen der Azobenzen-Seitengruppen verursacht wird.

Als charakteristische Wellenlänge für die nicht-photochromen Seitengruppen wurde 265nm ausgewählt. Diese Wellenlänge entspricht zwar nicht den jeweiligen Maxima der Phenylester- bzw. Dimethylbiphenyl-Seitengruppen, bei 256nm und 272nm, weist aber mehrere Vorteile auf. Zum einen ist sie sehr nah an den Maxima für beide Typen nicht-photochromer Seitengruppen und zum anderen befindet sich dort ein Minimum der Extinktion der Azobenzen-Seitengruppen (siehe Abb. 4.30). Darüber hinaus weist dieser Bereich im Azobenzen-Spektrum wegen des hohen Anteils an Benzen-Übergängen einen vergleichsweise geringen Dichroismus auf. Für die Korrektur wurde von den Extinktionen der LB-Multilayer bei 265nm die Extinktionswerte des Homopolymers mit einem der Copolymerzusammensetzung entsprechenden Faktor multipliziert und von den Copolymerspektren abgezogen. Die auf diese Weise gewonnenen Werte für den Dichroismus der Absorptionsbanden der nicht-photochromen Seitengruppen wurden in Abbildung 4.33 in Abhängigkeit vom Typ der Seitengruppe und vom Gehalt an Seitengruppen dargestellt.

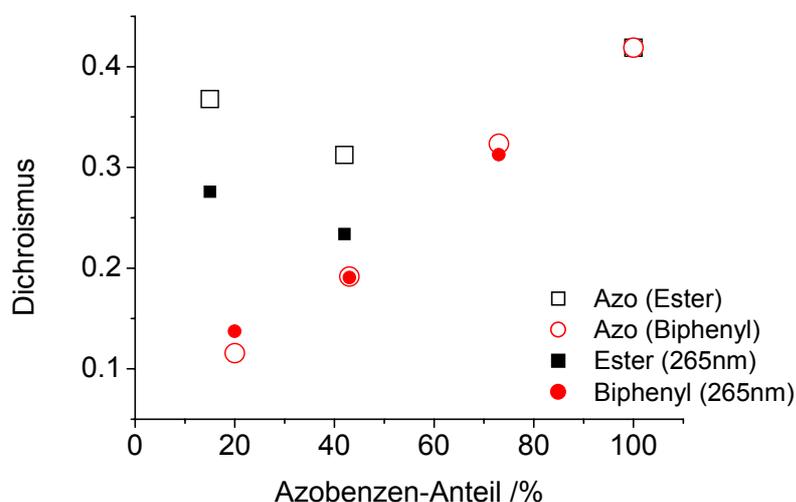


Abb. 4.33:
Korr. Dichroismus der $\pi\pi^*$ -
Bande der nicht-photochromen
Seitengruppe bei 265nm (■, ●)
und der Azobenzen-Seitengruppen
bei 340nm (□, ○) der Copolymer-
LB-Multilayer in Abh. vom
Azobenzen-Anteil

Wie zu erkennen ist, steigt der Dichroismus der Dimethylbiphenyl-Seitengruppe kontinuierlich mit dem Azobenzengehalt. Damit stellt sich für diese Bande die gleiche Tendenz ein, wie sie für die Azobenzen-Bande beobachtet wurde. Ein Vergleich zeigt, dass die Werte, die für beide Banden gefunden werden, sehr ähnlich sind. Der Dichroismus beider Banden ist demnach auf gleichem Niveau und zeigt die gleiche Abhängigkeit vom Azobenzenteil.

Im Fall der Phenylester-Seitengruppen wird ebenfalls ein paralleler Verlauf der Dichroismuswerte in Abhängigkeit vom Azobenzenteil gefunden. Wie schon für die Azobenzen-Bande, wird ein Minimum an Dichroismus für das Copolymer mit 42% beobachtet. Die berechneten Dichroismuswerte für die Phenylbenzoat-Seitengruppe sind generell deutlich geringer, als die der Azobenzen-Bande. Die Ursache dafür ist in dem größeren Winkel zwischen Moleküllängsachse und Übergangsmoment und im deutlich kürzeren π -System zu suchen.

Zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Typen von Seitengruppen wurden die LB-Multilayer bei den gleichen Bedingungen wie die Layer der Homopolymere mit UV-Licht der Wellenlänge 365nm bestrahlt. In der Abbildung 4.34 werden die UV/vis-Spektren für eine UV-Bestrahlung exemplarisch für das Copolymer G2E42 gezeigt.

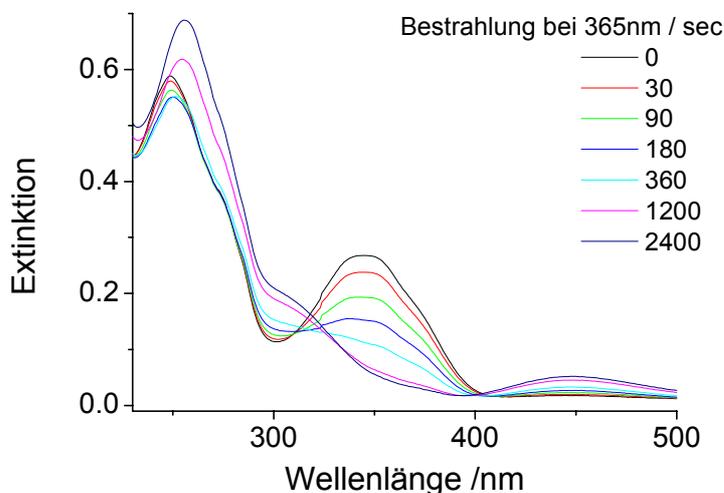


Abb. 4.34:
UV/vis-Spektren eines G2E42 LB-Multilayer bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten

Die Veränderungen des Absorptionsspektrums durch die Bestrahlung verlaufen für kein Copolymer einheitlich, es konnten keine Isosbesten beobachtet werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch bei in den LB-Multilayern der Copolymere Sekundärprozesse induziert werden. In der Anfangsphase der Bestrahlung erfolgt ein gleichmäßiger Abbau der Extinktion im Bereich der $\pi\pi^*$ -Bande der Azobenzen-Seitengruppen. Nach einer Bestrahlungszeit von 3 Minuten kommt es jedoch zu einer deutlichen Veränderung in der Abbaugeschwindigkeit. Die Extinktion im Bereich um 340nm wird zwar weiter abgebaut, jedoch bei den meisten Copolymeren mit einer deutlichen Verzögerung.

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Im Bereich der Absorption der nicht-photochromen Seitengruppen um 265nm wird zum Beginn der Bestrahlung nur ein geringer Zuwachs an Extinktion beobachtet (siehe Abb. 4.35). Dieser Zuwachs wird durch die Z-Isomeren der Azobenzen-Seitengruppen verursacht.

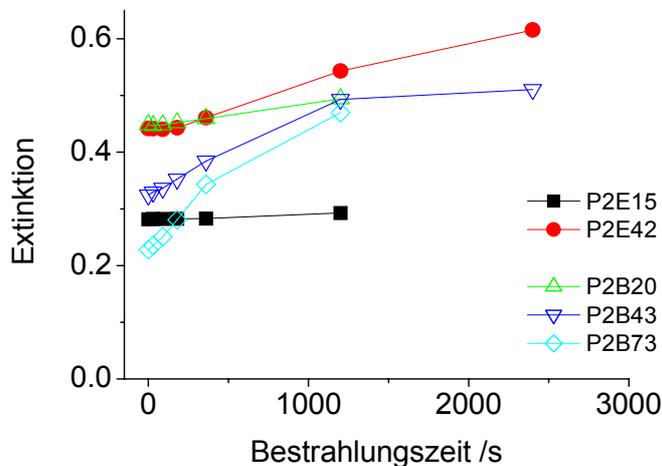


Abb. 4.35:
Extinktion bei 265nm in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für verschiedene LB-Multilayer der untersuchten Copolymeren

Bei Bestrahlungszeiten über 500 Sekunden jedoch wird eine verstärkte Zunahme der Extinktion beobachtet. Dieses Verhalten tritt besonders ausgeprägt bei den Copolymeren mit höherem Gehalt an Azobenzen-Seitengruppen auf. Beim Copolymer mit dem geringsten Azobenzen-Anteil G2E15 hingegen ist dieser Verlauf am schwächsten ausgeprägt. Der uneinheitliche Verlauf der Photoisomerisierung in den LB-Multilayern der Copolymeren lässt auf Sekundärprozesse schließen, die eher bei einer ausgedehnten Bestrahlung aktiviert werden. Im Fall der Homopolymere hingegen wurden atypische Veränderung zu Beginn der UV-Bestrahlung festgestellt. Die Ursache für diese Unterschiede könnte in der Konzentration der Z-Isomere der Azobenzen-Seitengruppen liegen. Während diese bei den Homopolymeren schon zu Beginn der Photoreaktion höher ist, wird bei den Copolymeren durch den geringeren Azobenzenanteil eine stärkere Anreicherung erst bei einem hohen Umsatz erreicht.

Zur Untersuchung der Photoreorientierung in LB-Multilayern der Copolyglutamate wurden die Schichten mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Die Bestrahlungsexperimente erfolgten bei den gleichen Bedingungen, wie die Bestrahlungen der Multilayer der Homopolymere: 200mW/cm^2 bei der Wellenlänge von 488nm und einer Bestrahlungsdauer von 120 Minuten. Der Winkel zwischen der Polarisationssebene und der Vorzugsrichtung in den Multilayern betrug auch bei diesen Versuchen 45° .

In den Abbildungen 4.36 sind beispielhaft die Ergebnisse der polarisierten vis-Bestrahlung als Polardiagramme dargestellt. Wie den Darstellungen zu entnehmen ist, wurden sowohl für den LB-Multilayer des 40% Ester-Copolymers als auch für das 42% Biphenyl-Copolymer eine Reorientierung der Azobenzen-Seitengruppen beobachtet. Der Reorientierungswinkel $\Delta\Psi$ war hierbei mit 14° bzw. 17° ähnlich.

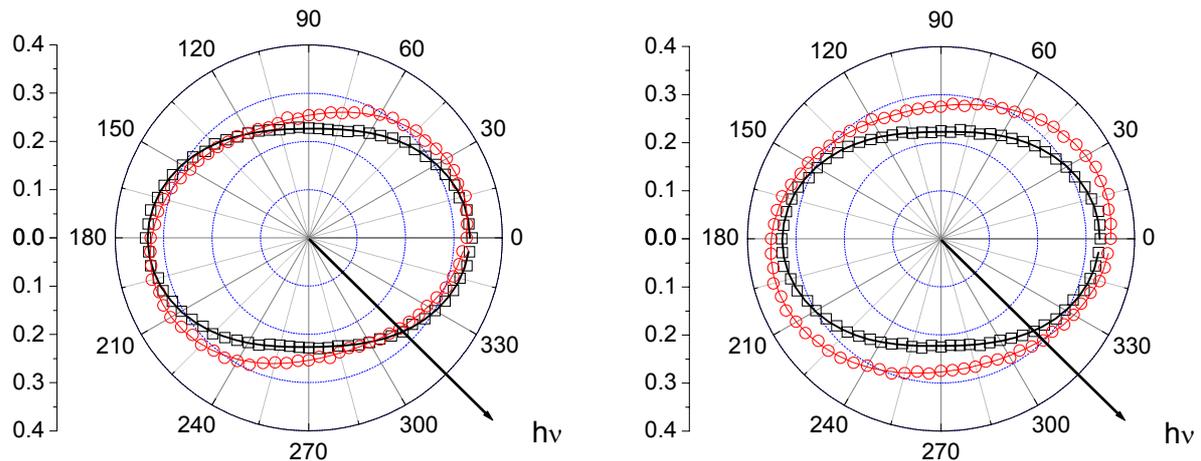


Abb. 4.36: Winkelabhängige Extinktionen bei 350nm (rechts) und 265nm (links) eines G2B43 LB-Multilayer vor und nach der linear polarisierten vis-Bestrahlung

Die durch die polarisierte vis-Bestrahlung erzielten Reorientierungswinkel weisen eine deutliche Abhängigkeit vom Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen auf. Für beide Copolymergruppen wurde eine Zunahme der Reorientierung mit steigendem Azobenzeneanteil beobachtet. Werden beide Gruppen miteinander verglichen, so zeigt sich, dass die lichtinduzierte Reorientierung der Biphenyl-Copolymere etwas effizienter abläuft als bei Ester-Copolymeren. Die beschriebene Tendenz lässt sich auch in der Abbildung 4.37 erkennen, die die Reorientierungswinkel in Abhängigkeit von Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen darstellt.

Wie schon beim untersuchten Homopolymer G2 liegen die Reorientierungswinkel deutlich unter dem Maximalwert von 45° . Somit muss auch für die Copolymere festgestellt werden, dass der Einfluss der polarisierten Bestrahlung unter den gegebenen Bedingungen nicht ausreicht, um den Ausgangszustand vollständig zu überwinden.

Um die Reorientierung der nicht-photochromen Seitengruppen zu beurteilen, wurden die Extinktionen bei 265nm wie oben beschrieben korrigiert. Bei der Korrektur wurde jedoch die Ausrichtung der Azobenzene-Seitengruppen berücksichtigt, so dass die Winkellage der Vorzugsrichtung nicht durch die photochromen Seitengruppen verfälscht werden kann.

Die Ergebnisse der Korrektur bzw. die so ermittelten Reorientierungswinkel sind der Abbildung 4.37 zu entnehmen. Wie hier deutlich wird, weichen die Ergebnisse im Absorptionsbereich der nicht-photochromen Seitengruppe von denen für die Azobenzene-Seitengruppe signifikant ab. Tendenziell liegen die Reorientierungswinkel bei 265nm unter denen der photochromen Seitengruppe. Die Differenz im Reorientierungswinkel beider Seitengruppen zeigt im Fall der Biphenyl-Copolymere eine Abhängigkeit vom Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen. Sie fällt von ca. 8° auf 4° mit steigendem Azobenzeneanteil. Bei

den Ester-Copolymeren hingegen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede, die Differenz beträgt für beide Copolymere ca. 4°.

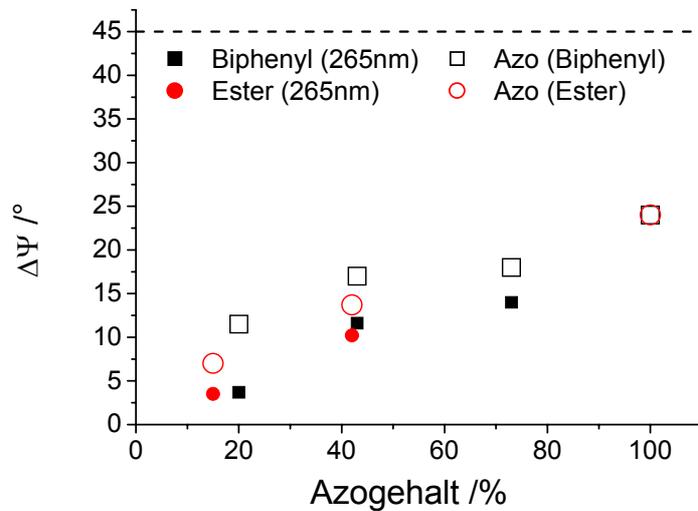


Abb. 4.37:
Reorientierungswinkel der Azobenzene- und der nicht-photochromen Seitengruppen der LB-Multilayer in Abhängigkeit vom Azoanteil nach polarisierter vis-Bestrahlung

Diese Abweichung in den Differenzen der Reorientierungswinkel von photochromen und nicht-photochromen Seitengruppen muss auf Rückstellkräfte in den LB-Multilayern zurückgeführt werden, die aufgrund der unterschiedlichen Mesogenität der verschiedenen nicht-photochromen Seitengruppen unterschiedliche Wechselwirkungen ausbilden.

