

Untersuchungen zur Herausbildung von  
Anisotropie und Oberflächenreliefs  
in Seitenketten-Polyestern

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt dem Rat der  
Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Diplom-Physiker Daniel Bublitz

geboren am 22. April 1975 in Jena

**Gutachter:**

1. ....

2. ....

3. ....

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: .....

Tag der öffentlichen Verteidigung: .....

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einordnung der Arbeit . . . . .	1
1.2	Ziele der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlegende Experimente an Seitenkettenpolyestern</b>	<b>5</b>
2.1	Photoanisotrope Eigenschaften der verwendeten Polymere . . . . .	5
2.2	Messung des Verhältnisses $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ . . . . .	12
2.3	Messung der Zeitkonstante der Anisotropie . . . . .	18
2.4	Verformung frei schwimmender Polymerfilme . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Diskussion vorhandener Modelle für die Entstehung der Oberflächenreliefs</b>	<b>33</b>
3.1	Thermisches Modell . . . . .	33
3.2	Gradientenmodell . . . . .	35
3.3	Janossymodell . . . . .	39
3.4	Meanfieldtheorie . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Eigenes Modell für die Oberflächenreliefbildung</b>	<b>48</b>
4.1	Mikroskopisches Modell zur Erklärung der Filmverformung . . . . .	48
4.2	Makroskopisches Modell der Reliefformation . . . . .	55
4.3	Mathematisches Modell der Polymerverformung . . . . .	58
4.4	Oberflächenreliefbildung unter Berücksichtigung von Transporteffekten	76
4.5	Berechnung von Single-Beam-Reliefs . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Experimentelle Verifizierung der Modellrechnung</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>90</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>98</b>
Lebenslauf	
Ehrenwörtliche Erklärung	
Danksagung	

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Einordnung der Arbeit

Die optische Speicherung von Informationen hat in den letzten 15 Jahren seit der Entwicklung der CD stark zugenommen. Anfänglich wurden Daten nur in einer strukturierten Aluminiumschicht statisch gespeichert. Mit der Entwicklung schnellerer Rechner, die immer größere Datenmengen verarbeiten konnten, wuchs die Nachfrage nach einem wiederbeschreibbaren optischen Speichermedium mit einer hohen Datenkapazität. Diese Forderungen an neuartige Speichermedien führten zur Entwicklung von beschreibbaren CD-Rohlingen. Bei diesen CD-Rohlingen wird eine absorbierende Farbstoffschicht durch einen Schreiblaser in ihren Eigenschaften irreversibel verändert. Ein anderes Grundprinzip Daten optisch zu speichern, kommt bei wiederbeschreibbaren CD-Rohlingen sogenannten CD-RW zum Einsatz. Bei diesen Datenspeichern werden die Informationen in einer optisch aktiven Schicht reversibel, durch Phasenübergänge zwischen einer kristallinen und einer amorphen Materialkonfiguration, gespeichert. Mit den von uns untersuchten photoanisotropen Polymeren sollen Speicher mit noch höherer Kapazität entwickelt werden. Photoanisotrope Polymere reagieren nicht nur auf die Intensität, sondern auf den elektrischen Feldstärkevektor einer einfallenden Lichtwelle. Der Effekt, daß Materialien auch auf den Polarisationszustand einer Lichtwelle reagieren können, wurde schon 1920 von Weigert [1] an Silberchloridschichten erstmalig beschrieben. Eine erste mathematische Beschreibung des Effektes wurde von Kakichashvili et al. 1974 [2, 3, 4] eingeführt und von Nikolova et al. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11] und Wagner et al. [12, 13, 14, 15, 16] weiterentwickelt. Nach der Formulierung eines

mathematischen Modells für die Ausbildung der lichtinduzierten Anisotropie wurden photoanisotrope Polymere verstärkt hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der optischen Informationsspeicherung und -verarbeitung untersucht. Die Entwicklung geeigneter Medien hat sich auf organische Polymermoleküle orientiert, die Azogruppen enthalten. Durch wiederholte Isomerisationsreaktionen der Azobindung können sich Teile der Polymerketten ausrichten, und das Polymer wird in den beleuchteten Bereichen anisotrop. Durch die Speicherung verschiedener Polarisationszustände der Schreibwelle kann sowohl die Speicherkapazität als auch die Schreib- und Auslesegeschwindigkeit eines auf photoanisotropen Polymeren basierenden Speichermediums erhöht werden. Verschiedene große Firmen wie IBM oder Bayer wollen in den nächsten Jahren optische Speicher auf der Basis von photoanisotropen Azo-Polymeren entwickeln und auf den Markt bringen. Die Firma Bayer [17] plant bis zum Jahr 2003 die Entwicklung einer Polymer-DVD mit einer Speicherkapazität von bis zu 50 GB. Die Speicherkapazität magnetischer Speicherschichten ist heute dennoch höher als die optischer Speicher. Optische Speicher bieten aber die Möglichkeit, Informationen nicht nur in einer Schicht, sondern in sehr vielen Schichten eines dicken Speichermediums aufzuzeichnen. Dadurch könnte in dicken "HOLO-CDs" über 1 Terabyte an Daten gespeichert werden. Die Entwicklung dieser Art der optischen Speichertechnologie wird frühestens 2005 zu ersten kommerziellen Produkten führen.

1995 wurde von Kim et al. [18] und Rochon et al. [19] erstmals ein physikalisch sehr interessanter Effekt bei der Speicherung in bestimmten Azo-Farbstoff dotierten Polymeren entdeckt. Durch den Einfluß der Lichtwelle kann es in diesen Polymeren zu einer starken Verformung der Polymeroberfläche kommen. Die physikalischen Ursachen für diesen Effekt konnten aber bis heute nicht hinreichend geklärt werden. Die Verformung der Polymerschichten beim Einwirken einer Lichtwelle hat Einfluß auf die möglichen Anwendungen dieser Polymere. Will man zum Beispiel Informationen in einer dicken Polymerschicht speichern, so verformt sich die Polymerschicht bei der Einwirkung der Schreibwelle. Dadurch können die Daten in den angrenzenden Polymerbereichen nicht mehr zugeordnet werden, und eine Speicherung in Schichten, die den Verformungseffekt zeigen, wird wesentlich erschwert. Daher ist es das Ziel von verschiedenen Untersuchungen, die mikroskopischen Ursachen der Prozesse zu entschlüsseln, die zu einer Verformung der Polymeroberflächen führen. So könnten für die Informationsspeicherung in dicken Polymerschichten spezielle Polymere entwickelt werden, die starke photoindu-

zierte Anisotropien zeigen, Oberflächenreliefs aber nicht ausbilden.

Auch für andere Anwendungen, wie die Strukturierung von Oberflächen auf rein optischem Wege ohne komplizierte Entwicklungsverfahren, sind die optisch verformbaren Polymere eine denkbare Alternative zu bekannten Technologien. So konnten zum Beispiel bei der Induzierung von Polarisationsgittern in Polymerschichten sinusförmige Oberflächenreliefs mit sehr glatten Flanken ausgebildet werden, die mit herkömmlichen Technologien nur schwer herzustellen sind.

## 1.2 Ziele der Arbeit

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Messung schnell veränderlicher Prozesse wie der Dynamik der Ausbildung der photoinduzierten Anisotropie und des Verhältnisses der Ankoppelparameter  $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$  des Lichtwellenfeldes an das Polymermaterial. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, diese wichtigen Parameter zu bestimmen. Kennt man die Zeitkonstante der Ausbildung der Anisotropie, so kann man daraus Rückschlüsse auf die molekularen Prozesse ziehen, die zu der Veränderung der optischen Eigenschaften der untersuchten Polymere führen. Für die Messung der Zeitkonstante der Anisotropie benötigt man zum Beispiel einen Impulslaser, der Licht aus dem grünen oder blauen Spektralbereich emittiert. Die Impulsenergie muß mehr als 20 mJ betragen, um mit einem Laserimpuls meßbare Anisotropien in der Polymerprobe zu induzieren. Die Dauer der Laserimpulse muß kürzer als die zu messende Zeitkonstante sein, darf aber nicht zu kurz sein, um nicht die zu untersuchende Polymerprobe durch zu hohe Spitzenintensitäten der Beleuchtungswelle bei der Messung zu zerstören.

Für die mathematische Beschreibung der optischen Eigenschaften eines photoanisotropen Materials benötigt man das Verhältnis der Ankoppelparameter  $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$ . Diese Parameter beschreiben die Veränderung der Brechzahl eines photoanisotropen Materials beim Einfall einer linear polarisierten Lichtwelle die in die Richtungen parallel und senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor der Beleuchtungswelle polarisiert ist. Für die Messung dieser Größen benötigt man ebenfalls einen Impulslaser mit den oben beschriebenen Kenndaten, um verschiedene Effekte, die bei der Beleuchtung der von uns verwendeten Polymere auftreten, zeitlich trennen zu können.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Effekt der Verformung der von uns verwendeten Polymere unter dem Einfluß einer Lichtwelle. In der Literatur wur-

den sehr verschiedene Modelle vorgestellt, die die Verformungen der Polymerschichten beschreiben sollen. Keines dieser Modelle liefert eine vollständige Erklärung aller beschriebenen experimentellen Ergebnisse. Daher ist der genaue Mechanismus, der zu einer Verformung der Polymeroberflächen bei der Beleuchtung führt, nicht bekannt. Alle Modelle basieren physikalisch auf sehr unterschiedlichen Effekten. Es werden thermische Prozesse, zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte und auch Kräfte zwischen den Polymermolekülen und dem einfallenden Lichtwellenfeld für die Reliefausbildung verantwortlich gemacht. Da jedes dieser Modelle immer nur einen Teilaspekt der Reliefformation beschreibt, ist es ein Ziel dieser Arbeit, durch einfache Messungen die physikalischen Grundprinzipien, die der Bildung der Oberflächenreliefs zugrunde liegen, einzuschränken. Aufbauend auf diesen Messungen werden ein vereinfachtes molekulares und ein makroskopisches Modell vorgestellt, die die Grundprozesse bei der Verformung der Polymerschichten beschreiben. In einem weiteren Schritt soll die dynamische Bildung der Anisotropie und die damit verbundene Oberflächenverformung mathematisch formuliert werden. In die mathematische Beschreibung werden nur sehr wenige experimentelle Parameter einfließen, um das Verhalten verschiedener Polymere mit einem allgemeinen Modell vorausberechnen zu können. Im letzten Teil der Arbeit wird das mathematische Modell auf die Beschreibung verschiedener Grundexperimente wie Gitter- oder Single-Beam-Experimente angewendet. Durch Messungen an einem Atomkraftmikroskop (AFM) werden die theoretischen Vorhersagen experimentell verifiziert.

Alle Messungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden an zwei Cyano-Azobenzenseitenketten-Polyestern durchgeführt, die uns von S.Hvilsted und P.S. Ramanujam vom Risø National Laboratory Denmark zur Verfügung gestellt wurden.

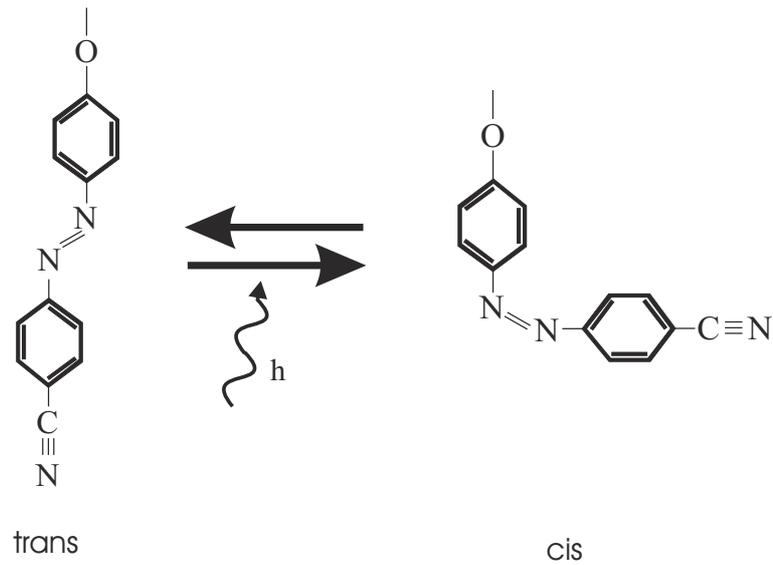
## Kapitel 2

# Grundlegende Experimente an Seitenkettenpolyestern

In diesem Kapitel sollen Grundexperimente für die beiden verwendeten Polymere beschrieben werden. Es werden Messungen zur Bestimmung dynamischer Eigenschaften der Bildung und Löschung lichtinduzierter Anisotropien vorgestellt. Bei der Induzierung von Anisotropien in den von uns verwendeten Polymeren kommt es zur Verformung der Polymeroberflächen. In einem Abschnitt dieses Kapitels werden Experimente an frei schwimmenden Polymerfilmen vorgestellt. Durch diese sehr einfachen Messungen lassen sich die Kräfte, die zur Verformung der Polymerproben führen, sichtbar machen.

### 2.1 Photoanisotrope Eigenschaften der verwendeten Polymere

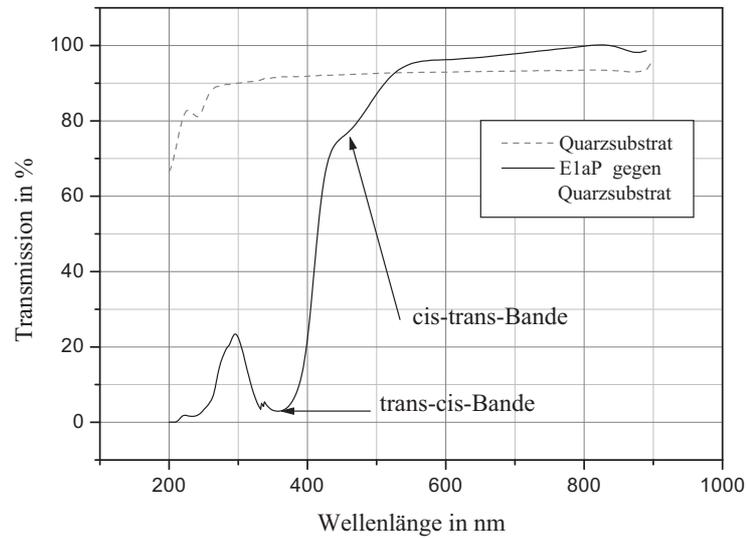
In diesem Kapitel sollen die chemische Synthese sowie die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Polymere beschrieben werden. Es wurden verschiedene Cyano-Azobenzene-Seitenkettenpolyester verwendet. Die Hauptketten dieser Klasse von Polymeren werden durch verschiedene Polyester gebildet. Die für die lichtinduzierte Anisotropie wichtige funktionelle Gruppe ist eine Azogruppe zwischen zwei Benzolringen, in der Nebenkette des Polymermoleküls. Alle verwendeten Polymere unterscheiden sich in der Struktur der Hauptkette sowie in der Länge der Nebenkette. Die funktionelle Gruppe und ihre nähere Umgebung ist aber in allen verwendeten Polymeren identisch.



**Abb. 2.1:** trans-cis-Isomerisation

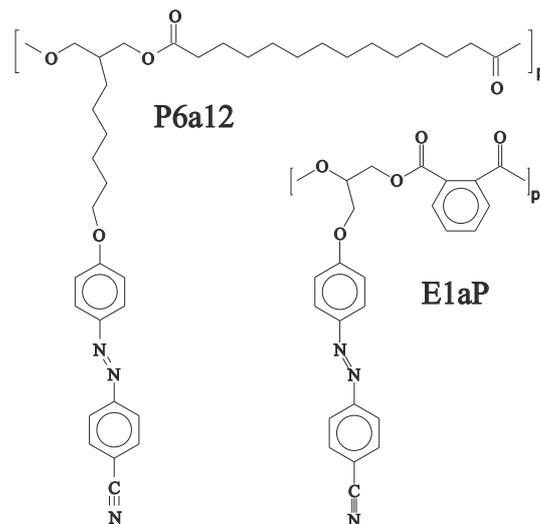
Dadurch kann der Prozeß der lichtinduzierten Anisotropie in allen verwendeten Polymeren mit demselben physikalischen Grundmodell beschrieben werden.

Durch den Einfluß einer polarisierten Lichtwelle aus dem grünen oder blauen Spektralbereich kann die Azobindung in der Nebenkette isomerisiert werden. Der exakte Mechanismus, der zu dieser Isomerisation führt, ist noch nicht vollständig verstanden. Möglichkeiten könnten sowohl eine Rotation um die angeregte  $N = N$ -Bindung als auch ein Inversionsmechanismus sein [20]. Der Grundzustand des Moleküls, der trans-Zustand, besitzt eine gestreckte Form und ein Absorptionsmaximum bei 360 nm. Eine Anregung des  $\pi - \pi^*$ -Übergangs kann bis in den Bereich von 550 nm erfolgen. Der durch eine abgewinkelte Struktur gekennzeichnete cis-Zustand besitzt wegen eines  $n - \pi^*$ -Übergangs ein Absorptionsmaximum bei zirka 470 nm. Der Prozeß der Isomerisation ist in Abb. 2.1 graphisch dargestellt. Da durch die Lichtwelle auch die Umkehrreaktion, eine cis-trans-Isomerisation, induziert wird, kommt es bei der Beleuchtung der Polymerproben zu einer zyklischen Umisomerisation. Der cis-Zustand kann außerdem durch einen spontanen thermischen Übergang in den Grundzustand relaxieren. Abb. 2.2 zeigt ein Transmissionsspektrum eines zirka 500 nm dicken Filmes des Polymers E1aP. Man erkennt deutlich die beiden Absorptionsbanden der cis-trans und der trans-cis Isomerisation. Die Absorptionsmaxima liegen bei 360 nm für die trans-cis Isomerisation und bei 470 nm für die cis-trans Isomerisation.