Wie bei den Polyglutamat-Homopolymeren sollte im weiteren untersucht werden, ob eine vorgelagerte unpolarisierte UV-Bestrahlung einen Einfluss auf die Stärke der Reorientierung bewirkt. Für die entsprechenden Versuche wurden die gleichen Bestrahlungsbedingungen wie bei den Homopolymeren gewählt (30min, 365nm, ca. 1mW/cm²).

Im Ergebnis der vorgelagerten UV-Bestrahlung wurden durch die polarisierte vis-Bestrahlung deutlich höhere Werte des Reorientierungswinkels ermittelt. So wurde für das Copolymer mit dem höchsten Gehalt an Azobenzene-Seitengruppen (G2B73) ein $\Delta\Psi$ von 44° gefunden, was das Maximum an Reorientierung beim Homopolymer G2 leicht übertrifft. Die Reorientierungswinkel weisen auch bei der kombinierten Bestrahlung eine deutliche Abhängigkeit vom Azobenzeneanteil auf, wobei die Werte mit dem Anteil steigen (Abb. 4.38). Auch im Bereich der Absorption der nicht-photochromen Seitengruppen konnten deutlich höhere Werte des Reorientierungswinkels gefunden werden. Die Ausrichtung der nicht-photochromen Seitengruppen zeigte bei kombinierter Bestrahlung ebenfalls eine deutliche Abweichung von der Ausrichtung der photochromen Seitengruppen. Die Tendenz der Differenz in der Ausrichtung gleicht der, die für vis-Bestrahlung ohne UV-Schritt beobachtet wurde. So zeigten die Bipheryl-Copolymere eine Verringerung der Differenz mit steigendem Azobenzeneanteil von ca. 8° auf 2°, während bei den Estern nur geringe Unterschiede zu vermerken sind (ca. 4°).

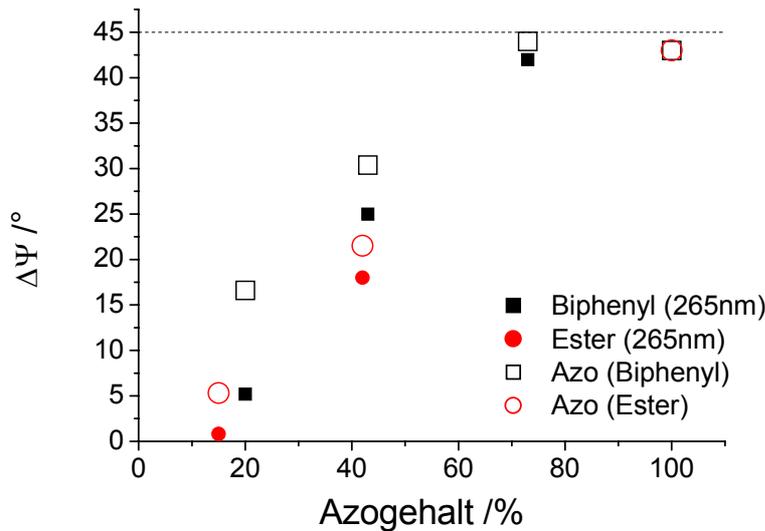


Abb. 4.38:
Reorientierungswinkel der Azobenzene- und der nicht-photochromen Seitengruppen der LB-Multilayer in Abhängigkeit vom Azobenzeneanteil nach unpolarisierter UV- und polarisierter vis-Beleuchtung

Die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Copolymer-Serien betreffen demnach insbesondere die Differenz zwischen dem Reorientierungswinkel der Azobenzene-Seitengruppen und dem der nicht-photochromen Seitengruppen. Während im Fall der Ester-Seitengruppen diese Differenz nahezu konstant ist, nimmt sie bei den Biphenyl-Seitengruppen mit steigendem Azobenzeneanteil ab. Die Ursache für diese Unterschiede liegt in der unterschiedlichen Mesogenität begründet. Da die Biphenyl-Seitengruppen eine geringere Mesogenität besitzen, werden schwächere, gerichtete Wechselwirkungen im LB-Multilayer ausgebildet und ihre Reorientierung wird mit steigendem Azogehalt effizienter. Bei den Ester-Copolymeren hingegen scheint sich eine stärkere Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Typen von Seitengruppen auszubilden, die eine einheitlichere Reaktion auf die linear polarisierte Beleuchtung bewirkt.

Der Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima und der Bandenform des $\pi\pi^*$ -Übergangs der Azobenzene-Seitengruppen der unterschiedlichen Copolymeren zeigt, dass eine Aggregation der Azobenzene-Chromophore mit abnehmendem Azobenzeneanteil zunehmend verhindert wird. Dies kann durch die Verringerung der Wechselwirkungen der photochromen Seitengruppen untereinander erklärt werden, die von der Verdünnung der Azobenzene-Seitengruppen durch die nicht-photochromen Seitengruppen bewirkt wird. Dieser Befund zeigt gleichermaßen, dass die unterschiedlichen Seitengruppen keiner Mikrophasenseparation unterworfen sind. Die linear vis-Beleuchtung bewirkt in den LB-Multilayern eine Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen, wobei die Effizienz der Photoreorientierung mit steigendem Gehalt an photochromen Gruppen zunimmt. Ähnlich wie bei den Homopolymeren erfolgt die Reorientierung durch linear polarisierte Beleuchtung deutlich effizienter, wenn die photochromen Seitengruppen durch eine UV-Beleuchtung entkoppelt werden.

4.5. Kooperative Photoreorientierung in Copolyglutamaten

Die Reorientierung der Azobenzol-Seitengruppen beeinflusst auch maßgeblich die Orientierung der nicht-photochromen Seitengruppen. Sie werden durch die linear polarisierte Bestrahlung kooperativ in die gleiche Richtung wie die photochromen Seitengruppen und mit ähnlichem Ausmaß reorientiert. Die beobachteten, geringeren Reorientierungswinkel der nicht-photochromen Seitengruppen zeigen, dass in den LB-Multilayer Rückstellkräfte wirken, die eine Reorientierung behindern. Die Stärke dieser Rückstellkräfte wird durch den Azobenzolanteil bestimmt und nimmt mit steigendem Azobenzolanteil ab. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass trotz geringer Unterschiede in den Reorientierungswinkeln der Gehalt an Azobenzol-Seitengruppen von größerem Einfluss ist, als die chemische Struktur der nicht-photochromen Seitengruppen.

4.6. Vergleich Reorientierung im LB-Multilayer mit Photoorientierung im SC-Film

Der Vergleich der lichtinduzierten Reorientierung im LB-Multilayer mit der Photoorientierung im Spincoating-Film ist von Interesse, da so die unterschiedliche Effizienz dieser Prozesse beurteilt werden kann. In der Abbildung 4.39 wird die Photoorientierung für G4 gezeigt. Die Experimente zeigten, dass in SC-Filmen aller drei Polymere eine Ordnung induziert werden konnte, wobei eine nur geringe Differenzierung in Abhängigkeit von der Spacerlänge zu beobachten war. Für die leichte Zunahme des induzierten Dichroismus mit zunehmender Spacerlänge sollte die damit verbundene Erhöhung der Beweglichkeit der Seitengruppen verantwortlich sein.

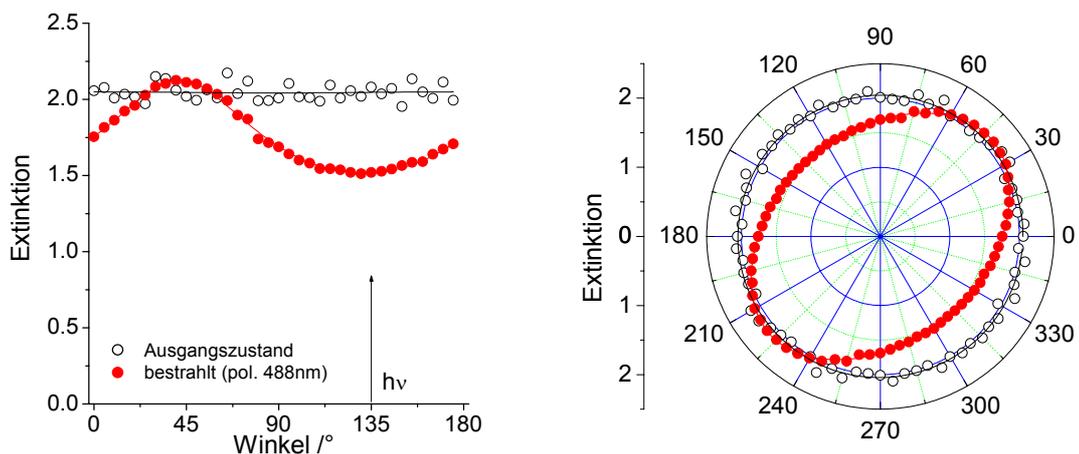


Abb. 4.39: Photoorientierung in einem Sc-Filme von Polymer G4

Wie die polarisierte FTIR-spektroskopische Charakterisierung des Ausgangs- und Endzustandes zeigt, wird die Ausrichtung der Hauptketten-Helices durch die Photoorientierung nicht wesentlich beeinflusst (siehe Abb. 4.40). Sie sind nach der Präparation in der Probenebene isotrop in der Ausrichtung und erhalten durch die

Photoorientierung keine signifikante Orientierung. Der induzierte Dichroismus der Seitengruppe wird durch die FTIR-Untersuchungen bestätigt.

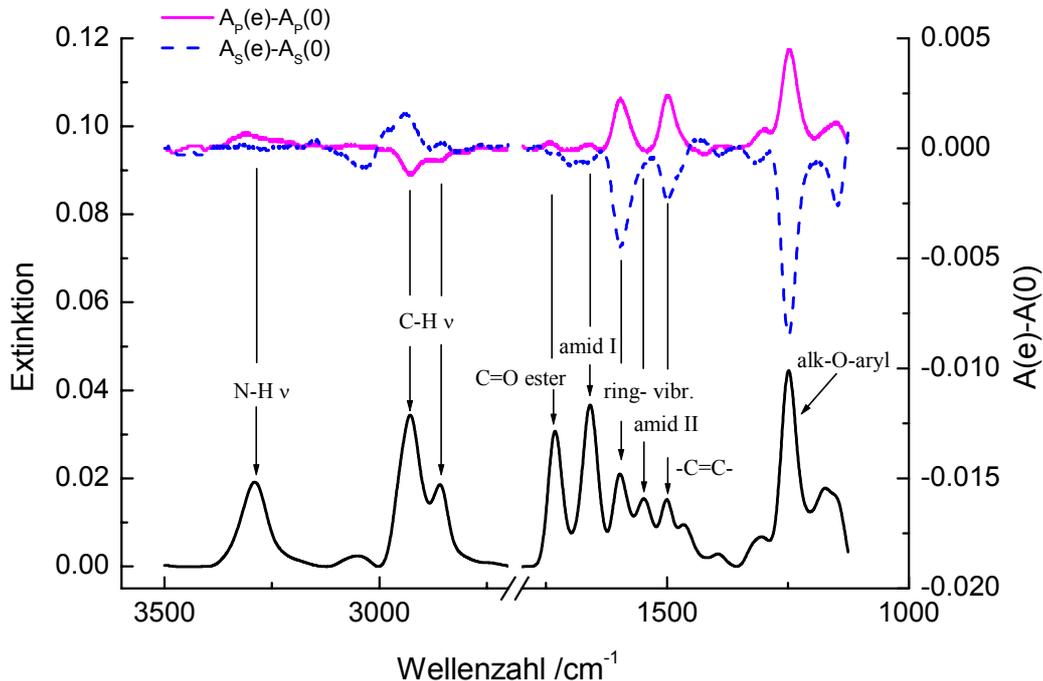


Abb. 4.40: Induzierter IR-Dichroismus eines Sc-Filmes des Polymers G6 und Zuordnung der Banden

Zusätzlich hierzu konnte auch eine Orientierung der Spacergruppen beobachtet werden.

Das Ausmaß des induzierten Dichroismus in den Spincoating-Filmen aller drei Homopolymere ist dem für Polymethacrylate mit ähnlichen Azobenzene-Seitengruppen vergleichbar (siehe Kap. 2.1.). Somit hat die Präsenz der Hauptketten-Helices im Fall der Photoorientierung keine wesentlichen Auswirkungen.

In LB-Filme kann hingegen eine Ordnung nicht erzeugt werden, sondern es kann bei Wechselwirkung mit polarisiertem Licht nur eine bestehende Ordnung überwunden oder modifiziert werden. Die Effizienz einer lichtinduzierten Reorientierung lässt somit qualitative Aussagen über die Stärke der vorhandenen Ordnung und ihrer Stabilität zu. Der Vergleich zeigt, dass die Effizienz der Photoreorientierung mit zunehmender Länge der Spacergruppe, bzw. mit zunehmender Phasenübergangsenthalpie abnimmt. Dieses Verhalten muss durch die Wechselwirkungen zwischen Seitengruppen und Hauptketten-Helices erklärt werden, da diese im gleichen Maße zunehmen. Die vorhandene Ordnung wird durch die zunehmenden Rückstellkräfte stärker stabilisiert. Die Ergebnisse der UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 4.10 festgehalten und denen der LB-Multilayer gegenübergestellt.

4.6. Vergleich Reorientierung im LB-Multilayer mit Photoorientierung im SC-Film

	Spin-coating- Film		LB- Multilayer		
polarisierte vis-Bestrahlung					
Polymer	D _A	D _E	D _A	D _E	ΔΨ
2	0	0,16	0,35	0,25	25°
4	0	0,16	0,35	0,34	10°
6	0	0,18	0,40	0,36	7°
unpolarisierte UV- und polarisierte vis- Bestrahlung					
2	0	0,23	0,34	0,22	43°
4	0	0,16	0,42	0,37	33°
6	0	0,31	0,40	0,35	12°

Tab. 4.10: Dichroismus und Orientierung vor und nach der polarisierten Bestrahlung (ΔΨ Winkel zwischen Vorzugsrichtung davor und danach)

Die primäre Struktur kann nicht die Ursache darstellen, da der Vergleich mit der Photoorientierung in Spincoating- Filmen zeigt, dass alle Polymere in ähnlichem Maße durch polarisierte Bestrahlung beeinflusst werden. Darüber hinaus zeigt sich sogar, dass bei Verlängerung der Spacergruppe eine höhere optische Anisotropie erzeugt werden kann.

Eine Zunahme der Mobilität der photochromen Seitengruppe führt also für den isotropen Ausgangszustand zu einer höheren Effizienz der Photoorientierung. Im Gegensatz dazu können sich die Wechselwirkungen zwischen Seitengruppe und Hauptketten-Helix im geordneten Zustand stärker ausprägen und senken die Effizienz der Photoreorientierung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der Einfluss der Primärstruktur in Abhängigkeit davon, ob sich das System in einem geordneten oder isotropen Zustand befindet, unterschiedlich auswirkt. Ein Vergleich zwischen LB- und Spincoating- Filmen der gleichen Polymerreihe erlaubt somit unterschiedliche Struktur- Eigenschafts- Beziehungen zu beurteilen.

4.7. Zusammenfassung des Kapitels

Die spektroskopische Charakterisierung der LB-Multilayer zeigte, dass die **Spacerlänge** einen wesentlichen Einfluss auf den Ordnungszustand und dessen Stabilität ausübt. Ein langer Spacer begünstigt stabilisierende Wechselwirkungen zwischen Hauptketten-Helices und mesogenen Seitengruppen. Diese Wechselwirkungen behindern eine **lichtinduzierte Reorientierung**. Die Untersuchungen zur Photoreorientierung zeigten, dass die schwächere **Entkopplung** von Seitengruppen und Hauptketten-Helices durch kürzere Spacer diese Wechselwirkung stört und damit zu einer höheren Effizienz der Photoreorientierung führt.