**Abb. 2.2:** Transmissionsspektrum einer 500 nm dicken E1aP-Probe

Man kann Polymere nach ihrer Aggregation in amorphe und flüssigkristalline Polymere einteilen. Die Strukturformeln der beiden von uns verwendeten Polymere sind in Abb. 2.3 dargestellt. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Polymermolekülen liegt in der Existenz einer aromatischen Gruppe in der Hauptkette von E1aP, wo-



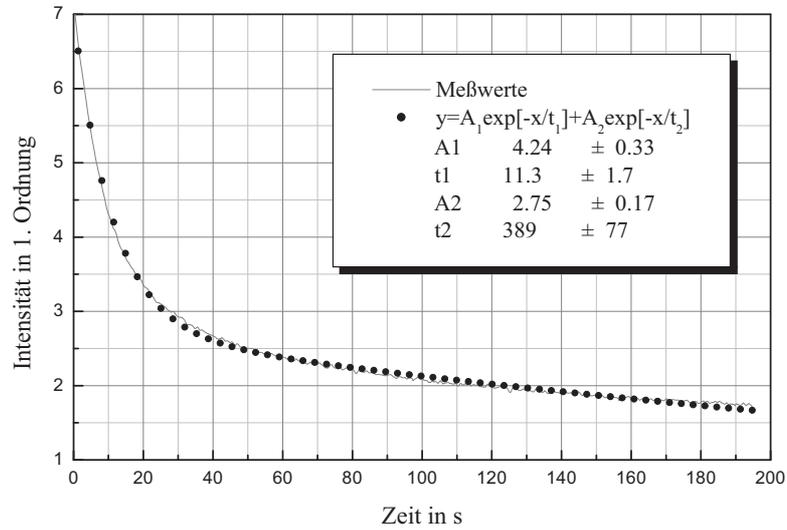
**Abb. 2.3:** Chemische Strukturformeln der verwendeten Polymere

durch die Hauptkette versteift und die Bildung flüssigkristalliner Domänen verhindert wird. E1aP wird durch eine Umesterung von 3-[4-((4-cyanophenyl)azo)-phenoxy]-1,2-Propandiol und Diphenylphthalat gebildet. Das Diol wird durch eine basenkatalysierte Kopplung von 4-[4-(cyanophenyl)azo]-Phenol und 3-bromo-1,2-Propandiol synthetisiert. E1aP hat eine über die Anzahl gemittelte Molmasse von  $M_n = 7900$  und eine über das Gewicht gemittelte Molmasse von  $M_w = 11800$ . Durch DSC (differential scanning calorimetry) wurde bestimmt, daß E1aP ein amorphes Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von  $107\text{ °C}$  ist. Die aromatische Gruppe in der Hauptkette von E1aP versteift die Hauptkette. Das unbeleuchtete Polymer ist daher in makroskopischen und mikroskopischen Dimensionen isotrop. P6a12 wird auf eine ähnliche Art synthetisiert, die in [21] beschrieben wird. P6a12 hat Molmassen von  $M_n = 27000$  und  $M_w = 72000$ . Diese Werte wurden mittels Größenausschlußchromatographie (SEC) mit Polystyrenstandardkalibrierung bestimmt. Durch die lange aliphatische Hauptkette und eine längere Nebenkette kann bei P6a12 die Nebenkette leichter gegen die Hauptkette verkippt werden. Durch diese im Vergleich zu E1aP flexiblere Struktur können sich in dem unbeleuchteten Polymer durch spontane Ausrichtungsprozesse der Ketten lokale Ordnungszustände herausbilden. Polymere mit dieser Eigenschaft werden als flüssigkristallin bezeichnet. Das vektorielle, elektrische Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  für den  $\pi - \pi^*$ -Übergang zeigt in beiden verwendeten Polymeren parallel zur Richtung der Nebenkette im trans-Zustand [22]. Der Energieeintrag für die erste Teilreaktion, die trans-cis-Isomerisation, kann aus dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  und dem elektrischen Feldstärkevektor  $\vec{E}$  nach folgender Gleichung berechnet werden:

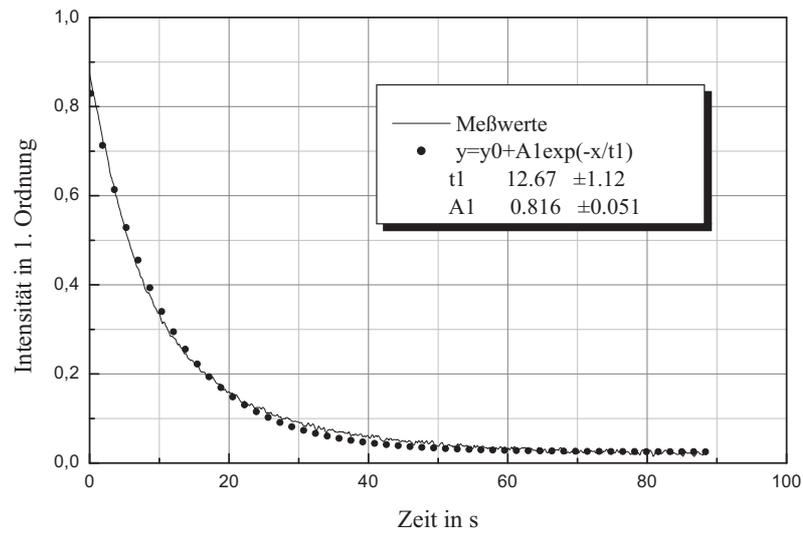
$$\Delta E \sim \left( \vec{E} \vec{\mu} \right)^2 . \quad (2.1)$$

Liegt eine Nebenkette senkrecht zum Feldstärkevektor der Lichtwelle, so kann sie keine Energie aus dem Lichtwellenfeld absorbieren und daher auch nicht isomerisiert werden. Durch die Veränderung der Form der Nebenkette bei den wiederholten Isomerisationsreaktionen kann sich die Ausrichtung der Nebenkette in bezug auf die Richtung des Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle ändern. Durch diesen Prozeß wird eine Nebenkette so lange isomerisiert, bis sie durch ihre statistischen Richtungsänderungen senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle ausgerichtet ist. Danach verbleibt sie in ihrer Lage. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung von Nebenketten, die senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle ausgerichtet sind.

Dieser Prozeß hat einen statistischen Charakter, da man für eine Nebenkette mit beliebiger Anfangsrichtung nicht die Abfolge von Isomerisationsreaktionen bestimmen kann, die zu der Ausrichtung der Nebenkette führt. Es sind prinzipiell auch weitere Prozesse denkbar, die zu einer Ausrichtung der Nebenkette führen könnten. Einige dieser Grundkonzepte werden ausführlich im Kapitel 3 beschrieben. Alle richtungsabhängigen Prozesse können zu einer Veränderung der isotropen Anfangsstruktur des unbeleuchteten Polymers führen. Die lichtinduzierte Anisotropie bildet sich durch zwei unabhängige Prozesse aus. Da nur Nebenkette isomerisiert werden können, deren Richtung eine Komponente in Richtung des Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle hat, kommt es durch die Beleuchtung zu einer Verarmung von Nebenkette im trans-Zustand, in der Richtung parallel zum elektrischen Feldstärkevektor. Da sich die physikalischen Eigenschaften der trans-Konfiguration von der cis-Konfiguration unterscheiden, kommt es zu der Ausbildung einer Anisotropie, die im folgenden immer als trans-cis-Anisotropie bezeichnet wird. Der Prozeß der Ausbildung der trans-cis-Anisotropie hängt von der Struktur der optisch adressierbaren Azobindung ab und wird sich in den beiden von uns verwendeten Polymeren nicht unterscheiden. Nach einer gewissen Beleuchtungszeit bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Anzahl der Ketten in trans- und cis-Konfiguration heraus. Beleuchtet man das Polymer für Zeiten die lang sind im Vergleich zur Dauer einer trans-cis-trans Reaktion, so werden die Nebenkette häufig unisomerisiert. Durch Wechselwirkungen mit den benachbarten Polymermolekülen kommt es dabei zu einer Ausrichtung der Nebenkette senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle. Die dadurch verursachte Anisotropie wird hier als Ausrichtungsanisotropie bezeichnet. Die Ausrichtungsanisotropie hängt bei gleicher funktioneller Gruppe von der Beweglichkeit der Nebenkette und damit empfindlich von der genauen chemischen Struktur des gesamten Polymermoleküls ab. Die verwendeten Polymere werden sich deshalb in der Ausbildung der Ausrichtungsanisotropie stark unterscheiden. Da für kleine Energieeinträge nur die trans-cis-Anisotropie eingeschrieben wird und für größere Energieeinträge auch die Ausrichtungsanisotropie beobachtet werden kann, sollte man die beiden Effekte aufgrund unterschiedlicher Zeitkonstanten unterscheiden können. Man induziert, durch die kohärente Überlagerung von zwei ebenen Schreibwellen, photoanisotrope Gitter und mißt die an diesen Gittern in die erster Ordnung gebeugte Intensität eines Ausleselasers. Es wurden photoanisotrope Gitter mit verschiedenen Energieeinträgen in einen E1aP-Film eingeschrieben



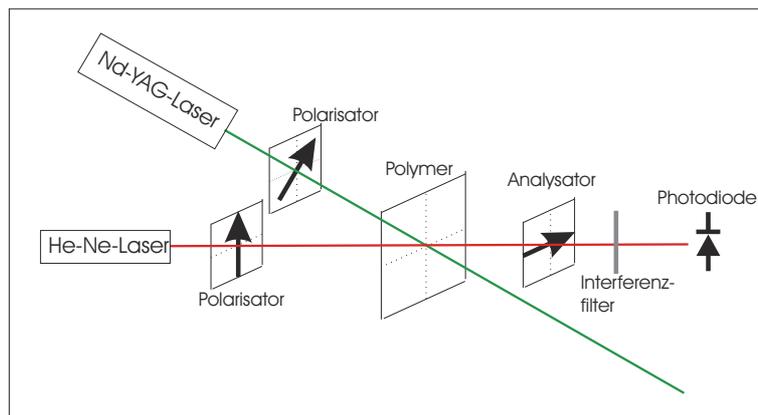
**Abb. 2.4:** Löschen eines starken anisotropen Gitters in E1aP  $I_{loesch} = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$



**Abb. 2.5:** Löschen eines schwachen anisotropen Gitters in E1aP  $I_{loesch} = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$

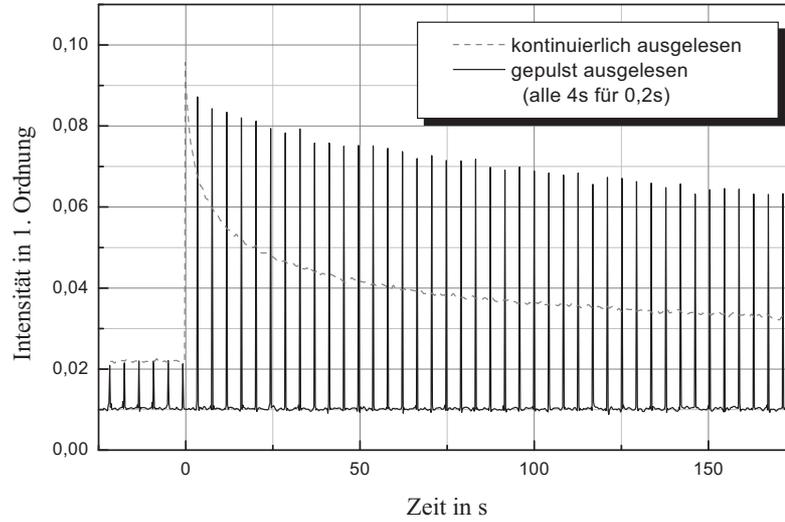
und dann diese Gitter mit einer unpolarisierten Lichtwelle der Intensität  $30 \text{ mW/cm}^2$  wieder gelöscht. Abb. 2.4 und Abb. 2.5 zeigen die zeitliche Entwicklung der Intensität der abgebeugten Auslesewelle während des Löschvorgangs für zwei unterschiedlich starke Gitter. Man erkennt, daß für starke Gitter der Löschvorgang durch zwei Zeitkonstanten beschrieben werden kann. Die Zeitkonstante  $t_1$  entspricht der Löschung der trans-cis Anisotropie und tritt auch bei der Löschung schwacher Gitter auf. Die größere Zeitkonstante  $t_2 \approx 400 \text{ s}$  entspricht der Löschung von Prozessen, die durch die Ausrichtung der Nebenkette verursacht werden.

Ein erstaunlicher Effekt ist, daß es auch mit Licht einer Wellenlänge von  $633 \text{ nm}$  möglich ist, unter bestimmten Umständen photoanisotrope Gitter zu induzieren. In [23] wurden Experimente vorgestellt, die zeigen, daß es möglich ist, Anisotropien in Polymeren mit rotem Licht zu induzieren, die mit blauem Licht vorbeleuchtet wurden. Da es mit Licht der Wellenlänge  $633 \text{ nm}$  nicht möglich ist, die trans-cis Isomerisation zu induzieren, sprechen diese Messungen für einen mehrstufigen Prozeß bei der Ausbildung der Anisotropie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es mit dem roten Licht eines He-Ne-Ausleselasers möglich ist, bestehende Anisotropien zu beeinflussen. Dazu wurde eine gleichmäßige Anisotropie mit einem Lichtimpuls des Schreiblasers in der Polymerprobe induziert. Die Polarisationsverhältnisse bei der Induzierung der Anisotropie sind in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Die induzierte Anisotropie wurde



**Abb. 2.6:** Versuchsanordnung und Darstellung der Polarisationsverhältnisse

mit einem He-Ne-Laser mit einer Intensität von zirka  $200 \text{ mW/cm}^2$  kontinuierlich und gepulst ausgelesen (Abb. 2.7). Man erkennt, daß die Stärke der Anisotropie im Falle des kontinuierlichen Auslesens bei gleichen sonstigen Bedingungen schneller abfällt als

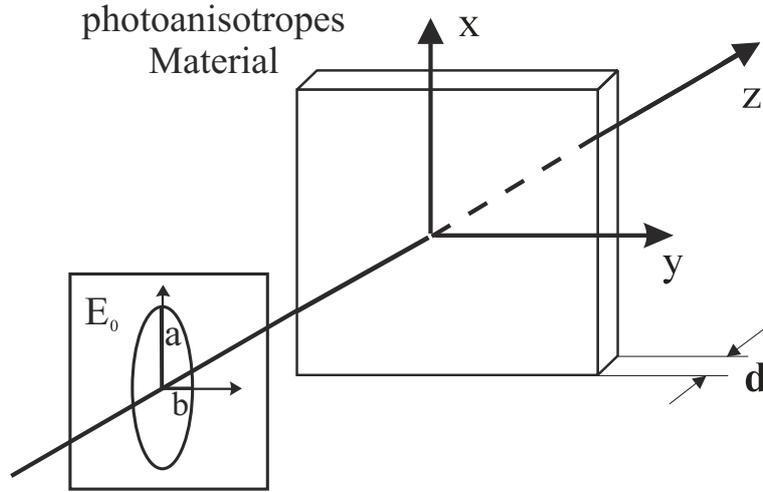


**Abb. 2.7:** Auslesen einer mit einem Impuls eingeschriebenen Anisotropie mit kontinuierlichem und gepulstem Auslesestrahl

beim gepulsten Auslesen. Daraus kann man schlußfolgern, daß es mit einer Wellenlänge von 633 nm möglich ist, die Anisotropie in den von uns verwendeten Polymeren zu beeinflussen. Es ist aber nicht bekannt, über welchen Prozeß diese Beeinflussung erreicht wird.

## 2.2 Messung des Verhältnisses $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$

Um die Prozesse, die bei der Induzierung einer Anisotropie oder anisotroper Gitter auftreten, zu beschreiben, soll im folgenden Abschnitt der Jones-Formalismus [24] verwendet werden. Im Jones-Kalkül werden ebene elektromagnetische Wellen angesetzt, deren Wellenzahlvektor senkrecht auf die Oberflächen der optischen Bauelemente einfällt. Durch diese Vereinfachung können die elektromagnetischen Felder zweidimensional beschrieben werden. Es werden weiterhin magnetische Effekte bei der Berechnung der von uns verwendeten Polymere vernachlässigt und es wird vorausgesetzt, daß sich die ebenen Lichtwellen in z-Richtung ausbreiten (siehe Abb. 2.8). Daher kann man mit dem komplexen, zweidimensionalen elektrischen Feldstärkevektor  $(E_x, E_y)$  das Licht-



**Abb. 2.8:** Definition der geometrischen Parameter bei der Induzierung einer Anisotropie

wellenfeld an einem Punkt vollständig beschreiben.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = (E_x, E_y, 0)^T \exp(-i[k_z z - \omega t]) \quad (2.2)$$

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |E_x| e^{i\phi_x} \\ |E_y| e^{i\phi_y} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Alle polarisationsoptischen Bauelemente, die von der Lichtwelle durchstrahlt werden, können in dieser Schreibweise durch eine  $2 \times 2$  Matrix dargestellt werden.

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} J_A & J_B \\ J_C & J_D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Die im folgenden dargestellten Modelle zur Beschreibung der Polymere wurden von Kakichashvili et al. [2, 3, 4] eingeführt und von Nikolova et al. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11] und Wagner et al. [12, 13, 14, 15, 16] weiterentwickelt. Durch die einfallende elektromagnetische Lichtwelle wird der isotrope Zustand des Polymers, der durch eine relative Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon$  beschrieben werden kann, anisotrop und kann durch den folgenden Tensor dargestellt werden

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon + (\kappa_{\parallel} a^2 + \kappa_{\perp} b^2) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon + (\kappa_{\perp} a^2 + \kappa_{\parallel} b^2) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon + (\kappa_{\perp} (a^2 + b^2)) \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Die Größen  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  sind komplexe Größen und beschreiben die Ankopplung des Lichtwellenfeldes an das Polymer. Die Größen  $a$  und  $b$  sind die in Abb. 2.8 dargestellten

große und kleine Halbachse der Polarisationsellipse. Deren Werte sind gegeben durch:

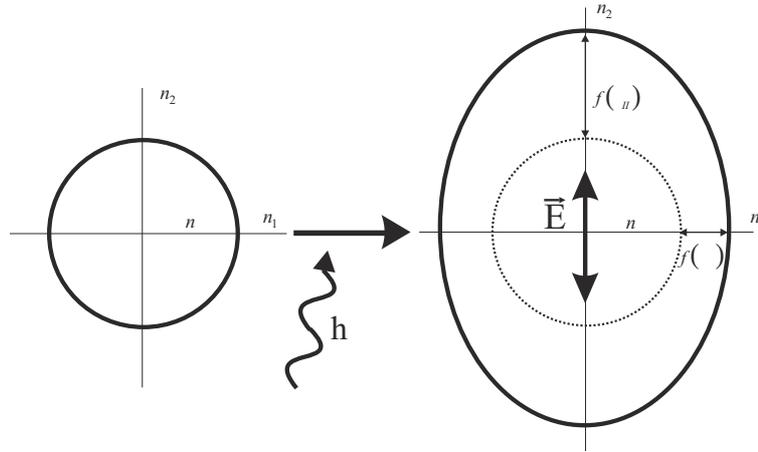
$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{2} \left( J_{xx} + J_{yy} + \sqrt{(J_{xx} + J_{yy})^2 + (J_{xy} - J_{yx})^2} \right) \\ b^2 &= \frac{1}{2} \left( J_{xx} + J_{yy} - \sqrt{(J_{xx} + J_{yy})^2 + (J_{xy} - J_{yx})^2} \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit

$$J_{ij} = (\varepsilon_0 c n / 2) E_i E_j^*, \quad i, j = x, y. \quad (2.7)$$

$c$  ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $n$  die Brechzahl des unbeleuchteten Polymers. Da, wie in Abb. 2.8 gezeigt, der Dielektrizitätstensor im Hauptachsensystem der Polarisationsellipse dargestellt ist, sind alle Nichtdiagonalelemente in Gl. 2.5 gleich Null. Beleuchtet man das photoanisotrope Material mit einer linear polarisierten Lichtwelle, so kann man die Größen  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  anschaulich mit Hilfe des Indexellipsoids erklären. Die Brechungseigenschaften eines beliebigen anisotropen Mediums werden mit Hilfe des Indexellipsoids, dessen Achsen die drei Hauptbrechungsindizes sind, beschrieben. Gibt man sich die Ausbreitungsrichtung einer ebenen Lichtwelle vor, so beschreibt die Schnittebene durch das Zentrum des Indexellipsoids senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, im allgemeinen Fall eine Ellipse. Das Indexellipsoid entartet für ein isotropes Medium zu einer Kugel und die Schnittfigur ist für jede Ausbreitungsrichtung ein Kreis. Das bedeutet, daß alle Polarisationsrichtungen dieselbe Brechzahl im Medium erfahren. Wird nun ein photoanisotropes Medium von einer ebenen Lichtwelle, die sich in  $z$ -Richtung ausbreitet, beleuchtet, so wird das Polymer anisotrop und die Schnittfigur durch das Indexellipsoid senkrecht zur  $z$ -Achse eine Ellipse. Abb. 2.9 zeigt die Verformung der Schnittfigur durch das Indexellipsoid unter dem Einfluß einer linear polarisierten Lichtwelle. Die Abweichungen der großen und kleinen Halbachse der Schnittellipse von der ursprünglichen Kreisform sind Funktionen der zu messenden Größen  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$ . Um diese zu messen, beleuchtet man das isotrope Polymer mit der kohärenten Überlagerung von zwei ebenen, vertikal linear polarisierten Lichtwellen. Durch die Interferenz der Lichtwellen entsteht ein Intensitätsgitter. Die Schreibwellen sind in diesem Fall senkrecht zum Gittervektor des Intensitätsgitters polarisiert.

$$E_1(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x))} \quad (2.8)$$



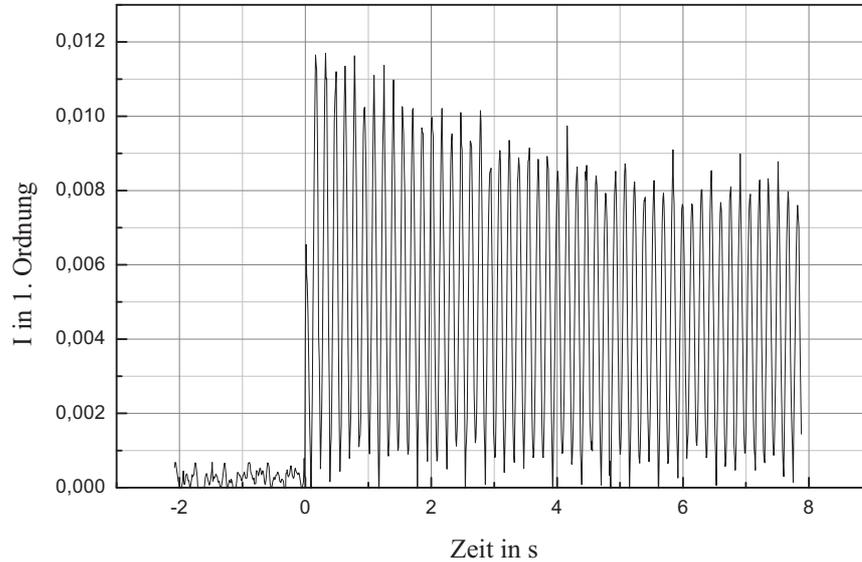
**Abb. 2.9:** Induzierung einer Anisotropie mit einer linear polarisierten Lichtwelle

Die Intensität der Überlagerung dieser beiden Schreibwellen ergibt

$$I = 4 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = I_0 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \quad (2.9)$$

$$\phi(x) = \frac{4\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda}. \quad (2.10)$$

Der Winkel zwischen den beiden überlagerten Schreibwellen beträgt  $2\vartheta$ . Da die resultierende Intensität (Gl. 2.9) der Überlagerung der beiden Schreibwellen moduliert ist, sind auch die optischen Eigenschaften entlang des Gittervektors moduliert. Um den Effekt der Bildung der Oberflächenreliefs, der im Kapitel 4.2 näher beschrieben wird, zu unterdrücken, wird ein Gitter mit einem nur 37 ps langen Schreibimpuls induziert. Wie es im Kapitel 2.3 beschrieben werden wird, können die Nebenkettens in Zeiten, die in der Größenordnung der Zeitkonstante der Ausbildung der trans-cis Anisotropie liegen, höchstens einmal isomerisiert werden, und es kommt nicht zu der Ausbildung einer Ausrichtungsanisotropie. Die entstehende trans-cis Anisotropie kann mit einer linear polarisierten Lichtwelle ausgelesen werden. Der Ausleselaser wird an dem sich bildenden anisotropen Gitter abgebeugt. Die Intensität in der ersten Beugungsordnung ist ein Maß für die Modulation der optischen Eigenschaften. Die Polarisationsrichtung wird durch ein sich drehendes  $\lambda/2$ -Plättchen beim Auslesevorgang zeitlich kontinuierlich gedreht. Zeigt der Polarisationsvektor der linear polarisierten Auslesewelle in Richtung der Polarisationsvektoren der Schreibwellen, so wird die Brechzahlmodulation ausgelesen, die durch die Ankoppelkonstante  $\kappa_{\parallel}$  beschrieben wird. Stehen Auslesepolarisation und Schreibwellenpolarisation senkrecht aufeinander, so wird die Modulation



**Abb. 2.10:** Auslesen eines Anisotropiegitters mit einer sich drehenden linear polarisierten Welle

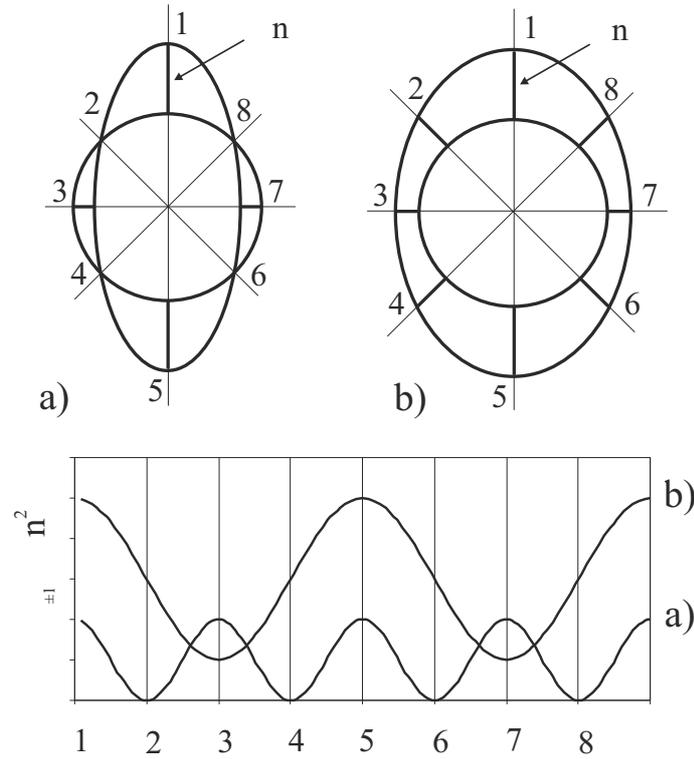
ausgelesen, die durch den Ankoppelparameter  $\kappa_{\perp}$  beschrieben wird. Abb. 2.10 zeigt das experimentelle Ergebnis einer solchen Messung. In den Intensitätsmaxima steht der Polarisationsvektor der Schreibwellen und der Polarisationsvektor der Auslesewelle parallel zueinander. In den Intensitätsminima stehen Schreibwellenpolarisation und Auslesepolarisation senkrecht aufeinander. Die Intensität der ersten Beugungsordnung eines Phasengitters ist proportional zum Quadrat der Brechzahlmodulation [25].

$$I_{\pm 1} \sim \Delta n^2 \quad (2.11)$$

Da weiterhin  $\varepsilon(\vec{r}) \sim n^2$  gilt, ist für kleine Brechzahlmodulationen die Intensität in der ersten Beugungsordnung proportional zur Modulation der Dielektrizitätsfunktion.

$$I_{\pm 1} \sim \Delta \varepsilon(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Man kann daher aus dem Modulationsgrad der Intensität in Abb. 2.10 das Verhältnis der Größen  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  direkt bestimmen. Das in Abb. 2.10 dargestellte Experiment wurde mehrfach wiederholt, um die Schwankungen in den Intensitätsminima zu verringern. Durch das beschriebene Experiment kann nur der Betrag nicht aber das Vorzei-