Durch eine **vorgelagerte UV-Bestrahlung** werden die Wechselwirkungen im geordneten Zustand stark herabgesetzt oder sogar suspendiert. Dies führt zu einer wesentlichen **Erhöhung der Effizienz** der Photoreorientierung.

Durch die Reorientierung der Seitengruppen wird die Ausrichtung der Hauptketten-Helices nicht beeinflusst. In LB-Multilayern von Copolymeren hingegen wird eine **kooperative Reorientierung** von nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen nachgewiesen.

In Spincoating-Filmen der gleichen Polymere wird durch die linear polarisierte Bestrahlung eine **Photoorientierung** bewirkt. Es zeigt sich hierbei, dass die Hauptketten-Helices keinen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Photoorientierung haben.

5. Zusammenfassung

Die Wirkung der linear polarisierten Bestrahlung auf Schichten von Azobenzol-Polymeren wird wesentlich durch die Polymerstruktur, dem Ausgangszustand der Filme, der Selbstorganisationstendenz der Polymeren und den Bestrahlungsbedingungen bestimmt. Für alle Anwendungen des Photo(re)orientierungseffekts ist die Untersuchung aller Faktoren, die die Effizienz des Prozesses die Stabilität und Reversibilität beeinflussen von besonderer Bedeutung. In Zusammenfassung der vorliegenden Ergebnisse können verschiedene Aussagen zur Strukturabhängigkeit der Effizienz von lichtinduzierten Orientierungsprozessen in Azobenzol-Polymeren abgeleitet werden:

Photoorientierung in isotropen Polymerschichten

Die **Geschwindigkeit der Induktion** von optischer Anisotropie durch eine linear polarisierte Bestrahlung nimmt mit steigendem Gehalt an photochromen Gruppen zu, da der Anteil der aktiven Komponente erhöht wird. Die **Verlängerung der Spacereinheit** bewirkt eine Erweichung der Polymermatrix und erleichtert die lichtinduzierte Orientierung der Seitengruppen und steigert somit die Induktionsgeschwindigkeit. **Flüssigkristallinität** kann durch stärkere Wechselwirkungen zwischen den Seitengruppen die Induktionsgeschwindigkeit herabsetzen. Das **Ausmaß der Orientierung** wird durch die Substitution der Azobenzol-Einheit wesentlich beeinflusst. **Donor- und Akzeptor-Substituenten** in der 4- und 4'-Position bewirken durch den resultierenden kleineren Winkel zwischen Molekularlängsachse und Übergangsmoment eine stärkere PhotoSelektion und somit einen höheren Dichroismus. Ein **längerer Spacer** an der photochromen Einheit erhöht die Beweglichkeit dieser Gruppe und erleichtert damit eine Ausrichtung senkrecht zum E-Vektor des aktinischen Lichtes. Durch die Photoorientierung der Azobenzol-Seitengruppen werden jedoch auch **formanisotrope Seitengruppen** und andere Polymersegmente kooperativ orientiert. Da der resultierende Dichroismus stark von der Formanisotropie der nicht-photochromen Seitengruppe und deren Beweglichkeit beeinflusst wird, muss die **kooperative Photoorientierung** als **interaktiv** charakterisiert werden. Darüber hinaus bewirken die formanisotropen Seitengruppen eine „anisotrope Verdünnung“ der aktiven Gruppen und verringern so eine Aggregation und die gegenseitige, zufällige Beeinflussung der Azobenzol-Seitengruppen. Eine hohe induzierte Doppelbrechung wird dann erreicht, wenn ein hoher Dichroismus induziert wird und hohe Dichte von Gruppen mit anisotroper Polarisierbarkeit vorliegt.

Die **Stabilität der induzierten Anisotropie** wird wesentlich durch den Glaszustand bestimmt, sie steigt mit zunehmender Glasübergangstemperatur. Das Vorhandensein von formanisotropen Seitengruppen und Flüssigkristallinität bewirkt eine erhebliche, zusätzliche Stabilisierung der induzierten Anisotropie. Die **induzierte optische Anisotropie** wird bei flüssigkristallinen Azobenzene-Polymeren wesentlich durch die thermotrope Selbstorganisation der Polymere **verstärkt**, wenn die Polymerschichten über die Glasübergangstemperatur erwärmt werden. Nur ein geringes Ausmaß an im Glaszustand induzierter Anisotropie ist nötig, um durch die thermische Verstärkung eine hohe Anisotropie zu erreichen. Somit kann durch die Kombination von Photoorientierung im Glaszustand und Selbstorganisation im flüssigkristallinen Zustand oberhalb der Glasübergangstemperatur, die **Effizienz** der lichtinduzierten Orientierung wesentlich **gesteigert** werden.

Photoreorientierung in orientierten Schichten flüssigkristalliner Polymere

Die **linear polarisierte Bestrahlung** von flüssigkristallinen Azobenzene-Polymeren kann zu einer **Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen** führen. Während der linear polarisierten Bestrahlung erfolgt eine kontinuierliche Veränderung der Vorzugsrichtung. Es wird durch Photoreorientierung eine neue Vorzugsrichtung bei maximal **90° zur Polarisations Ebene** des aktinischen Lichts eingestellt. Der reorientierte Zustand weist gegenüber dem flüssigkristallinen Ausgangszustand einen **geringeren Dichroismus** auf. Die Photoreorientierung verläuft **langsamer als die Photoorientierung** in isotropen Schichten des gleichen Polymers, da die für eine Reorientierung zusätzlich zur Viskosität die anisotropen, flüssigkristallinen Wechselwirkungen überwunden werden müssen, die als Rückstellkräfte wirken. Die lichtinduzierte Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen bewirkt ebenso eine Reorientierung der nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen in Copolymeren. Die Photoreorientierung kann somit als **kooperative Reorientierung** charakterisiert werden. Die **Effizienz der Photoreorientierung** wird wesentlich von der Stärke der **Phasenumwandlungsenthalpien** bestimmt. Bei **steigender Phasenumwandlungsenthalpie** erfolgt die Photoreorientierung durch linear polarisierte Bestrahlung **mit abnehmender Effizienz**. Es erfolgt bei einer gegebenen Leistungsdichte keine Reorientierung mehr, wenn die flüssigkristallinen Wechselwirkungen aufgrund der Höhe der Phasenumwandlungsenthalpie nicht mehr überwunden werden können. Eine **Erhöhung des Anteils der Azobenzene-Seitengruppe** bewirkt eine **Erhöhung der Effizienz** der Reorientierung aufgrund des steigenden Anteils der aktiven Einheit und dem zunehmenden Energieeintrag durch die linear polarisierten Bestrahlung. Eine Erhöhung der

Wirksamkeit kann auch durch eine **Erhöhung der Leistungsdichte** erzielt werden. Durch eine **vorgelagerte UV-Bestrahlung** werden die flüssigkristallinen Wechselwirkungen temporär gestört und suspendiert. Aus diesem weniger geordneten Zustand erfolgt die Photoreorientierung mit **hoher Effizienz** und sie wird der Photoorientierung in isotropen Schichten vergleichbar.

Photoreorientierung in LB-Multilayern flüssigkristalliner Polymere

In LB-Multilayer von Polyglutamaten übt die **Spacerlänge** einen wesentlichen Einfluss auf den Ordnungszustand und dessen Stabilität aus. Die Verlängerung des Spacers bewirkt eine Entkopplung der mesogenen Seitengruppen von der Hauptkette und erhöht dadurch die stabilisierende Wechselwirkungen zwischen ihnen. Die Abnahme der Reorientierungswinkel mit zunehmender Spacerlänge zeigt, dass diese gerichteten Wechselwirkungen eine **lichtinduzierte Reorientierung** behindern. Eine schwächere **Entkopplung** der Seitengruppen von den Hauptketten-Helices durch einen kürzeren Spacer stört hingegen diese Wechselwirkung und führt somit zu einer höheren Effizienz der Photoreorientierung. Durch eine **vorgelagerte UV-Bestrahlung** werden die Wechselwirkungen des geordneten LB-Zustandes stark herabgesetzt oder sogar suspendiert. Aus diesem Zustand erfolgt die Photoreorientierung mit wesentliche **höherer Effizienz**. Durch die Reorientierung der Seitengruppen wird jedoch die Ausrichtung der Hauptketten-Helices nicht beeinflusst.

In LB-Multilayern von Copolymeren erfolgt ebenfalls eine **kooperative Reorientierung** der nicht-photochromen, mesogenen Seitengruppen durch die Reorientierung der Azobenzene-Seitengruppen.

In Spincoating-Filmen der gleichen Polymere wird durch die linear polarisierte Bestrahlung eine **Photoorientierung** bewirkt. Es zeigte sich hierbei, dass die Hauptketten-Helices keinen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Photoorientierung haben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an ausgewählten Modellsystemen belegen, dass linear polarisierte Bestrahlung in Schichten von Azobenzene-Polymeren Orientierungsprozesse induzieren kann. Diese Orientierungsprozesse sind kooperativ, photochrome und nicht-photochrome Seitengruppen beeinflussen sich wechselseitig. In isotropen Polymerschichten übt die Primärstruktur einen direkten Einfluss auf die Effizienz von lichtinduzierten Reorientierungsprozessen aus. Eine aus der Primärstruktur resultierende Ordnungstendenz bewirkt eine Erhöhung des induzierten Dichroismus und der Doppelbrechung. Bei

flüssigkristallinen Polymeren wird die im Glaszustand induzierte Anisotropie durch Erwärmen in der Mesophase wesentlich verstärkt.

In geordneten Polymerschichten hingegen wird der ausgebildete Ordnungszustand durch die anisotropen Wechselwirkungen stabilisiert. Eine Photoreorientierung erfordert die Überwindung dieser Wechselwirkungen. Die Effizienz der lichtinduzierten Reorientierung wird durch die Erhöhung des Anteils an Azobenzene-Gruppen oder der Leistungsdichte gesteigert. Eine temporäre Reduzierung der gerichteten Wechselwirkungen durch eine vorgelagerte UV-Bestrahlung führt zu einer wesentlichen Zunahme der Effizienz der Photoreorientierung.

Die durch die Untersuchungen zu lichtinduzierten Orientierungsprozessen in Azobenzene-Polymeren gewonnenen Erkenntnisse können zum besseren Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und zur Optimierung der Polymerstrukturen für Anwendungen als Funktionsmaterialien beitragen.

Ziel weiterführender Untersuchungen sollte für eine Anwendung der Systeme als holographische Speichermedien und optische Funktionsschichten die Aufklärung des Zusammenhanges zwischen dreidimensionaler Struktur der Polymerschichten und der Molmasse der Polymere sein. Eine Ausdehnung der Erfahrungen mit den Polymethacrylaten auf andere Hauptketten-Typen, die eine bessere Löslichkeit garantieren, scheint im Zusammenhang mit diesen und weiteren Applikationen ebenfalls interessant.

Danksagung

Mein Dank gilt allen Kollegen, Mitarbeitern und Freunden, die mich bei der Durchführung der Experimente, durch Diskussionen, Materialien und bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Im Besonderen danke ich:

Herrn Dr. habil. Stumpe für die interessante Aufgabe, die vielen Diskussionen, Anregungen und die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Menzel und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. Rütter für die Synthese und die Charakterisierung der Polyglutamate sowie für die Herstellung der LB-Multilayer,

Frau Dr. Czapla, Herrn Dr. Ruhmann, Herrn Dr. Gessner und Herrn Dr. Kostromin für die Synthese und die Charakterisierung der verwendeten Polymethacrylate und Polyacrylate,

Meinem Kollegen Michael Rutloh für viele Diskussionen, für die Bereitstellung seiner Programme und den Aufbau verschiedener Messplätze,

Meinem ehemaligen Kollegen und Freund Dr. Lutz Läscher für die vielen Diskussionen und die Unterstützung zum Beginn meiner wissenschaftlichen Arbeit,

Meiner Kollegin Dr. Beate Sapich für ihre Unterstützung in verschiedenen Projekten und bei der Fertigstellung dieser Arbeit sowie ihr Engagement in unserer Arbeitsgruppe,

Frau Dr. Regina Rosenhauer für die Unterstützung in Projekten und bei der Erstellung diverser Präsentationen,

Für Durchsicht dieser Arbeit gilt mein Dank Frau Petra Purschke, Frau Maja Przybyl und meinen Eltern.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und mich keiner anderen Quellen als aufgeführt bedient habe. Bereits publizierte Teilergebnisse sind im Quellenverzeichnis aufgeführt.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder in einer ähnlichen Form an keiner Hochschule eingereicht oder zu anderen Zwecken benutzt.

Berlin, September2005

Literaturverzeichnis

- [1] H. Stroppe, „Physik“, VEB Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig 1986, 303
- [2] R. Borsdorf, M. Scholz, „Spektroskopische Methoden in der Chemie“, Akademie-Verlag Berlin, Berlin 1989, 162f
- [3] J. Michl, E. W. Thulstrup, “Spectroscopy with Polarised Light”, VCH Publishers, New York 1986
- [4] M. Klessinger, J. Michl, „Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle“, VCH Publishers, Weinheim, New York 1989
- [5] F. Weigert, Z. Phys. Chem. **3**, 377, 1929
- [6] F. Weigert, Naturwiss. **9**, 583, 1929
- [7] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov, Jpn. J. Appl Phys., **7**, 2155, **1992**
- [8] N. Kawatsuki, S. Sakashita, K. Takatani, T. Yamamoto, O. Sengen, Macromol. Chem. Phys., **197**, 1919, 1996
- [9] M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, Nature, **381**, 212, 1996
- [10] N. Kawatsuki, H. Ono, H. Takatsuka, T. Yamamoto, O. Sengen, Macromolecules, **30**, 6680, 1997
- [11] M. Obi, S. Morino, K. Ichimura, Macromol. Rapid Commun., **19**, 643, 1998
- [12] N. Kawatsuki, C. Suehiro, T. Yamamoto, Macromolecules, **31**, 5984, 1998
- [13] N. Kawatsuki, K. Matsuyoshi, T. Yamamoto, Macromolecules, **33**, 1698, 2000
- [14] N. Kawatsuki, T. Kawakami, T. Yamamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **368**, 525, 2001
- [15] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova; Appl. Optics **23**, 4309, 1984
- [16] H. G. O. Becker, Autorenkollektiv, Einführung in die Photochemie, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976
- [17] H. Rau in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds); „Photochromism – Molecules and Systems“, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [18] J. Stumpe, M. Rutloh, L. Läscher; in prep.
- [19] F. Reinitzer; Monatsh. Chem. 1888, **9**, 421
- [20] O. Z. Lehmann; Kristallogr. Kristallgem. Kristallphys. Kristallchem. 1890, **18**, 464
- [21] W. Maier, S. Saupe; Z. Naturforsch. **15**, 287, 1960
- [22] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, Angew. Chem. **100**, 118 (1988)
- [23] V. P. Shibaev, N. A. Platé; Adv. Polym. Sci. **19**, 1065 (1978)
- [24] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff; Makromol. Chem. **179**, 273 (1978)
- [25] C. D. Eisenbach, Makromol. Chem. **180**, 565-571 (1979)
- [26] C. D. Eisenbach, Polymer Bulletin, **1**, 517 (1979)
- [27] C. D. Eisenbach, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 680 (1980)
- [28] A. Reiser, P. Egerton; Photographic Sci. and Eng. **23**, 144, (1979)
- [29] D. Greed, A. C. Griffin, C. E. Hoyle, K. Venkataram; J. Am. Chem. Soc. **112**, 4049, 1990
- [30] O. Zapplo, Diplom, Humboldt- Universität Berlin 1990
- [31] K. Wolf, Dissertation Humboldt- Universität Berlin 1990
- [32] M. Engel, Dissertation, Universität Mainz, 1988
- [33] N. A. Plate, R. V. Talroze, V. P. Shibaev, Pure Appl. Chem., **56**, 403 (1984)
- [34] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, Macromol. **23**, 36 und 42 (1990)
- [35] H. Menzel, Nachr. Chem. Tech. Lab., **39**, 636 (1991)
- [36] N. A. Platé, R. Talroze, V. P. Shibaev, Pure Appl. Chem. **56**, 403 (1984)