**Abb. 2.11:** Brechzahlmodulation als Funktion der Polarisationsrichtung des Ausleselasers für zwei Fälle: a) Das Vorzeichen von  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  stimmt nicht überein b) Das Vorzeichen von  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$  stimmt überein

chen der Brechzahlmodulation bestimmt werden. Um die Eindeutigkeit der Messung sicherzustellen muß man deshalb, die Drehfrequenz des  $\lambda/2$ -Plättchens mit der Frequenz der Intensitätsmodulation vergleichen. Abb. 2.11 zeigt die Abhängigkeit der Frequenz der Intensitätsmodulationsfunktion vom Vorzeichen der Größen  $\kappa_{\parallel}$  und  $\kappa_{\perp}$ . Eine Umdrehung des  $\lambda/2$ -Plättchens entspricht 4 Perioden der Intensitätsmodulationsfunktion. Damit hat man sichergestellt, daß die verwendeten Polymere dem Fall b) aus Abb. 2.11 entsprechen und das gilt,

$$\kappa_{\parallel} > 100 \cdot \kappa_{\perp}. \quad (2.13)$$

Deshalb kann man für alle weiteren Rechnungen die Größe  $\kappa_{\perp}$  gegenüber  $\kappa_{\parallel}$  vernachlässigen und der  $\hat{\varepsilon}$ -Tensor läßt sich in der folgenden vereinfachten Form schreiben:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon + \kappa_{\parallel} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon + \kappa_{\parallel} b^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

## 2.3 Messung der Zeitkonstante der photoinduzierten Anisotropie

Der Effekt, daß sich in Azobenzene-Seitenkettenpolyestern Doppelbrechungen auf optischem Wege induzieren und löschen lassen, [26, 27, 20] ist besonders in der Informationsspeicherung und -verarbeitung [28, 29] von großem technischen Interesse. Um die Zeitkonstante der Herausbildung der photoinduzierten trans-cis-Anisotropie zu bestimmen, induziert man mit einer annähernd homogenen Lichtwelle eine gleichmäßige Anisotropie in der gesamten beleuchteten Probe. Da der Prozeß der Ausbildung der Anisotropie aber noch nicht genau bekannt ist, ist es nicht möglich, die Größenordnung der Zeitkonstante abzuschätzen. Dadurch wird die Messung erheblich erschwert, da für jeden Größenbereich ein anderer Aufbau zur Messung der Zeitkonstante [30] verwendet werden muß. In den verschiedenen Zeitbereichen werden sehr unterschiedliche Anforderungen an den zur Induzierung der Anisotropie verwendeten Impulslaser und die zur Messung verwendeten Detektoren gestellt. Man muß daher versuchen, in ersten Experimenten die Größenordnung der Zeitkonstante einzugrenzen. Dafür verwendet man wiederum den in Abb. 2.6 schematisch dargestellten Aufbau. Es wird durch einen linear polarisierten Schreibimpuls mit einem Azimutwinkel von  $45^\circ$  eine Anisotropie in der Polymerprobe induziert. Als Lichtquelle dient ein frequenzverdoppelter Nd-YAG-Impulslaser mit einer Impulsdauer von zirka 40 ps, einer Impulsenergie von zirka 20 mJ und einer Wellenlänge von 532 nm. Die sich bildende Anisotropie wird mit einem kontinuierlich emittierenden He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632 nm und einer Intensität von zirka  $100 \text{ mW/cm}^2$  ausgelesen. Durch einen Kristallpolarisator wird die Auslesewelle unter einem Azimutwinkel von  $90^\circ$  linear polarisiert. Das von der Probe transmittierte Licht läuft durch einen gekreuzten Analysator und wird dadurch unter einem Azimutwinkel von  $0^\circ$  linear polarisiert. Ist die zu vermessende Polymerprobe isotrop, so wird die Auslesewelle vom Analysator vollständig gesperrt. Ist die Probe anisotrop, so wird der linear polarisierte Auslesestrahl durch den Einfluß der Polymerprobe im allgemeinen elliptisch polarisiert. In diesem Fall tritt Licht durch den Analysator. Die vom Analysator transmittierte Intensität ist ein Maß für die Stärke der induzierten Anisotropie. Die Zeitauflösung ist bei dieser Art der Messung im wesentlichen durch die Zeitauflösung des Detektors begrenzt. Deshalb wurde zum Auslesen des Signals ein schneller Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit ei-

ner Anstiegszeit von 700 ps verwendet.

Liest man die mit einem Laserimpuls induzierte Anisotropie aus, so beträgt mit dem oben beschriebenen Verfahren die Intensität der Auslesewelle hinter dem Analysator einige Nanowatt pro Quadratcentimeter. Um die Schreibwelle, die mit Intensitäten von zirka  $1 \text{ GW/cm}^2$  eine um 17 Größenordnungen höhere Intensität als die Auslesewelle hat, vor dem Detektor vollständig zu unterdrücken, ist es notwendig, mit zwei Interferenzfiltern Streulicht des Schreiblasers vor dem Detektor zu blocken. Durch die Interferenzfilter wird aber auch das zu messende Signal abgeschwächt. Bei einer Quanteneffizienz des SEVs von zirka 20% kann nur alle 3-8 ns ein Primärelektron registriert werden. Es ist daher mit dem verwendeten Ausleselaser nicht möglich, die Zeitauflösung des SEVs auszunutzen. Es konnte allerdings unter diesen Versuchsbedingungen gezeigt werden, daß die Zeitkonstante der Bildung der trans-cis Anisotropie kleiner als 10 ns ist. Der Ausleselaser soll die Eigenschaften der Polymerprobe nicht verändern. Deshalb ist es mit diesem Aufbau auch nicht möglich, durch einen stärkeren Ausleselaser die Zeitauflösung der Messung zu erhöhen.

Zeitkonstanten unter zirka 10 ns können mit dem in Abb. 2.12 dargestellten "Pump and Probe" -Aufbau gemessen werden. Bei dieser Methode wird als Auslesewelle ein kleiner Teil der Intensität des Schreibimpulses zeitversetzt mit der Schreibwelle überlagert und so die sich bildende Anisotropie ausgelesen. Mißt man die Intensität der Laserimpulse der Auslesewelle hinter dem Analysator als Funktion der Länge der Verzögerungsstrecke, so kann man daraus die Zeitkonstante berechnen. Die Zeitauflösung ist bei dieser Art der Messung durch die Dauer der Laserimpulse begrenzt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man keine sehr schnellen und empfindlichen Detektoren benötigt. Es konnte in ersten Experimenten mit dem "Pump and Probe"-Aufbau gezeigt werden, daß die Zeitkonstante der photoinduzierten trans-cis Anisotropie kleiner als 200 ps ist.

Liegt die Größe der Zeitkonstante der Anisotropie in der Größenordnung der Impulsdauer des induzierenden Lasers, so ist es notwendig, den Einfluß der endlichen Impulsdauer des Lasers zu berücksichtigen. Im folgenden Abschnitt soll daher die Form und Länge der verwendeten Laserimpulse bestimmt werden. Abb. 2.13 zeigt den zur Messung der Impulsform und -länge verwendeten experimentellen Aufbau. Der vom Impulslaser emittierte Laserstrahl wird in zwei gleich starke Teilstrahlen aufgespalten. Diese Teilstrahlen treten in entgegengesetzter Richtung durch eine Farbstoffküvette

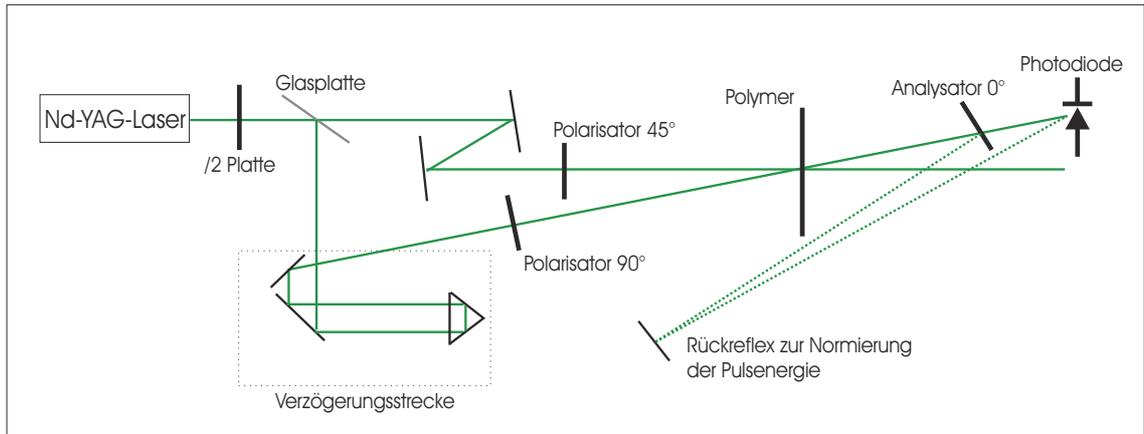


Abb. 2.12: “Pump and Probe“ -Aufbau zur Messung der Zeitkonstante

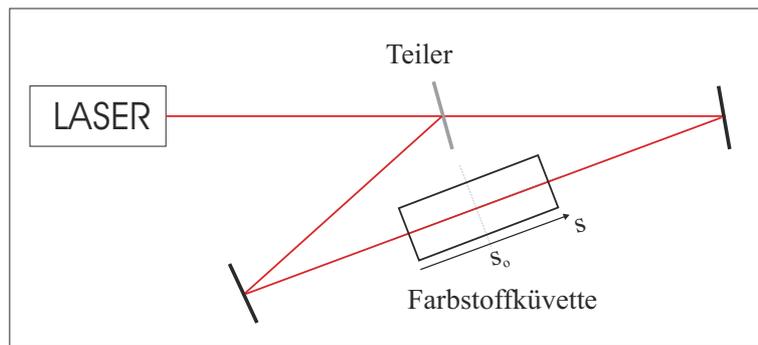


Abb. 2.13: Aufbau zur Messung der Impulsform und -länge des Lasers

hindurch. Man beobachtet mit einer Kamera das Fluoreszenzlicht, das von der Farbstoffküvette emittiert wird. Das beobachtete Licht entsteht durch die Fluoreszenz einer Zwei-Photonen-Absorption bei der Grundwellenlänge des Nd-YAG-Lasers bei 1064 nm. Für die Berechnung der Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes geht man von zwei gaußförmigen Laserimpulsen