- [37] H. J. Coles, R. Simon, *Polymer* **26**, 1802 (1985)
- [38] C. B. McArdle, M. G. Clark, C. M. Haues, M. C. K. W. Withshire, A. Parker, G. Nestor, G. W. Gray, D. Lacay, K. J. Tayne, *Liq. Cryst.* **2**, 573 (1987)
- [39] C.B. McArdle, in: C. B. McArdle (Ed) „die Chain liquid crystal polymers“, Blackie, Glasgow, London, 57 (1989)
- [40] H. W. Schmidt, *Angew. Chemie* **101**, 964 (1989)
- [41] L. M. Blinov, V. S. Chigrinov, „Electrooptic effects in liquid. cryct. Materials“, Springer, Berlin, Heidelberg, NewYork (1994)
- [42] T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromol.* **23**, 36 und 42 (1990)
- [43] S. Kurihara, T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kirn, S. Tazuke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1751, 1990.
- [44] T. Ikeda, S. Hasegawa, T. Sasaki, T. Miyamolo, M.-P. Lin, S. Tazuke, *Makromol. Chem.*, **192**, 216, **1991**
- [45] H.-K. Lee, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.*, **10**, 1402, 1998
- [46] O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355, 1998
- [47] O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1332, 1997
- [48] O. Tsutsumi, Y. Demachi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2869, 1998
- [49] W. E. Haas, K. F. Nelson, J. A. Adams, G. A. Dir, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1667 (1974)
- [50] M. Eich, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Rapid Comm.* **8**, 59 und 467 (1987)
- [51] M. Eich, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, *Makromol. Chem.* **186**, 2639 (1985)
- [52] R. Rosenhauer, Th. Fischer, S. Czaplá, J. Stumpe, A. Vinuales, M. Pinol, J. L. Serrano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **364**, 295-304, 2001
- [53] R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Gomez, M. Pinol, J. L. Serrano, D. Broer, *Proc. SPIE*, Vol. 4799, 121-135, 2002
- [54] R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, A. Vinuales, R. Gimenez, M. Pinol, J. L. Serrano, D. Broer; *Macromolecules*, 2004, in press.
- [55] R. Gimenez, M. Millaruelo, A. Viñuales, J. L. Serrano, M. Piñol, R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe; *Polymer*, submitted 2005.
- [56] P. S. Ramamujan, S. Hvilsted, F. Andruzzi; *Appl. Phys. Lett.* **83**, 161 (1993)
- [57] Ch. Kulinna, I. Zebger, S. Hvilsted, P. S. Ramamujan, H. W. Siesler; *Macromol. Symp.* **83**, 169 (1994)
- [58] P. S. Ramamujan, S. Hvilsted, I. Zebger, H. W. Siesler; *Macrom. Rapid Commun.* **16**, 455 (1995)
- [59] M. Rutloh, and J Stumpe, *J. Information Recording*, **25**, 39-46, 2000.
- [60] Ch. Kempe, M. Rutloh, J. Stumpe; *J. of Physics: Condensed Matter*, **15**, 1-11, 2003.
- [61] I. Zebger, M. Rutloh, U. Hoffmann, J. Stumpe, H. W. Siesler, S. Hvilsted; *Macromolecules*, **36**, 9373, 2003
- [62] Y. Kawanashi, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, Y. Suzuki, K. Ichimura; *Langmuir* **8**, 2601 (1992)
- [63] K. Ichimura, Y. Hayashi, Y. Kawanishi, T. Seki, T. Tamaki, N. Ishizuki; *Langmuir* **9**, 857 (1993)
- [64] K. Ichimura, T. Seki, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, M. Sauragi, T. Tamaki; M. Irie (Ed.) „Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memories“, Elsevier, 1994
- [65] M. Eich, J. H. Wendorff; *Makromol. Chem.* **8**, 467, 1987
- [66] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* **8**, 59, 1987
- [67] M. Eich, J. H. Wendorff; *J. Opt. Soc. Am. B.* **7**, 1428, 1990
- [68] S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond, S. G. Kostromine, *Adv. Mater.* **10**, 855, 1998
- [69] R. Hagen, Th. Bieringer; *Adv. Mater.* **13**, 1805, 2001
- [70] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn; *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136, 1995

- [71] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar; *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166, 1995
- [72] C. J. Barrett, A. Natansohn, P. L. Rochon; *J. Phys. Chem.* **100**, 8836, 1996
- [73] A. Natanson, P. Rochon; *Chem. Rev.* **102**, 4139, 2002
- [74] D. Y. Kim, J. Kumar, S. Tripathy, *Polym. Prepr.* **39**, 1107, 1998
- [75] O. Kulikovska, K. G. Hubmann, J. Stumpe; *Proc. SPIE*, Vol. **4802**, 85, 2002
- [76] V. Börger, O. Kulikovska, K. G.-Hubmann, J. Stumpe, M. Huber H. Menzel; *J. Phys. Chem.* **206**, 1448, 2005
- [77] J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 81, 1991
- [78] S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, V. Shibaev, L. Läscher, J. Stumpe, D. Kreysig, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 709, 1991
- [79] J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, S. Kostromin, S. Ivanov, V. Shibaev, R. Ruhmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **253**, 1-10, 1994
- [80] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules*, **25**, 2268, 1992
- [81] J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin, R. Ruhmann, *Thin Solid Films*, **284**, 252, 1996
- [82] Th. Fischer, L. Läscher, S. Czapla, J. Rübner, J. Stumpe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 213-220, 1997.
- [83] Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 1104, 1998
- [84] J. Stumpe, Th. Fischer, M. Rutloh and J. G Meier, *Polymer Preprint*, **39**, 308-309, 1998.
- [85] J. Stumpe, Th. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G Meier, *SPIE* **3800**, 150-163, 1999.
- [86] K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847, 2000
- [87] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139, 2002
- [88] V. Shibaev, A. Bobrovski, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729, 2003
- [89] M. Eich, J. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **8**, 467, 1987
- [90] M. Eich, J. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **8**, 59, 1987
- [91] U. Wiesner, M. Antonietti, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Makromol Chem.*, **191**, 2133, 1990
- [92] J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, S. Kostromin, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **80**, 453, 1994
- [93] J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, M. Rutloh, S.G. Kostromin, R. Ruhmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **261**, 371, 1994
- [94] Th. Fischer, L. Läscher, M. Rutloh, S. Czapla, J. Stumpe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 293-299, 1997.
- [95] J. G. Meier, J. Stumpe, B. Fischer, C. Thieme, Th. M. Fischer, F. Kremer, T. Öge, and R. Zentel, *J. of Polymers for Advanced Technologies*, **9**, 665-671, 1998,
- [96] E. Wolarz, Th. Fischer, J. Stumpe, *Thin Solid Films*, **424**, 179-185, 2003.
- [97] E. Wolarz, Th. Fischer, J. Stumpe, *MCLC*, subm., 2004
- [98] K. Anderle, R. Birenheide, M. Werner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **9**, 691, 1991
- [99] U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Liq. Cryst.*, **11**, 251, 1992
- [100] U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H. Spiess, *Makromol. Chem.* **1991**, *12*, 457
- [101] H. Menzel, M.L. Hallensleben, A. Schmidt, W. Knoll, Th. Fischer, J. Stumpe, *Macromolecules*, **26**, 3644, 1993
- [102] H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, Th. Fischer, *Langmuir*, **10**, 1926, 1994
- [103] J. Stumpe, Th. Fischer, H. Menzel, *Macromolecules*, **29**, 2831-2842, 1996
- [104] J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, *Thin Solid Films*, **284-285**, 606-611, 1996
- [105] J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, *J. Inf. Recording*, **22**, 469-473, 1996
- [106] Th. Fischer, H. Menzel, J. Stumpe, *Supramolecular Science*, **4**, 543-547, 1997

- [107] H. Menzel, M. Rüther, J. Stumpe and Th. Fischer, *Supramolecular Science*, **5**, 49-59, 1998
- [108] H. Menzel, M. Rüther, J. Stumpe and Th. Fischer, *Polymer Preprint*, **39**, 302-303, 1998
- [109] Dichroic Dyes
- [110] U. Gessner, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1995
- [111] C. C. Jung, Dissertation, Universität Potsdam, 2004
- [112] E. Orthmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **98**, 105, 1986
- [113] H. Menzel, Habilitationsschrift, Universität Hannover
- [114] G. G. Roberts (Ed), "Langmuir-Blodgett-Films", Plenum Press, New York, 1990
- [115] T. Kunitake, *Coll. Surf.* **19**, 225, 1986
- [116] M. Rüther, Dissertation, Universität Hannover

Anhang

<i>A</i>	<i>Probenpräparation und Untersuchungsmethoden</i>	<i>i</i>
<i>B</i>	<i>Untersuchte Polymere</i>	<i>xiii</i>
<i>C</i>	<i>Verwendete Abkürzungen und Symbole</i>	<i>xx</i>
<i>D</i>	<i>Eigene Publikationen und Patente</i>	<i>xxi</i>

A Probenpräparation und Untersuchungsmethoden

Die Präparation dünner Schichten der Azobenzene-Polymere sowie die für die Experimente und Untersuchungen benutzten Methoden und Versuchsaufbauten sollen in folge beschrieben werden:

a) Probenpräparation

Dünne Filme der azobenzenehaltigen Polymere wurden durch die Spincoating -Technik hergestellt. Von den Polymeren wurden dazu 5 bis 15m%ige Lösungen hergestellt und anschließend filtriert (Nitralgene- Filter 0,2 μm). Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran benutzt (Uvasol der Firma Merck Kg). Die jeweilige Lösung wurde in einer Lackschleuder (Karl Süss, RC5/8) auf einen Kieselglasträger aufgebracht und durch Rotation in einen Polymerfilm überführt (1500-3000/min). Die Kieselglas-Substrate wurden in einer alkalischen Wasserstoffperoxid-Lösung gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült. Die so hergestellten Polymerfilme eignen sich aufgrund ihrer typischen Schichtdicke zwischen 200 und 1000nm besonders für die polarisierte UV/vis-Spektroskopie. Die Schichten waren in der Probenebene optisch isotrop.

Weiterhin wurden Polymerfilme in LC-Dünnschichtzelle präpariert. Hierbei fließt das Polymer bei erhöhten Temperaturen durch die Wirkung der Kapillarkräfte in die Zelle ein und füllt den Raum zwischen den Glassubstraten aus. Dieser Prozess erfordert mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 150 und 180°C. Höhere Temperaturen wurden vermieden, da sonst eine Depolymerisierung und andere Degradationsreaktionen eintreten könnten. Die präparierten Proben eignen sich bei Schichtdicken von 2 bis 25 μm besonders für die polarisierte FTIR-Spektroskopie oder für die Messung des lichtinduzierten Gangunterschiedes. Die Präparation von planar orientierten Filmen erfolgt durch Temperprozesse kurz unterhalb der Klärtemperatur. Die makroskopische Orientierung wird durch Oberflächenwechselwirkungen mit den Zellinnenseiten die mit geriebenen Polyimid-Schichten versehen waren, hervorgerufen. Es wurden sowohl kommerziell erhältliche Zellen verwendet (Ehara Ltd., Japan), als auch selbst hergestellte. Die Präparation optisch isotroper Filme der flüssigkristallinen Polymere gelang, indem die Filme deutlich über die Klärtemperatur (ca. 20K) erhitzt wurden. Anschließend wurden die Zellen zwischen wassergekühlten Platten schnell abgekühlt. Diese Verfahrensweise führt zu amorphen Gläsern, wenn die Phasenumwandlungsenthalpien deutlich unter 3kJ/mol liegen. Ein Grenzwert kann jedoch nicht formuliert werden, da offensichtlich noch andere strukturelle und thermotrope Eigenschaften eine Rolle spielen.

b) Unpolarisierte UV-Bestrahlung

Für die unpolarisierten UV-Bestrahlungen wurde ein Bestrahlungsstand verwendet, der aus einer 100W HBO (Narva) mit Lampenhaus und Kondensator (Karl-Zeiss-Oberkochen) und einer Wasserküvette (10cm) zur Absorption des IR-Anteils der Strahlung sowie einem Metallinterferenzfilter für 365nm bestand. Die Leistungsdichte betrug bei 365nm ca. 1mW/cm^2 . Die Messung der Leistungsdichte erfolgte mit einem Fieldmaster und einem LM2-UV-Messkopf der Firma Coherent.

c) Polarisierte Bestrahlung

Als Bestrahlungsquelle diente ein Ar^+ -Ionen-Laser „Innova 90-4“ der Firma Coherent. Der Strahl wurde mit einer Strahlaufweitung auf einen Durchmesser von ca. 15mm aufgeweitet. Für linear polarisierte Bestrahlungen im vis-Bereich wurden als Standardbedingungen die Wellenlänge 488nm und eine Leistungsdichte von 200mW/cm^2 gewählt. Für linear polarisierte Bestrahlungen im UV-Bereich wurde das Multiplett bei 360nm mit einer Leistungsdichte von 50mW/cm^2 benutzt. Abweichende Bestrahlungsbedingungen wurden im Zusammenhang mit den entsprechenden Experimenten vermerkt.

Die Leistungsmessung für den aktinischen Laserstrahl erfolgte integral für einen Strahldurchmesser von 11,3mm, was einer Fläche von 1cm^2 entspricht. Da eine Gaußverteilung der Energie im Profil vorliegt, sind die eingestellten Leistungsdichten Durchschnittswerte für den Gesamtquerschnitt. Eine genaue Kenntnis des Leistungsdichtenprofils ist besonders für die Untersuchung zur Intensitätsabhängigkeit wichtig. Aus diesem Grund wurde die Leistungsdichte in horizontaler und vertikaler Richtung unter Verwendung einer Lochblende von 1mm Durchmesser vermessen.

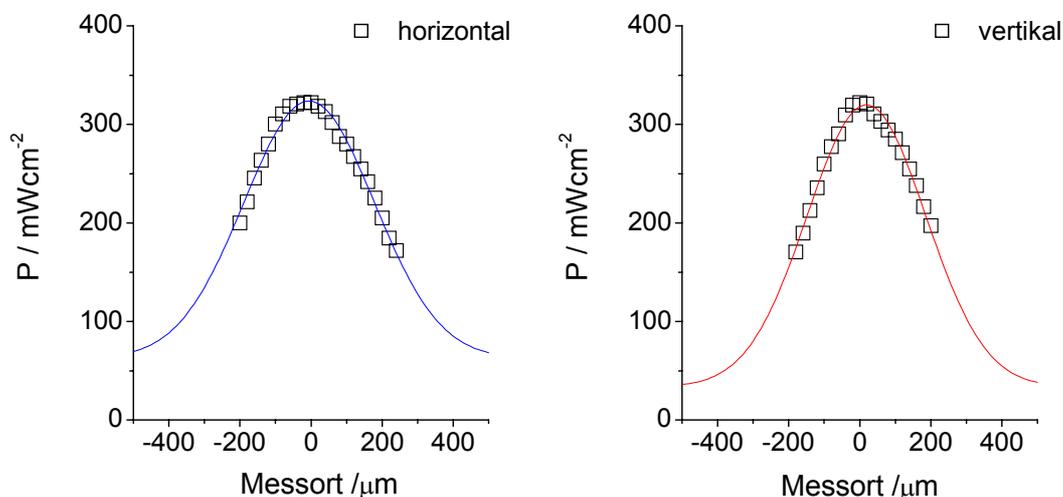


Abb. 1.1: Leistungsdichteprofil in einem aufgeweitetem Ar^+ - Laserstrahl

Die Messergebnisse wurden in der Abbildung 1.1 dargestellt. Bei einer integralen Leistungsdichte von 200mW/cm^2 wurden im Strahlmittelpunkt ca. 350mW/cm^2 gemessen, bei $3/4$ des Gesamtdurchmessers 50 bis 100mW/cm^2 . Die Kurvenform der Leistungsprofile in vertikale und horizontale Richtung lässt sich mit einer Gauß-Verteilung beschreiben.

d) Bestimmung der lichtinduzierten Phasenverschiebung

Der Messplatz bietet die Möglichkeit der On-line-Messung lichtinduzierter Doppelbrechung. Die Induktion optischer Anisotropie erfolgt durch polarisierte Bestrahlung mit einem Ar^+ -Laser (blaue Linie in Abb. 1.2). Die Polarisations Ebene des HeNe-Lasers (Messstrahlengang, rote Linie) ist um 45° gedreht bezogen zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes. Mit Hilfe einer Kombination aus zwei Polarisationsprismen und eines Beamsplitters (6) werden über Photodioden (D) die Intensitäten des Messstrahls parallel (I_{\parallel}) und senkrecht (I_{\perp}) bezüglich der Ausgangspolarisation detektiert. Die induzierte Doppelbrechung wurde nach Gleichung (1) berechnet (λ = Wellenlänge des Messlichtes, d = Schichtdicke des Polymerfilms). Die Gleichung (1) kann aus der Interferenz der Teilwellen parallel und senkrecht hergeleitet werden, die durch den Gangunterschied ($\Gamma=d\Delta n$) phasenverschoben sind.

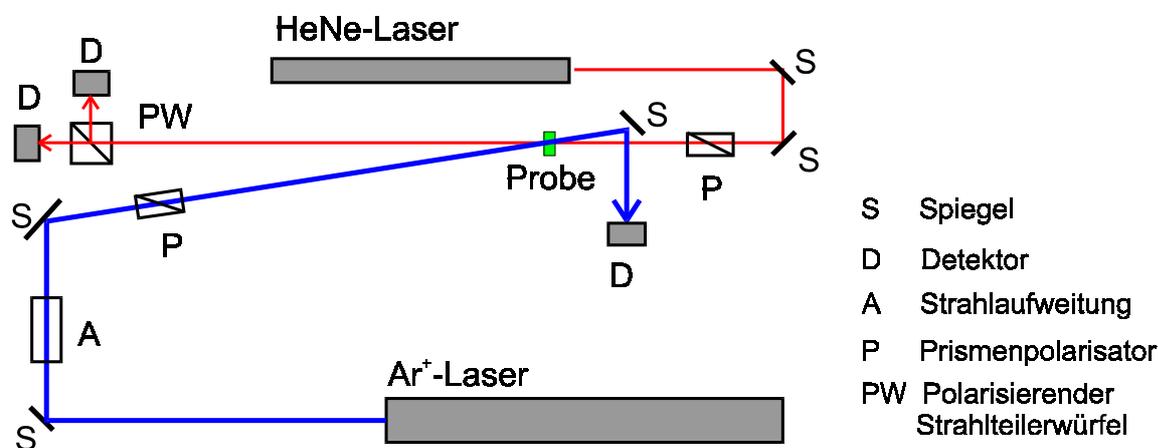


Abb. 1.2: Messaufbau zur Bestimmung der lichtinduzierten Phasenverschiebung

$$(1) \quad \Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \left[\sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_0}} \right], \quad \text{wobei } I_0 = I_{\parallel} + I_{\perp}$$

Aufgrund der Mehrdeutigkeit von I_{\perp} muss von der Annahme $\Delta n_{t=0} = 0$ ausgegangen und die jeweilige Halbperiode bei der Berechnung berücksichtigt werden.

e) UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Photo- und die thermische ZE-Isomerisierung der Azobenzen-Seitengruppen zu verfolgen. Für diese Messungen wurde ein $\lambda 2$ -Spektrometer der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Die Konvertierung der Spektren erfolgte mit einem in PDS 7.0 erstelltem Programm. Bei den Messungen der thermischen ZE-Isomerisierung wurde eine thermostatierte Probenhalterung eingesetzt.

Die Extinktion ist nach (2) definiert, wobei die Transmission T das Verhältnis ist von transmittierter (I) und Ausgangsintensität (I_0).

$$(2) \quad E = -\lg(T), \quad T = I/I_0$$

f) Linear polarisierte UV/vis-Spektroskopie

Zur Messung der linear polarisierten Extinktion wurde ein $\lambda 19$ Spektrometer der Firma Perkin Elmer verwendet, das für diese Messaufgabe erweitert wurde. Das Messlicht des Probe- und Referenzstrahls durchtritt zur Reduktion der Eigenpolarisation zunächst Depolarisatoren. Anschließend wird das Licht mittels Glan-Thompson-Prismen in linear polarisiertes überführt. Die Polarisationsprismen werden durch einen Schrittmotor synchron verfahren. Der Schrittmotor wird über die Motorsteuerung vom Messrechner angesteuert. Das Steuerprogramm wurde in PDS 7.0 erstellt und in die Geräte-Software UVCSS 4.3 eingebunden. Die Korrektur der Eigenpolarisation des Aufbaus mittels Referenzspektren sowie die Konvertierung in ASCII-Dateien erfolgte durch ein erstelltes Programm (PDS 7.0).

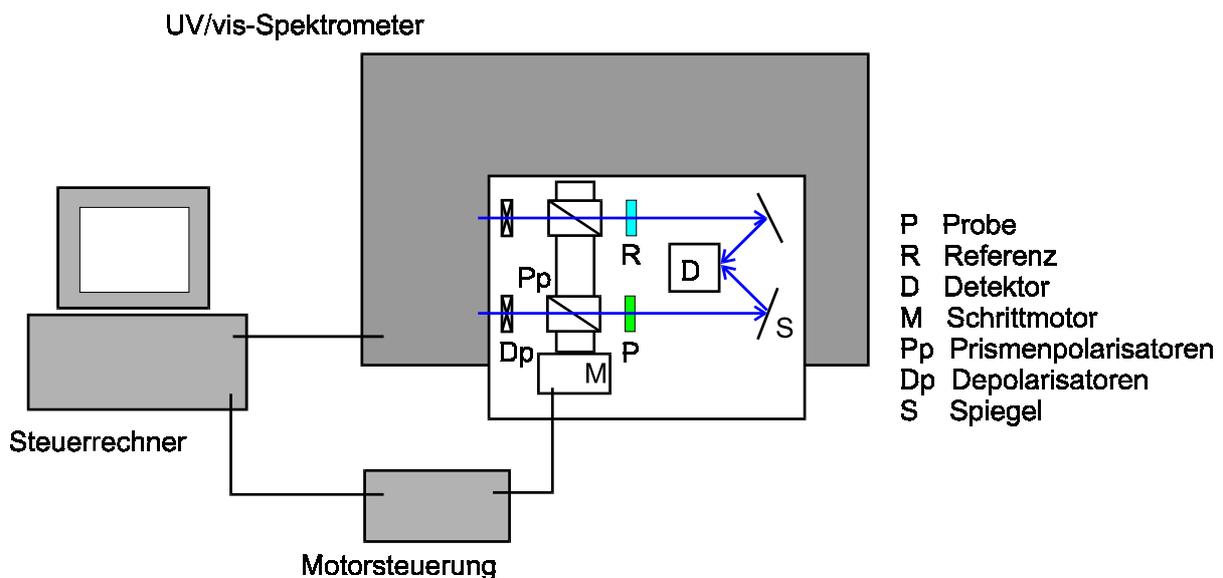


Abb. 1.3: Messaufbau zur Bestimmung der linear polarisierten UV/vis-Extinktion

Für die Ermittlung des Dichroismus nach (3) wurden die gemessenen linear polarisierten Extinktionen einer Kurvenanpassung mit (4) unterworfen und die so gefundenen Werte von E_{\parallel} (Maximum) und E_{\perp} (Minimum) zur Berechnung benutzt.

$$(3) \quad D = \frac{R-1}{R+1}, \text{ wobei } R \text{ das dichroitische Verhältnis } E_{\parallel} / E_{\perp} \text{ ist.}$$

$$(4) \quad E(\Psi) = E_{\parallel} - \lg[1 + \sin^2(\Psi - \Psi_0)(10^{E_{\parallel} - E_{\perp}} - 1)]$$

Ψ ist dabei ein beliebiger Winkel und Ψ_0 der Winkel des Maximums der Extinktion und damit der Ausrichtung des Dichroismus. Die Formel (4) lässt sich aus der Summe der jeweiligen Teiltransmissionen in senkrechter und paralleler Richtung herleiten.

g) Linear polarisierte UV/vis-Mikrospektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Messanordnung aufgebaut, die es gestattet die linear polarisierte UV/vis-Extinktion in sehr kleinen Messbereichen einer Probe zu bestimmen und somit den Dichroismus einer Probe ortsaufgelöst zu charakterisieren. Somit können Messungen in Polydomänenstrukturen oder in verschiedenen Bereichen einer durch Bestrahlung oder Tempern modifizierten Probe durchgeführt werden. Diese Technik erlaubt Differenzierungen innerhalb der Probe zu detektieren, die bei anderen Techniken durch die erheblich größere Messfläche unmöglich sind bzw. ausgemittelt würden.

Das Grundgerät erlaubt ein Umschalten zwischen Mess- und Beobachtungsstrahlengang, wobei die Messblende in das Beobachtungsfeld eingespiegelt wird, so dass interessierende Messorte im Interferenzfarbenbild ausgewählt und ohne örtliche Veränderungen gemessen werden können. Ein Scanning-Tisch erlaubt zudem eine genaue und reproduzierbare Positionierung (Auflösung 0,1 μm). Die Messungen wurden in Arealen mit einem Durchmesser von 2 bis 10 μm durchgeführt.

Für den Aufbau des Messplatzes wurde ein Photomikroskop III (Carl-Zeiss Oberkochen), einem Steuerrechner (HP) und einer Steuereinheit MPC64 (Carl-Zeiss Oberkochen) verwendet. Die Auswahl des Messareals erfolgte mit einem Schnellscanning-Tisch (Carl-Zeiss Oberkochen). Der spektrale Messbereich erstreckt sich von 230 bis 800nm, wobei die spektrale Spaltbreite 1,5nm bis 3nm beträgt. Die Spektrenaufzeichnung erfolgte mit dem Programm λ -scan (Carl-Zeiss Oberkochen), die Übertragung in ein IBM Textformat mittels Lifutil (HP). Der Versuchsaufbau wurde in der Abbildung 1.4 schematisch dargestellt.

Für die polarisierten Messungen wurde das Gerät mit einem Glan-Thompson-Polarisationsprisma ausgerüstet, das über einen Schrittmotor mit dem Steuerrechner in 9° Schritten verfahren werden kann.

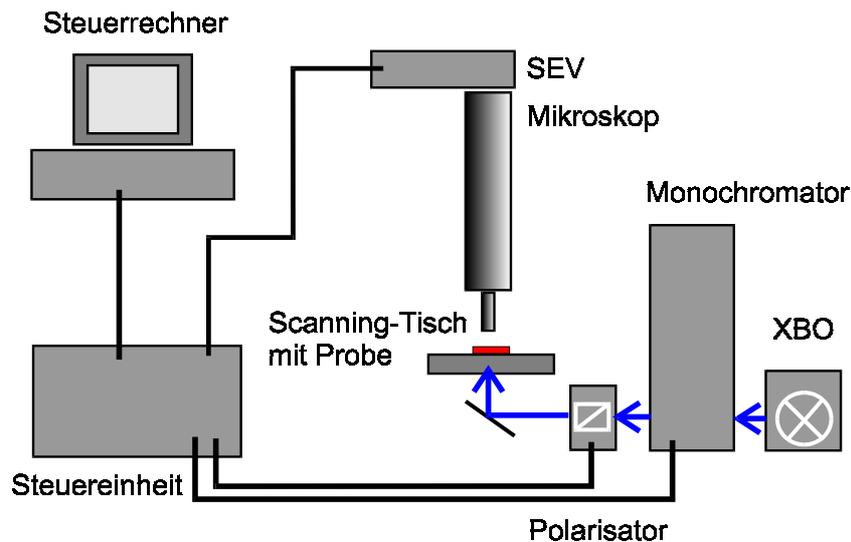


Abb. 1.4: Schematische Darstellung des Aufbaus des Mikroskopspektrometers

Das dazu benötigte Steuerprogramm wurde in HP Basic 4.0 erstellt. Eine 180°-Spektrenserie besteht aus 20 Einzelspektren. Die Berücksichtigung der Eigenpolarisation des Einstrahlspektrometers erfolgt durch die Korrektur der gemessenen Spektren mit einem Satz von Referenzspektren, die für den freien Strahlengang oder an einem Referenzobjekt gemessen werden. Die Eigenpolarisationskorrektur, Spektrenumrechnung, -formatierung und -auswertung wurde mit dem Programm Msmst29 durchgeführt, das ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurde (PDS 7.0, Microsoft).

h) Linear polarisierte FTIR-Spektroskopie

Die linear polarisierte FTIR-Spektroskopie wurde dazu benutzt, Informationen über die Orientierung einzelner Gruppen oder Polymersegmente zu erlangen. Bei Verwendung von CaF_2 -Substraten ist es möglich den gesamten Bereich zwischen 3500 und 1000cm^{-1} zu untersuchen. Kiesel- und andere Glassubstrate erlauben es hingegen nur den Bereich zwischen 2300 bis 2100 zu vermessen, in dem Valenzschwingungen von Dreifachbindungen, wie die Cyano-Streckschwingung, zu beobachten sind. Die Messungen wurden mit einem Mattson RS 1000 vorgenommen, das zusätzlich mit IR-Polarisator (Specac) ausgerüstet wurde. Der Polarisator wird durch einen Schrittmotor verfahren, der vom Messrechner über die Schrittmotorsteuerung betrieben wird. Das Steuerprogramm (M. Rutloh, in PDS 7.0) wurde in Makros eingebunden. Die Korrektur der Eigenpolarisation des Gerätes erfolgte mittels Referenzspektren, die mit dem gleichen Substrat gemessen wurden, mit Hilfe von in der Hersteller-Software erstellten Makros. Der Aufbau des Messplatzes wurde in der folgenden Abbildung 1.5 dargestellt.