$$\begin{aligned}
 S_1(t) &\sim \exp\left[-\frac{t^2}{\bar{t}_B^2}\right] \\
 S_2(t) &\sim \exp\left[-\frac{(t - \tau)^2}{\bar{t}_B^2}\right]
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

aus, die in der Küvette überlagert werden und vergleicht die theoretisch berechnete Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes mit den experimentell ermittelten Ergeb-

nissen.  $\bar{t}_B$  ist die halbe 1/e-Breite der gaußförmigen Intensitätsfunktion. Die Größe  $\tau$  steht für die zeitliche Verschiebung der beiden Laserimpulse und kann aus der Position in der Küvette nach

$$\tau = 2n \frac{s - s_0}{c} \quad (2.16)$$

berechnet werden.  $s_0$  ist die Position in der Küvette, an der die Längen der beiden Teilstrahlen abgeglichen sind. Die Brechzahl der Farbstofflösung ist  $n = 1,359$ . Das Fluoreszenzsignal ergibt sich durch einen Zwei-Photonen-Prozeß dessen Intensität daher an jeder Stelle gleich dem Quadrat der Summe der Energieeinträge der beiden Laserimpulse ist. Daher ergibt sich:

$$\begin{aligned} I &\sim \int_{-\infty}^{\infty} (S_1 + S_2)^2 dt \\ I &\sim \bar{t}_B \sqrt{2\pi} \left[ 1 + \exp\left(-\frac{4n^2(s - s_0)^2}{2c^2 \bar{t}_B^2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Kamera registriert einen Gleichlichtanteil mit einem gaußförmigen Intensitätsmaximum bei  $s_0$  mit der halben 1/e-Breite  $L_p$ .

$$L_p = \frac{c \bar{t}_B}{n \sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad \bar{t}_B = \frac{\sqrt{2} L_p n}{c} \quad (2.18)$$

Da die von dem Impulslaser emittierte grüne Laserstrahlung ebenfalls durch einen Zwei-Photonen-Prozeß aus der Grundwellenlänge erzeugt wird, wird die Impulsdauer der emittierten Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm nach

$$t_B = \frac{\bar{t}_B}{\sqrt{2}} = \frac{L_p n}{c} \quad (2.19)$$

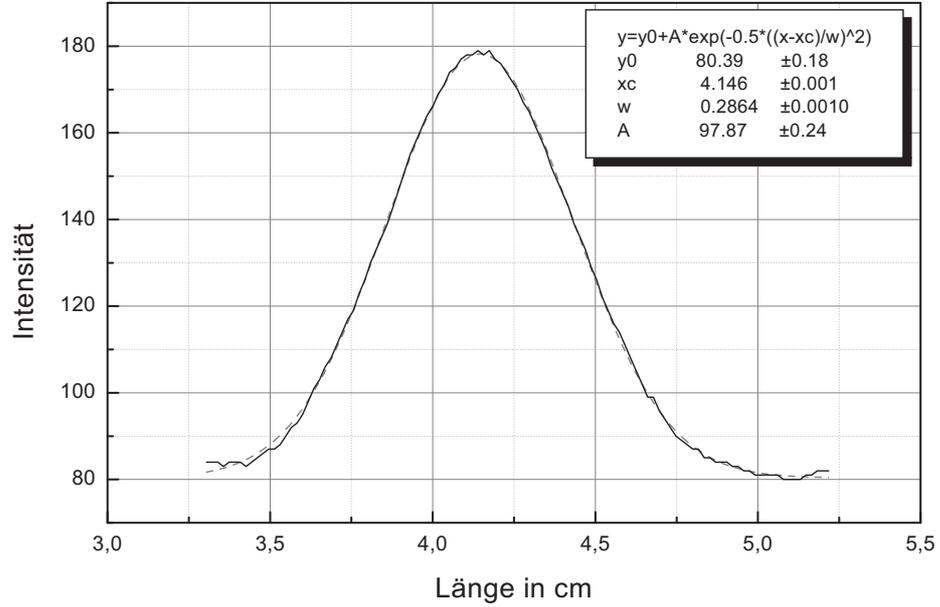
berechnet. Abb. 2.14 stellt die von der Kamera gemessene Intensitätsverteilung in der Küvette dar. Es ist damit möglich, die Form und Länge der Laserimpulse bei der Wellenlänge von 532 nm zu berechnen. Die verwendeten Laserimpulse sind in guter Näherung gaußförmig. Die 1/e-Breite der Intensitätsfunktion beträgt 37 ps.

Im Experiment zur Bestimmung der Zeitkonstante hat die Einhüllende der elektrischen Feldstärkefunktion des einfallenden Lichtimpulses daher die gaußförmige Gestalt

$$\mathfrak{S} \sim \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{t_B'^2} \right]. \quad (2.20)$$

Das Maximum der Funktion liegt bei  $t_0$  mit einer halben 1/e-Breite von  $t_B'$ . Die Intensität  $S$  wird ebenfalls durch eine gaußförmige Funktion

$$S = |\mathfrak{S}|^2 \sim \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{t_B^2} \right] \quad (2.21)$$



**Abb. 2.14:** Intensitätsverteilung in der Farbstoffküvette

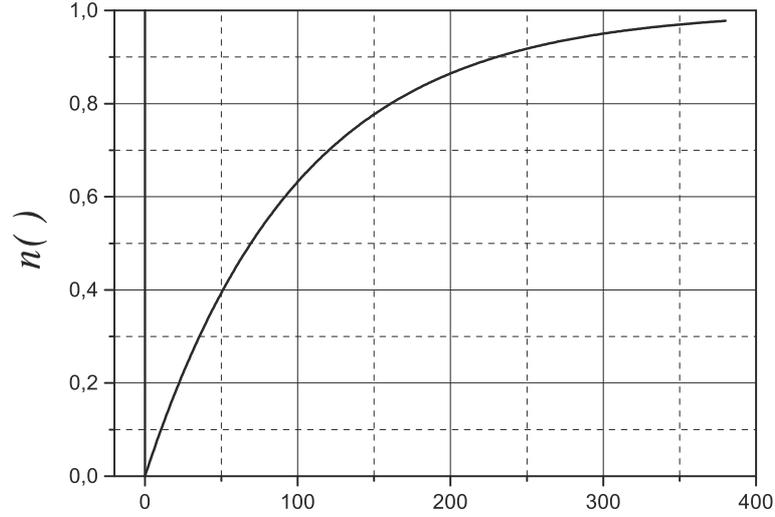
mit  $t_B^2/2 = t_B^2$  beschrieben. Setzt man in Gl. 2.21  $t_0 = 0$ , so ist die Intensität des Schreibimpulses

$$S_i \sim \exp \left[ -\frac{t^2}{t_B^2} \right]. \quad (2.22)$$

Um den Einfluß eines gaußförmigen Laserimpulses auf ein photoanisotropes Medium zu berechnen, muß man den Einfluß eines  $\delta$ -förmigen Impulses auf die Ausbildung der Anisotropie betrachten. Das Grundprinzip ist in Abb. 2.15 dargestellt. Nach dem Einfall des  $\delta$ -förmigen Impulses steigt die Anisotropie, die durch die induzierte Doppelbrechung  $\Delta n = |n_o - n_e|$  beschrieben wird, exponentiell mit der Zeit  $\tau$  an. Man setzt eine exponentielle Funktion

$$\Delta n(\tau)_\delta \propto \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\tau}{\tau_{tc}} \right] \right) \quad (2.23)$$

mit einer Zeitkonstante an, was durch die gemessenen Ergebnisse gestützt wird.  $\tau_{tc}$  ist die gesuchte Zeitkonstante der photoinduzierten Anisotropie. Der Index  $\delta$  zeigt die Antwort auf einen  $\delta$ -förmigen Schreibimpuls an. Deshalb kann die Anisotropie, die von



**Abb. 2.15:** Induzierung einer Anisotropie mit  $\delta$ -förmigen Schreibimpuls.

einem gaußförmigen Schreibimpuls zur Zeit  $\tau$  induziert wird, mit Hilfe von Gl. 2.23

$$\Delta n(\tau) \sim \int_{-\infty}^{\tau} [S \cdot \Delta n_{\delta}(\tau - t)] dt \quad (2.24)$$

$$\Delta n(\tau) \sim \int_{-\infty}^{\tau} \exp\left[-\frac{t^2}{t_B^2}\right] \cdot \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau - t}{\tau_{tc}}\right)\right]\right) dt \quad (2.25)$$

berechnet werden. Mit diesem  $\Delta n$  wird die Jonesmatrix eines mit einem linear polarisierten, gaußförmigen Laserimpuls beleuchteten Polymers zu:

$$\mathfrak{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\Delta n(\tau)kd} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Die induzierte Anisotropie  $\Delta n$  wird mit einem zweiten, linear polarisierten Laserimpuls  $\mathfrak{P}$  ausgelesen. Die Einhüllende der elektrischen Feldstärkefunktion dieses Leseimpulses mit einer Breite  $t'_B$  ist gegenüber der Einhüllenden des Schreibimpulses um die Verzögerungszeit  $t_d$  verschoben und kann wie folgt dargestellt werden

$$\mathfrak{P}(\tau) = \tilde{P} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp\left[-\left(\frac{\tau - t_d}{t'_B}\right)^2\right]. \quad (2.27)$$