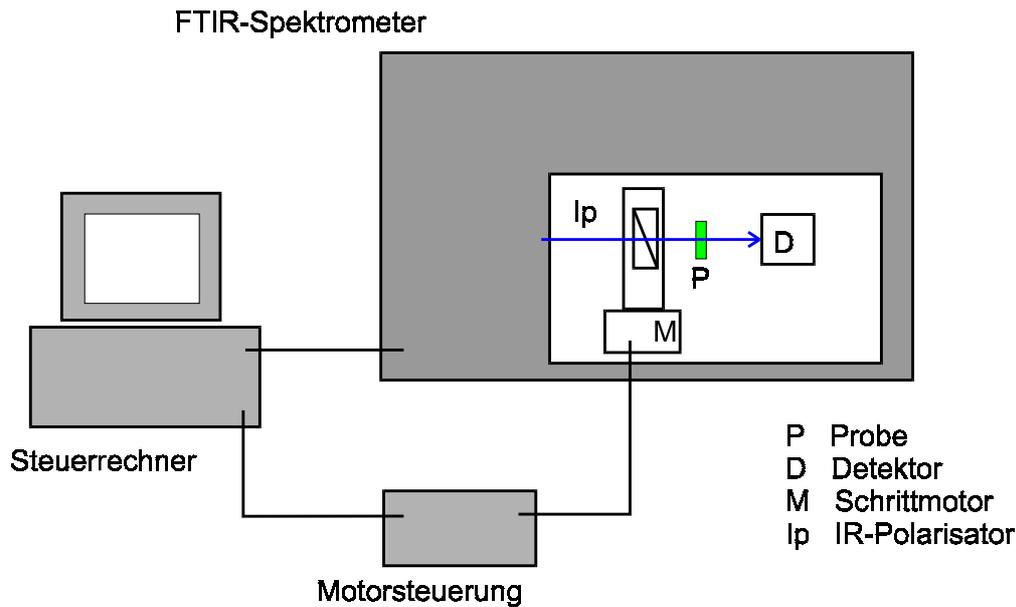


Abb. 1.5: Messaufbau zur Bestimmung der linear polarisierten IR-Extinktion

i) Bestimmung des Gangunterschiedes nach Ehringhaus

Die Methode dient dazu, einen durch Doppelbrechung hervorgerufenen Gangunterschied zu bestimmen und erlaubt damit bei bekannter Schichtdicke die Doppelbrechung zu berechnen. Mit dieser Kompensationsmethode kann der Gangunterschied der Probe unabhängig von der Ausrichtung der optischen Achse in der Probenebene bestimmt werden.

Der Messplatz besteht aus einem Polarisationsmikroskop (Zeiss JENALAB pol), in dem der Kippkompensator (nach Ehringhaus 0.6λ) integriert ist. Die Auswertung erfolgt durch ein RETAMET 2. Bei der Methode wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Gangunterschiede von Probe und Kompensator zu einem Gesamtgangunterschied kombinieren. Bei einem Winkel $\Psi = 90^\circ$ zwischen den Projektionen der beiden optischen Achsen in die Bildebene ist der Gesamtgangunterschied die Differenz der Gangunterschiede und bei $\Psi = 0^\circ$ die Summe beider. Dies kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$(5) \quad \Gamma_{\text{gesamt}} = \Gamma_{\text{probe}} + \cos(2\Psi) \cdot \Gamma_K$$

Zur Messung wird der Gangunterschied der Probe durch den des Kompensators kompensiert. Probe und Kompensator müssen sich in der Helllage zwischen den gekreuzten Polaren des Mikroskops befinden. Der Kompensator besteht aus einer Quarzplatte, deren optische Achse senkrecht zur Plattenfläche ausgerichtet ist. Ein variabler Betrag an Gangunterschied wird dadurch erreicht, dass die Quarzplatte im Strahlengang um den Winkel α aus der Bildebene gedreht (also "gekippt") werden kann. Damit ergibt die Projektion der optische Achse in die Bildebene einen Gangunterschied, der vom Kippwinkel α bestimmt wird. Der Winkel wird

vergrößert, bis die Auslöschung eintritt, d.h. der Gangunterschied der Probe kompensiert ist.

$$\text{Aus (5) wird bei } \Gamma_{\text{gesamt}} = 0 \text{ und } \Psi = 90^\circ: \quad \Gamma_{\text{Probe}} = \Gamma_{\text{Kmax}} * \sin(\alpha * C) \quad (6),$$

wobei C eine Konstante ist, die die Abweichungen des Quarzes vom Idealverhalten wiedergibt. Der Winkel α wird durch das RETAMET 2 gemessen und in den Gangunterschied umgerechnet.

Um die Ergebnisse auf eine bestimmte Wellenlänge zu beziehen und zum Ausgleich der unterschiedlichen Dispersion des Brechungsindex von Quarzplatte und Probe, muss die Messung mit monochromatischem Licht erfolgen. Hierzu wurde ein Metallinterferenzfilter für 633nm verwendet. Zunächst wird jedoch mit polychromatischem Licht der Winkelbereich ausgewählt, bei dem zwischen gekreuzten Polaren keine Interferenzfarbe mehr beobachtet wird, um bei der Bestimmung des Gangunterschiedes die betreffende Ordnung der Auslöschung zu bestimmen.

j) Kurvenanpassung lichtinduzierter Prozesse

Um Zeit- bzw. Induktionskonstanten formulieren zu können, wurde dem zeitlichen Verlauf lichtinduzierter Prozesse eine Funktion vom Typ (7) angepasst. Diese Methode wurde bei der Induktion von Doppelbrechung in isotropen Schichten sowie bei der Reorientierung der Vorzugsrichtung in anisotropen Schichten angewendet.

$$(7) \quad Y(X) = Y_0 + A_1 * (1 - \text{EXP}[-X/\tau_1]) + A_2 * (1 - \text{EXP}[-X/\tau_2]) + A_3 * (1 - \text{EXP}[-X/\tau_3])$$

Y stellt die modifizierte Größe dar, zum Beispiel die induzierte Doppelbrechung oder den Reorientierungswinkel und X die Bestrahlungszeit oder -dosis.

Aus den so ermittelten τ_i -Werten wurden mittlere Zeit- bzw. Induktionskonstanten (C_m) durch gewichtete Mittlung errechnet, um die Kinetik der verschiedenen Prozesse vergleichen zu können. Die Wichtung erfolgte über den jeweiligen Anteil von τ_i am Gesamtprozess, der durch die Faktoren A_i beschrieben wird.

$$(8) \quad \tau_m = \sum \tau_i * A_i / (A_1 + A_2 + A_3)$$

$$(9) \quad C_m = 1/\tau_m$$

(k) Polarisationsmikroskopische Untersuchung und Dokumentation

Das Steropolarisationsmikroskop GSZ400 (Zeiss) erlaubt aufgrund seiner variablen Vergrößerung eine qualitative Beurteilung der doppelbrechenden Eigenschaften über die gesamte Probenfläche. Durch Voruntersuchungen im Stereopolarisationsmikroskop können interessante Probenorte oder Probenbereiche mit starker Ausprägung der interessierenden Eigenschaften gefunden und durch Photographien dokumentiert werden. Dadurch kann eine

optimale und nachvollziehbare Auswahl getroffen oder die Ergebnisse anderer Methoden geprüft werden. Auch können Gradienten im doppelbrechenden Verhalten der Probe festgestellt werden, die durch lokale Störungen oder durch Schwankungen der Probenstärke verursacht werden. Die dem Bericht beigelegten polarisationsmikroskopischen Aufnahmen wurden mit diesem Gerät oder anderen Polarisationsmikroskopen aufgenommen.

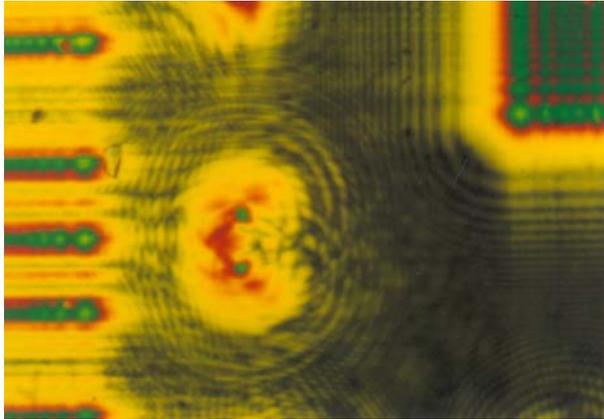


Bild 1: Durch Kontaktbelichtung mit Maske erzeugte Struktur in A320 (isotrope Schicht, 2 μ m Zelle, gekreuzte Polarisatoren – gP, 100fach vergrößert – 100x)



Bild 2: Über eine Glasfaser induzierte Doppelbrechung in M7H20 (25 μ m Zelle, 100x, gP)

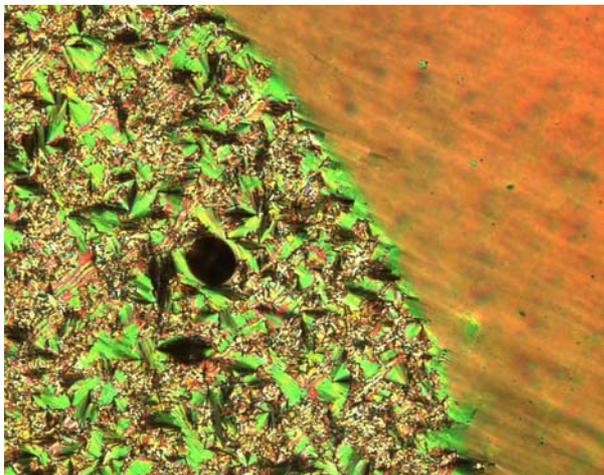


Bild 3: Textur (links im Bild) und orientierter Bereich (rechts) des smektischen Polymers A320 in einer 2 μ m Zelle (gP, x100 vergrößert)

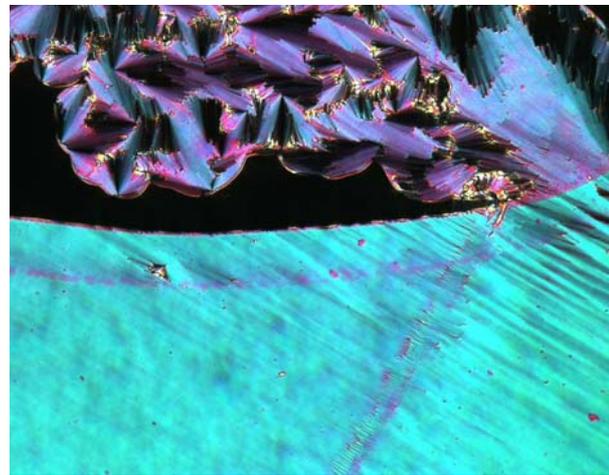


Bild 4: Textur (oben) und orientierter Bereich (unten) des smektischen Polymers A820 in einer 2 μ m Zelle (gP, x100)

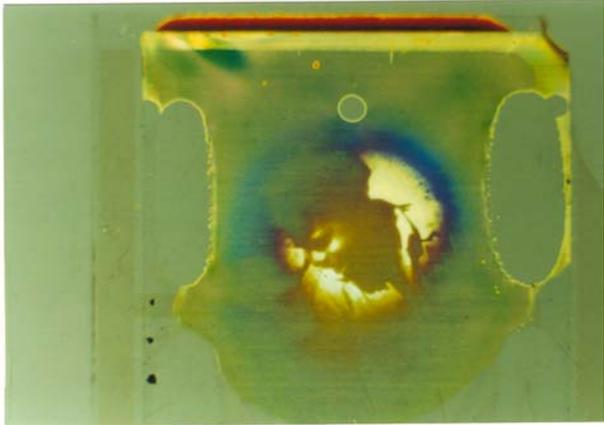


Bild 5: Durch Kontaktbelichtung mit einem Negativ eingeschriebenes Bild (A320, 2 μ m Zelle, parallele Polarisatoren – pP, x4)

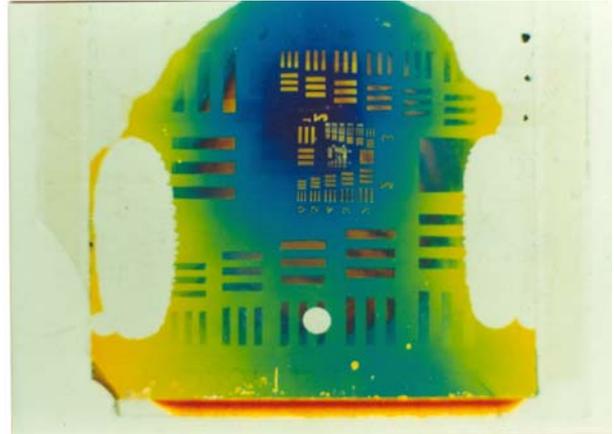


Bild 6: Durch Kontaktbelichtung mit einer Testmaske eingeschriebene Struktur (A320, 2 μ m Zelle, pP, x4)

Bild 7: Durch Photoreorientierung erzeugte Reflexion der Probe (A620, 2 μ m Zelle)

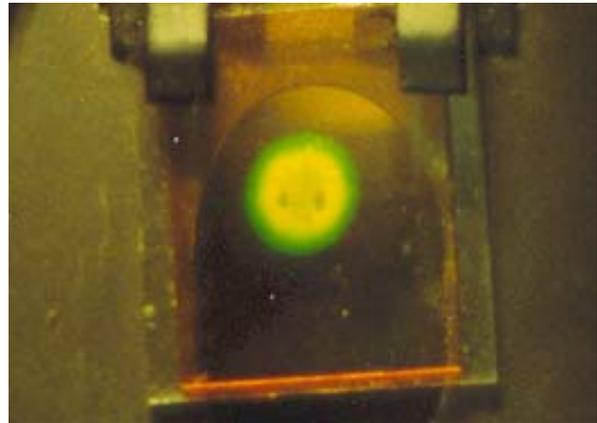


Bild 8: Polarisationsmuster, durch Photoreorientierung mittels Hanle-Depolarisator eingeschrieben (LB-Multilayer G2, 120 Doppelschichten, ca. 2 μ m, x50)



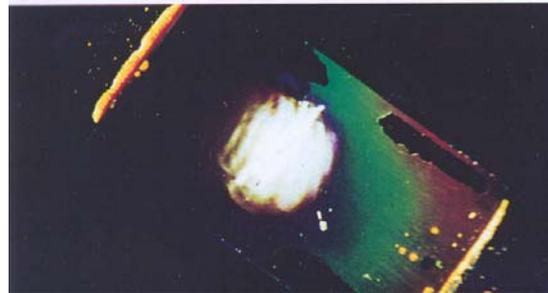
Photoreorientierung von A520 bis A540 (2 μ m Zellen, Bilder 9 bis 18)

Helllage

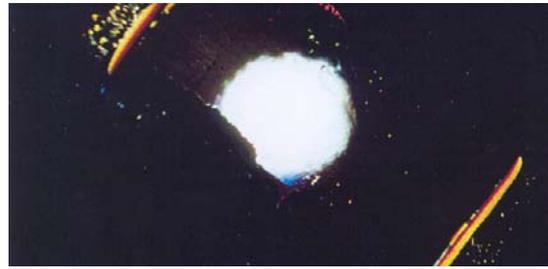
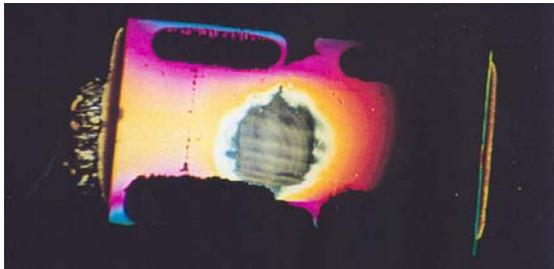
Ausgangszustand (45° zum Polarisator)

Dunkellage (0°)

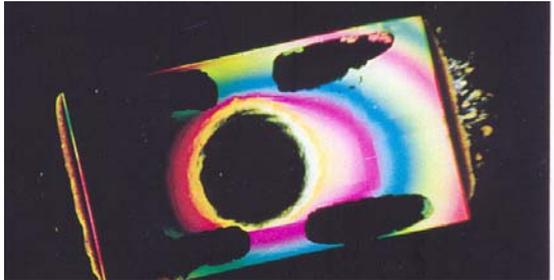
A520



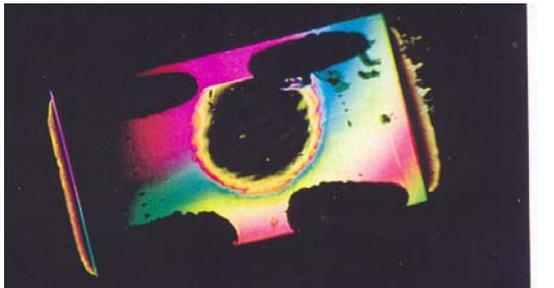
A525



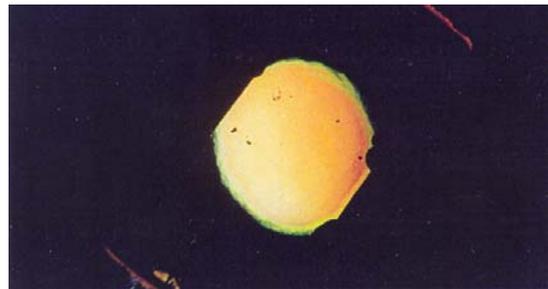
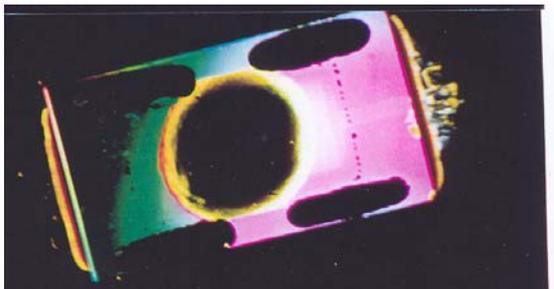
A530



A535



A540

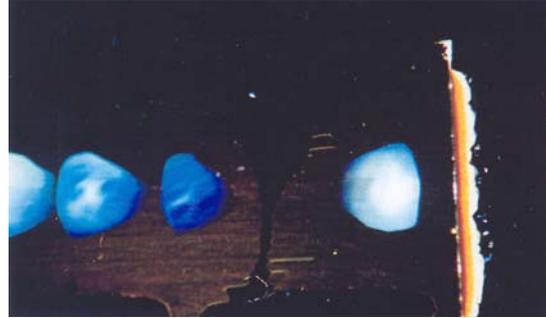
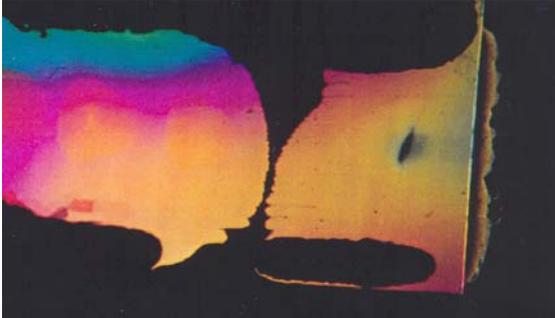


Photoreorientierung von M4L50 bis M4L75a (2 μ m Zellen, Bilder 19 bis 28)

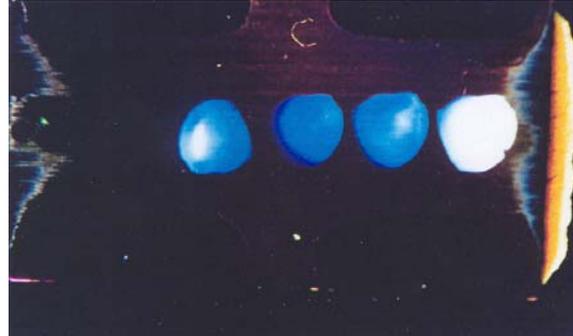
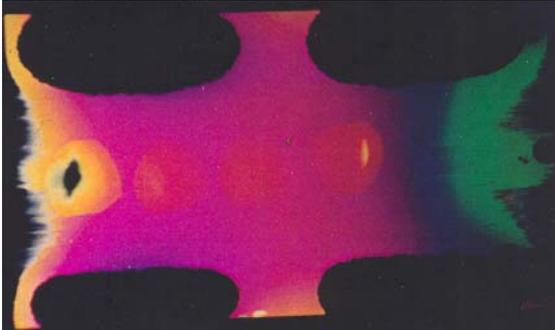
Helllage
Ausgangszustand (45° zum Polarisator)

Dunkellage (0°)

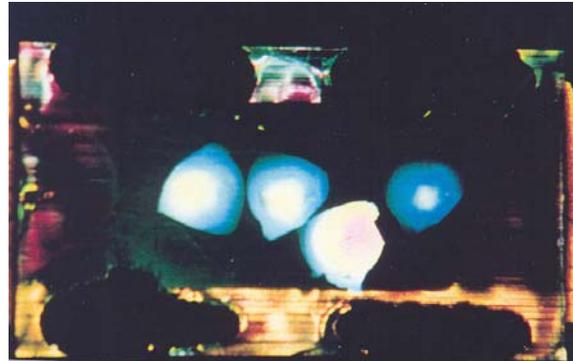
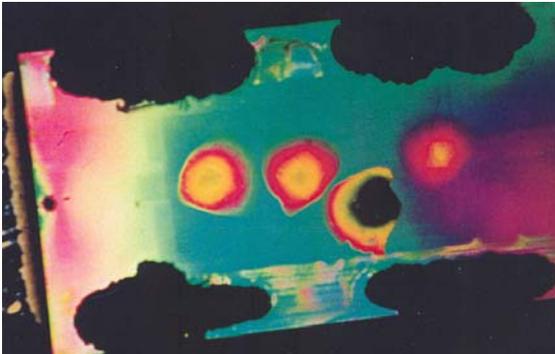
M4L50



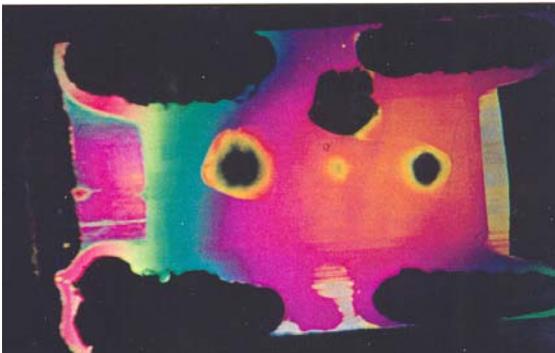
M4L50a



M4L75



M4L75a



B *Untersuchte Polymere*

Die folgenden Polymere wurden von Herrn R. Ruhmann synthetisiert und charakterisiert:
(KAI e.V., Zentrum für Makromolekulare Chemie, Berlin - Adlershof)

	Polymerstruktur	Phasenumwandlungen /°C	$\Sigma\Delta H_i$ /kJmol ⁻¹
M1		g 87 i	-
M1A		g 97 i	-

Tab. 2.1: Strukturen und thermische Daten der untersuchten Azobenzene-Polymere

Die folgenden Polymere wurden von Frau S. Czaplá synthetisiert und charakterisiert:
(Technische Universität Berlin, Inst. für Technische Chemie)

	Polymerstruktur	M_w / 10 ³ g/mol	Phasenumwandlungen /°C	$\Sigma\Delta H_i$ /kJmol ⁻¹
M3		38	g 51 s _A 166 i	2,35
M3G50		37	g 68 s _A 126 n 132 i	1,23
M4		52	g 96 s _B 101 s _A 119 n 144 i	3,42
M5		-	g 125 s _B 132 s _A 221 n 223 i	3,55
M5F50		46	g 84 s _A 172 i	3,94

Tab. 2.2: Strukturen und thermische Daten der untersuchten Azobenzene-Polymere

Die folgenden Polymere wurden von Frau S. Czapla synthetisiert und charakterisiert:
(Technische Universität Berlin, Inst. für Technische Chemie)

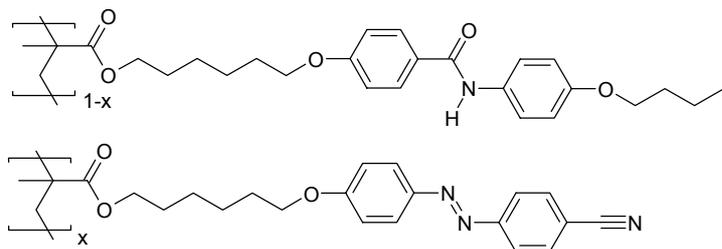


Abb. 2.1:
Polymerstruktur der Reihe M3Fx

Polymer	x	$T_x / ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta H / \text{kJ/mol}$	$M_n / 10^3 \text{g/mol}$
M3F10	0,084	g 63 s _A 166 i	4,25	44
M3F25	0,235	g 56 s _A 169 i	3,90	45
M3F50	0,496	g 52 s _A 168 i	2,35	46
M3F75	0,731	g 51 s _A 162 i	1,87	50
M3F90	0,894	g 48 s _A 162 i	1,75	45
M3	1,00	g 51 s _A 166 i	2,35	38

Tab. 2.3: Zusammenstellung Polymer- und thermischer Daten der Polymerreihe M3Fx

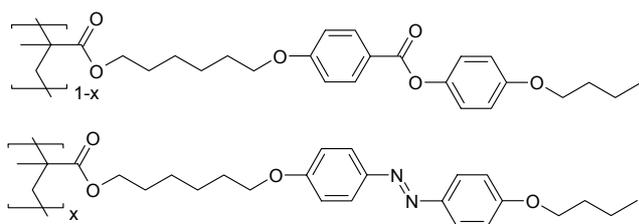


Abb. 2.2:
Allgemeine Strukturformel der
Polymerserie M4Lx

Polymer	x	Phasenübergänge / $^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta H / \text{kJ/mol}$	$M_n / 10^3 \text{g/mol}$
M4L50	0,5	g 46 s _A 106 n 124 i	5,0	60
M4L50a	0,5	g 41 s _A 101 n 121 i	4,82	25
M4L75	0,75	g 63 s _A 109 n 134 i	4,7	57
M4L75a	0,75	g 55 s _A 97 n 125 i	4,2	13

Tab. 2.4: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie M4Lx

Die folgenden Polymere wurden von Herrn U. Gessner synthetisiert und charakterisiert:
(Technische Universität Berlin, Inst. für Technische Chemie)

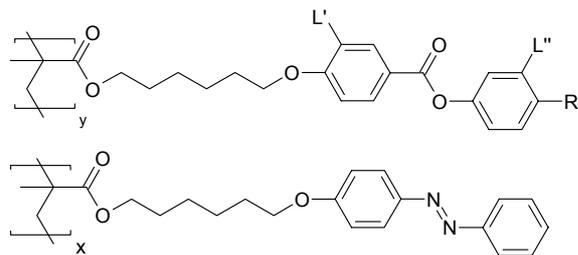


Abb. 2.3:
Polymerstruktur der Reihe M2X

Polymer	x	L'	L''	R	T _x / °C	ΣΔH / kJ/mol	M _n / 10 ³ g/mol
M2	1.00	-	-	-	g 49 s _A 65 i	1.66	11.2
M2B	0.40	H	H	-OMe	g 43 s _A 69 n 82 i	2.80	22.8
M2C	0.40	Br	H	-OMe	g 48 i	-	16.9
M2D	0.40	Br	H	-OBu	g 38 n 56 i	0.69	20.9
M2E	0.40	H	-OMe	-OMe	g 41 i	-	12.7

Tab. 2.5: Zusammenstellung struktureller und thermischer Daten der Polymerreihe M2X

Die folgenden Polymere wurden von Herrn S. Kostromin synthetisiert und charakterisiert:
(Staatl. Universität Moskau, Fachbereich Chemie)

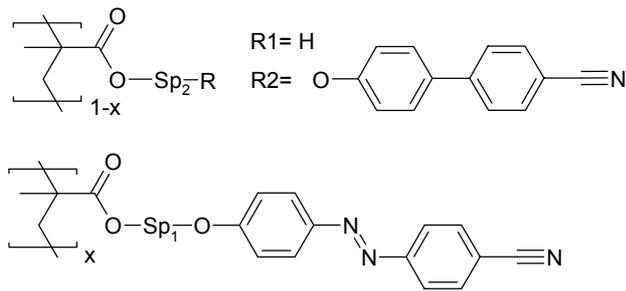


Abb. 2.4:
Allgemeine Struktur der untersuchten Copolymere
(* Bindung zum Nachbaratom)

Polymer	x	Sp ₁	Sp ₂	R	LC (°C)	ΔH (kJ/mol)
M6J60	0.20	*-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R1	g 118 i	-
M6J60	0.60	*-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R1	g 123 i	-
M6K40	0.40	*-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -*	R2	g 86 i	-
M7H20	0.20	*-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 101 i	-
M7H40	0.40	*-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 88 i	-
M7H60	0.60	*-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 77 i	-
M7H80	0.80	*-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 67 lc 90 i	0.66
M8H40	0.40	*-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 93 lc 119 i	0.38
M9H40	0.40	*-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 105 i	-
M6H40	0.40	*-CH ₂ -CH ₂ -*	*-CH ₂ -*	R2	g 107 lc 128 i	0.29

Tab. 2.6: Strukturelemente, thermische Daten und Phasenumwandlungsenthalpien der Copolymere

Die folgenden Polymere wurden von Herrn S. Kostromin synthetisiert und charakterisiert:
(Staatl. Universität Moskau, Fachbereich Chemie)

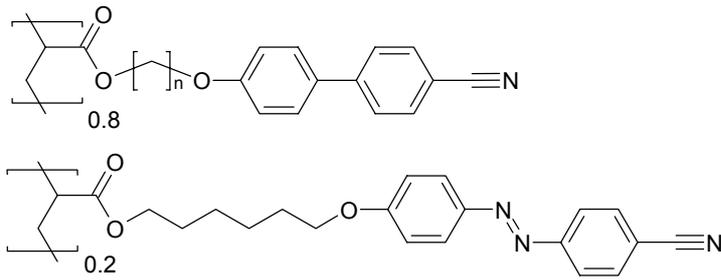


Abb. 2.5: Allgemeine Strukturformel der Polymerserie An20

Polymer	Spacer n	Phasenübergänge /°C	$\Sigma\Delta_u H / \text{kJmol}^{-1}$
A220	2	g 76 n 101 i	0,36
A320	3	g 61 s _A 91 i	0,07
A420	4	g 55 n 113 i	0,28
A520	5	g 38 s _A 104 n 110	1,3
A620	6	g 40 n _R 71 s _A 106 n 121	0,92
A720	7	g 29 s _A 123 i	1,5
A820	8	g 29 s _A 123 i	1,57

Tab. 2.7: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie An20

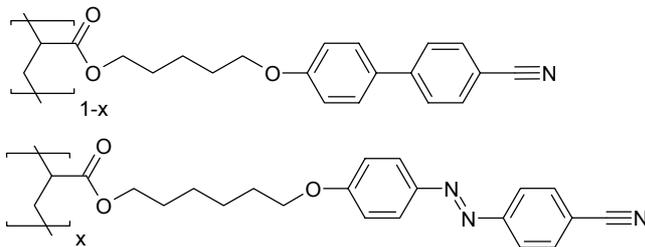


Abb. 2.6:
Allgemeine Strukturformel der Polymerserie A5x

Polymer	x	T _g / °C	T _{lc} / °C	$\Sigma\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$
A520	0,20	38	s _A 104 n 110 i	1,3
A525	0,25	39	s _A 103 n 112 i	*
A530	0,30	37	s _A 101 n 107 i	*
A535	0,35	40	s _A 102 n 109 i	*
A540	0,40	38	s _A 105 n 110 i	1,2

Tab. 2.8: Thermotropes Phasenverhalten und Phasenumwandlungsenthalpien der Polymerserie A5x
(* Daten nicht verfügbar)

Die folgenden Polymere wurden von Herrn H. Menzel synthetisiert und charakterisiert:
(Universität Hannover, Inst. für Makromolekulare Chemie)

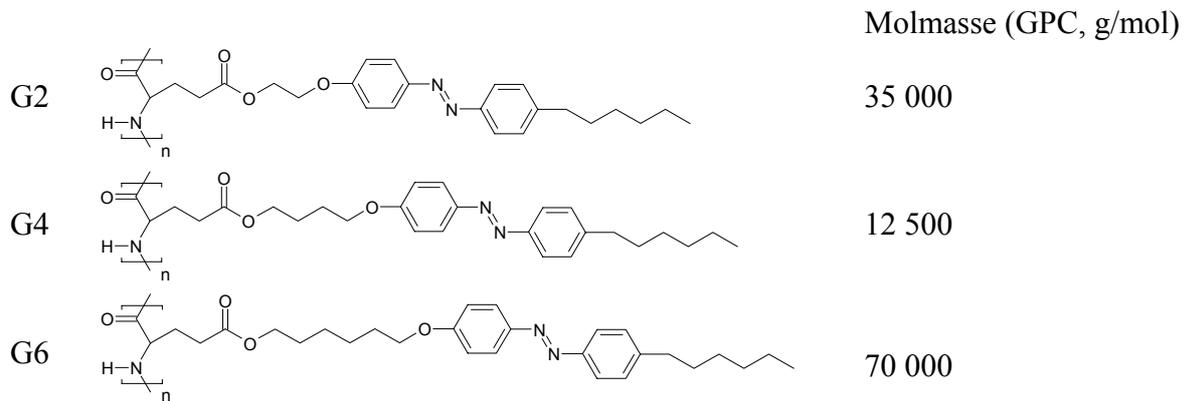


Abb. 2.7: Primärstruktur der untersuchten Polyglutamate

Tab. 2.9: Molmassen

Polymer	$T_g/^\circ\text{C}$	1. Peak		2. Peak	
		$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$
G2	36	-	-	180	2,67
	-	-	-	184	1,84
	33	-	-	178	1,62
G4	-	-	1,17	183	6,17
	-	-	-	184	4,23
	37	81	0,19	178	2,13
G6	-	58	0,48	164	6,56
	-	-	-	163	6,51
	-	52	0,09	161	6,29

Tab. 2.10: Temperaturen und Enthalpien von Phasenübergängen der Polyglutamate G2, G4 and G6 (erste / zweite Heizkurve / nach Temperieren)

Die folgenden Polymere wurden von Herrn M. Rüther synthetisiert und charakterisiert:
(Universität Hannover, Inst. für Makromolekulare Chemie)

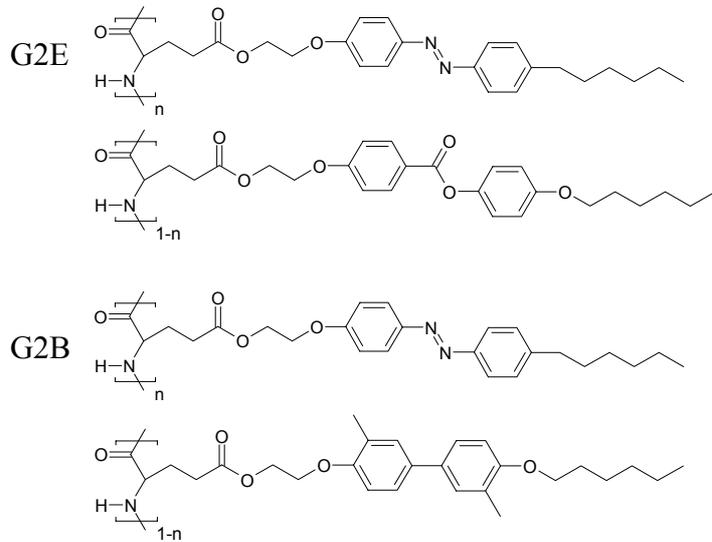


Abb. 2.8:
Primärstruktur der untersuchten
Polyglutamate

	n	M _w (g/mol)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΣΔH (kJ/mol)
G2E	0,15	30.000	58	191	2.11
	0,42	16.000	58	185	1.83
G2B	0,20	52.000	47	135	0.16
	0,43	52.000	49	145	0.83
	0,73	52.000	49	165	2.21
G2	1,00	35.000	33	178	2.67

Tab. 2.11: Molmasse und Phasenverhalten der untersuchten Copolyglutamate (erste Heizkurve, 10K/min)

C *Verwendete Abkürzungen und Symbole*

Abkürzungen:

Abh.	Abhängigkeit
Ar+	Argon-Ionen (Laser)
DSC	Differentialkalorimetrie (d ifferential s canning calorimetry)
E	gestreckte Form eines Konstitutions-Isomers (e ntgegen)
FTIR	F ourier t ransformations- I nfrarot (Spektroskopie)
HBO	Hochdruckquecksilberlampe
HeNe	H elium- N eon (Laser)
IR	I nfrarot (Strahlung)
LC	Flüssigkristall (l iquid c ystal)
LCP	flüssigkristallines Polymer (l iquid c rystalline p olymer)
THF	T etrahydrofuran
vis	sichtbar (Strahlung)
XBO	Hochdruckxenonlampe
Z	gewinkelte Form eines Konstitutions-Isomers (z usammen)

Symbole:

C	Konstante (Zeit- oder Induktions-)
D	Dichroismus (siehe Gleichung (3))
Δn	Doppelbrechung
E	Extinktion, $E = -\log(T)$
E_{\parallel}	linear polarisierte Extinktion, parallel zu einer bestimmten Richtung
E_{\perp}	linear polarisierte Extinktion, senkrecht zu einer bestimmten Richtung
I	Intensität
λ	Wellenlänge
R	Verhältnis, z.B. dichroitisches Verhältnis $R = E_{\parallel} / E_{\perp}$
T	Transmission, $T = I/I_0$
T_g	Glasübergangstemperatur

D Eigene Publikationen und Patente

Publikationen:

- H. Menzel, M.L. Hallensleben, A. Schmidt, W. Knoll, Th. Fischer, J. Stumpe, "Langmuir-Blodgett-Films of Photochromic Polyglutamates, IV. Spectroscopic and Structural Studies on LB-Films of Copolyglutamates bearing Azobenzene Moieties and Long Alkyl Chains", *Macromolecules*, **26**, 3644-3469, 1993
- J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, S. Kostromin, S. Ivanov, V. Shibaev, R. Ruhmann, „Photoinduced optical anisotropy in amorphous films of liquid crystalline polymers” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **253**, 1-10, 1994
- J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, S. Kostromin, „Photoinduced optical anisotropy in films of photochromic liquid crystalline polymers”, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem*, **80**, 453,-459, 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
- J. Stumpe, L. Läscher, T. Fischer, T. Geue, „Photoinduzierte optische Anisotropie in LB-Schichtsystemen, flüssigkristallinen und amorphen Polymeren“, *J. Inf. Rec. Mats.*, **21**, 449-455, 1994
- H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, Th. Fischer „Langmuir-Blodgett Films of Photochromic Polyglutamates VI. SAXS and UV/Vis Studies on the Structure and Structural Changes in LB-Films of Polyglutamates with Azobenzene Moieties tethered by Alkylspacers of Different Length” *Langmuir*, **10**, 1926-1933, 1994
- L. Läscher, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Ruhmann, „Optical Anisotropy in Amorphous Films of Photochromic Polymers due to Photochemically Induced Orientational Order”, *J. Inf. Rec. Mats.*, **21**, 635,-638, 1994
- Th. Fischer, L. Läscher, J. Stumpe, S. Kostromin, „Photoinduced Optical Anisotropy in Films of Photochromic Liquid Crystalline Polymers”, *J. Inf. Rec. Mats.*, **21**, 639-643, 1994
- J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, S. Kostromin, R. Ruhmann, „Photochemically Induced Optical Anisotropy in Liquid Crystalline and Amorphous Polymers”, *Proc. of the Liquid Crystal Conf., Freiburg*, **1994**, 8, 1-6
- J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, M. Rutloh, S.G. Kostromin, R. Ruhmann, „Influence of the supramolecular Order on the Light induced Reorientation Process in Photochromic Side Group Polymers”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **261**, 371-381, 1994
- J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, “Photochemically Induced Changes of Structures in LB Multilayers of Amphotropic Polymers”, *Proc. Liquid Crystal Conference, Freiburg*, **1995**, 55, 1-4
- J. Stumpe, Th. Fischer, H. Menzel, “Langmuir-Blodgett-Films of Photochromic Polyglutamates, Relation between Photochemical Modification and Thermotropic Properties”, *Macromolecules*, **29**, 2831-2842, 1996
- J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, “Photo-orientation in LB Multilayers of Amphotropic Polymers”, *Thin Solid Films*, **284-285**, 606-611, 1996
- J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin, R. Ruhmann, „Photoorientation in Amorphous and Aligned Films of Photochromic Liquid Crystalline Polymers”, *Thin Solid Films*, **284-285**, 252-256, 1996
- J. Stumpe, M. Rutloh, L. Läscher, Th. Fischer, R. Ruhmann, “Photo-orientation in Amorphous and Aligned Films of photochromic Liquid Crystalline Polymers Containing Different Ratio of Azobenzene Side Groups”, *Macromolecules*, submitted 1999
- V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, S. A. Ivanov, Th. Fischer, L. Läscher, J. Stumpe, “Orientational Phenomena in Comb-Shaped Liquid Crystalline Polymers Induced by Laser Beam Irradiation”, *Macromol. Symp.*, **96**, 157-159, 1995
- S. Pade, H. Schmidt, Th. Fischer, J. Stumpe, “Fluorescence of Side Chain Polymers with Benzanilide Moieties”, *J. Inf. Recording*, **23**, 117-121, 1996
- J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, H. Menzel, “Photoorientation in LB Multilayers of Amphotropic Polymers with Azobenzene Moieties”, *J. Inf. Recording*, **22**, 469-473, 1996
- J. Stumpe, Th. Fischer, Th. Geue, A. Ziegler, H. Menzel, „Photoorientation in LB Multilayers of thermotropic Polymers”; *Proc. Liquid Crystal Conference, Freiburg*, **25**, 10, 1-5, 1996
- J. Stumpe, Th. Fischer, A. Ziegler, Th. Geue, H. Menzel, “Photoorientation in LB Multilayers of Thermotropic Polymers”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 245-252, 1997.

- Th. Fischer, L. Läscher, M. Rutloh, S. Czaplá, J. Stumpe, "Competition of Self-organization and Photoorientation in Liquid Crystalline Polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **299**, 293-299, 1997.
- Th. Fischer, L. Läscher, S. Czaplá, J. Rübner, J. Stumpe, "Interdependence of Photoorientation and Thermotropic Self-Organization in Photochromic Liquid Crystalline Polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 213-220, 1997.
- Th. Fischer, H. Menzel, J. Stumpe, "Photoreorientation of Azobenzene Side Groups of a Thermotropic "Hairy rod" Polyglutamate in LB Multilayers", *Supramolecular Science*, **4**, 543-547, 1997.
- H. Menzel, M. Rütger, J. Stumpe and Th. Fischer, "Discrimination of Structural Order and Chromophore Aggregation as Factors Effecting the Photo-reorientation of Azobenzene in Copolyglutamate LB Films", *Supramolecular Science*, **5**, 49-59, 1998.
- Th. Fischer, H. Menzel and J. Stumpe, "Photo-reorientation of Azobenzene Side Groups in LB Multilayers of a Thermotropic "Hairy rod" Polyglutamate", *Proc. Liquid Crystal Conference, Freiburg*, **26**, 14, 1-4, 1997.
- J. G. Meier, J. Stumpe, B. Fischer, C. Thieme, Th. M. Fischer, F. Kremer, T. Öge, and R. Zentel, "Optical Suppression of Ferroelectricity in Polysiloxane Copolymers with Chiral and Photochromic Side Groups", *J. of Polymers for Advanced Technologies*, **9**, 665-671, 1998,
- J. Stumpe, Th. Fischer, M. Rutloh and J. G Meier, "Photo-Induced "Command Effects" in LC Polymers by the Combination of Photoorientation and Thermotropic Self-organization", *Polymer Preprint*, **39**, 308-309, 1998.
- A. Ziegler, Th. Fischer, H. Menzel, J. Stumpe, "Photo-Induced Modification and Photo-Orientation in LB Multilayers of Thermotropic Polymers Containing Azobenzene Side Groups", *Polymer Preprint*, **39**, 322-323, 1998.
- H. Menzel, M. Rütger, J. Stumpe and Th. Fischer, "Discrimination of Structural Order and Chromophore Aggregation as Factors Effecting the Photo-Reorientation of Azobenzene in Copolyglutamate LB Films", *Polymer Preprint*, **39**, 302-303, 1998.
- J. Stumpe, Th. Fischer, M. Rutloh, R. Rosenhauer and J. G Meier, "Photoinduced Alignment of LC Polymers by the Combination of Photoorientation and Thermotropic Self-organization", *SPIE* **3800**, 150-163, 1999.
- R. Rosenhauer, Th. Fischer, S. Czaplá, J. Stumpe, A. Vinales, M. Pinol, J. L. Serrano, "Photo-Induced Alignment of LC Polymers by Photoorientation and Thermotropic Self-Organisation", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **364**, 295-304, 2001.
- H. Eichhorn, Th. Fischer, J. Stumpe, "Metal Ion Mediated Mesomorphism and Thin Film Behaviour of Amphotropic Tetraazaporphyrin Complexes", *J. Material Chemistry*, **11**, 1576-1584, 2001,
- E. Wolarz, Th. Fischer, J. Stumpe, "Photoorientation in thin aligned side-group liquid crystalline Copolysiloxanes doped with azobenzene and stilbene derivatives", *Thin Solid Films*, **424**, 179-185, 2003.
- R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, R. Gomez, M. Pinol, J. L. Serrano, D. Broer, "Light-induced Orientation of Dyes in Azobenzene containing LC Polymers", *Proc. SPIE*, Vol. 4799, 121-135, 2002.
- J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, Ch. Kempe, K. Gharagozloo- Hubmann, O. Kulikovska, "Orientation and Diffusion Processes for Advanced Displays", *SID Digit ASID'04*, 118-121, **2004**
- J. Stumpe, Th. Fischer, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. C. Jung, Ch. Kempe, O. Kulikovska "Anisotropic Films and holographic Gratings for Advanced Displays", *Proc. 18th Electronic Displays*, 2003, **110-116**.
- E. Wolarz, Th. Fischer, J. Stumpe, "Photoorientation in a Liquid Crystalline Side Chain Polysiloxanes with azobenzene admixture", *MCLC*, subm., 2004.
- R. Gimenez, M. Millaruelo, A. Viñuales, J. L. Serrano, M. Piñol, R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, "Synthesis and photophysical behavior of liquid crystalline terpolymers containing azobenzene and dye moieties", *Polymer*, subm., 2005.
- R. Rosenhauer, Th. Fischer, J. Stumpe, A. Vinales, R. Gimenez, M. Pinol, J. L. Serrano, D. Broer, "Light-Induced Orientation of Liquid Crystalline Terpolymers containing Azobenzene and Dye Moieties", *Macromolecules*, 2004, in press.

Patente:

J. Stumpe, L. Läscher, T. Fischer, R. Ruhmann, V. Shibaev, S. Kostromin, S. Ivanov, U. Claussen, „Flächenhafte Gebilde aus Seitenkettenpolymeren“ P 43 10368.5 vom 30. 3. 1993

D. Haarer, Th. Bieringer, R. Ruhmann, R. Wuttke, C. Eisenbach, K. Fischer, J. Stumpe, L. Läscher, Th. Fischer, U. Claussen, „Verfahren zur Verstärkung von Informationen in photoadressierbaren Seitenkettenpolymeren“ P 44 31 823.5 vom 7. 9. 1994

J. Stumpe, R. Rosenhauer, Th. Fischer, E. Poetsch, „Polymerizable, luminescent compounds and mixtures, luminescent polymer materials and their use“, EM 1212 P 010905a

J. Stumpe, R. Rosenhauer, Th. Fischer, E. Poetsch, „Polymerizable, luminescent compounds and mixtures, luminescent polymer materials and their use, EM 1213 P DK 010910a