Die Größe  $\tilde{P}$  gibt das Maximum der elektrischen Feldstärkefunktion an. Die Polarisationsrichtung des Ausleseimpulses ist gegenüber der Polarisation des Schreibimpulses  $S_i$

um  $45^\circ$  gedreht. Hinter der Polymerprobe befindet sich ein Analysator, der bezüglich der Polarisationsrichtung der Auslesewelle um  $90^\circ$  gedreht ist. Ist die Polymerprobe isotrop, so kann kein Licht durch den Analysator transmittieren und auf den Detektor fallen. Ist die Polymerprobe aber durch den Einfluß des Schreibimpulses anisotrop, so wird der Polarisationszustand der Lesewelle im allgemeinen von einem linear polarisierten in einen elliptisch polarisierten Zustand verändert. Die Intensität der Lesewelle, die durch den Analysator transmittiert und von dem Detektor registriert wird, ist ein Maß für die Stärke der induzierten Anisotropie. Die Einhüllende der Feldstärkefunktion des Leseimpulses hinter dem Analysator ist

$$\mathfrak{P}_{out} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma \\ -\sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \cdot \mathfrak{S} \cdot \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma \\ \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \cdot \mathfrak{P}. \quad (2.28)$$

Das führt mit  $\gamma = 45^\circ$  zu

$$\mathfrak{P}_{out}(\tau) = \frac{1}{2} \tilde{P} \begin{pmatrix} 0 \\ \exp[-i\Delta n(\tau)kd] - 1 \end{pmatrix} \exp \left[ -\left( \frac{\tau - t_d}{t_B} \right)^2 \right], \quad (2.29)$$

wobei  $d$  die Dicke der Polymerschicht und  $k = 2\pi/\lambda$  die Wellenzahl ist. Deshalb kann die vom zweiten Polarisator transmittierte Intensität nach

$$P_{out}(\tau) = \frac{1}{2} \tilde{P}^2 \exp \left[ -\left( \frac{\tau - t_d}{t_B} \right)^2 \right] (1 - \cos \Delta n(\tau)kd) \quad (2.30)$$

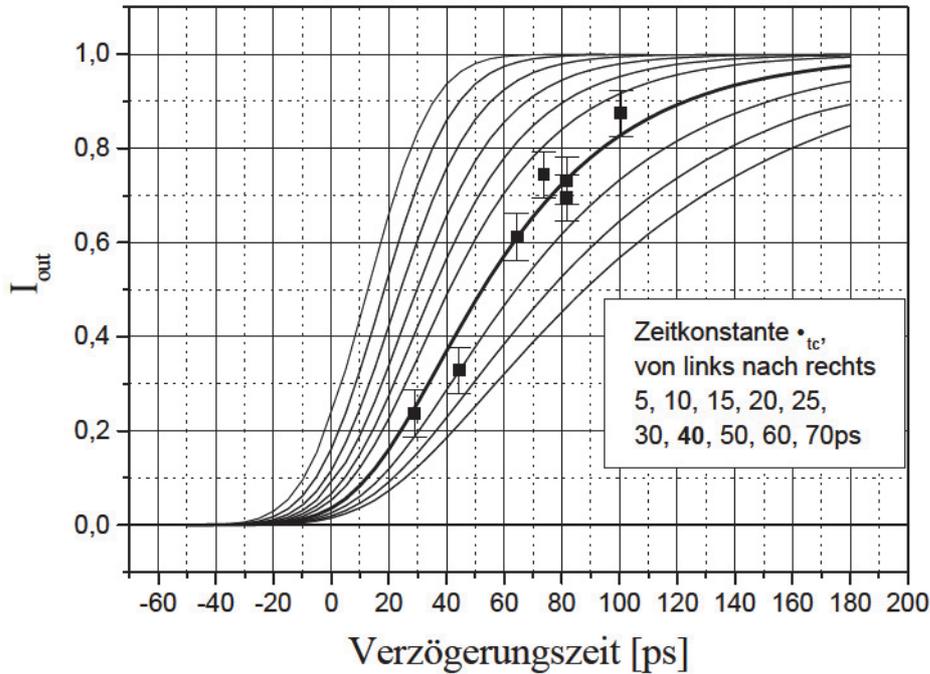
berechnet werden. Für den hier erfüllten Fall, daß  $\Delta nkd \ll 1$  ist, kann die Kosinusfunktion in einer Taylorreihe entwickelt werden

$$P_{out}(\tau) = \frac{1}{4} \tilde{P}^2 \exp \left[ -\left( \frac{\tau - t_d}{t_B} \right)^2 \right] k^2 d^2 (\Delta n(\tau))^2. \quad (2.31)$$

Ist die Zeitauflösung des Detektors wesentlich größer als die Impulsdauer des verwendeten Lasers, so ergibt sich für die gemessene Intensität:

$$I_{out} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\left( \frac{\tau - t_d}{t_B} \right)^2 \right] \left( \int_{-\infty}^{\tau} \exp \left[ -\frac{t^2}{t_B^2} \right] \cdot \left( 1 - \exp \left[ -\left( \frac{\tau - t}{\tau_{tc}} \right) \right] \right) dt \right)^2 d\tau. \quad (2.32)$$

Gl. 2.32 läßt sich nicht analytisch lösen. Daher wurde  $I_{out}$  für verschiedene Werte von  $\tau_{tc}$  numerisch berechnet. Stellt man die Anisotropie in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $t_d$  dar, so hängt der Anstieg dieser Funktion von der zu bestimmenden



**Abb. 2.16:** Theoretisch und experimentell ermittelte Werte für  $\tau_{tc}$

Zeitkonstante  $\tau_{tc}$  der Bildung der Anisotropie ab. Daher mißt man die vom Analysator transmittierte Intensität in Abhängigkeit von  $t_d$  und vergleicht diese Werte mit den theoretisch für verschiedene Zeitkonstanten  $\tau_{tc}$  berechneten Kurven (siehe Abb. 2.16). Durch die quadratische Abhängigkeit hängt die relative Intensitätsänderung des gemessenen Signals beim Einfall eines Schreibimpulses neben der Dicke der Polymerschicht auch von der Anfangsstärke der Anisotropie ab. Um diesen Effekt zu kompensieren, werden immer drei Meßwerte aufgenommen. Als erstes wird mit einem Leseimpuls die Stärke der Anfangsanisotropie gemessen. Danach wird die Probe mit dem Schreibimpuls beleuchtet und gleichzeitig die Stärke der Anisotropie gemessen, die sich in der Verzögerungszeit herausgebildet hat. Als letztes wird mit einem Leseimpuls die Stärke der Anisotropie nach dem Einstellen eines Gleichgewichtswertes nach zirka 1 s gemessen. Aus den drei Werten  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  wird dann die Größe  $I_{out}$  nach folgender Formel berechnet.

$$I_{out} = \frac{I_2 - I_1}{I_3 - I_1} \quad (2.33)$$

Die statistischen Intensitätsschwankungen der Laserimpulse liegen in der Größenordnung

von 5%. Da sich dadurch unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen für  $I_{out}$  sehr große Fehler in der Größenordnung von 50% bis 100% ergeben, ist es notwendig, die Intensitätsschwankungen des Lasers zu kompensieren. Dies kann man experimentell dadurch erreichen, daß man die Intensität mißt, die an der Vorderseite des Analysators reflektiert wird und das gemessene Signal darauf normiert. Erfolgt die Messung des Normierungssignals mit demselben Detektor (Photodiode), so kann man die Fehler in der Intensitätsmessung auf 1,5% verringern. Dadurch sind die Werte für die Größe  $I_{out}$  mit einem Fehler von zirka 30% behaftet. Um diesen Fehler weiter zu verringern, mißt man für jede Verzögerungszeit viele Wertetripel  $I_1, I_2, I_3$  und berechnet daraus jeweils die Größe  $I_{out}$ . In Abb. 2.16 steht jeder Messwert für 16 Tripel von  $I_1, I_2, I_3$ , wodurch sich der Fehler der Mittelwerte auf unter 10% verringert. Die Zeitkonstante der photoinduzierten Anisotropie läßt sich auf den Bereich von 20 ps bis 70 ps bei zirka 40 ps eingrenzen.

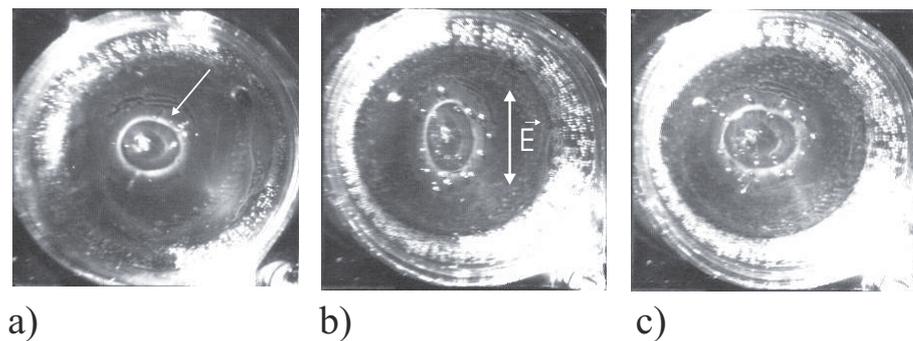
Bei der Herleitung der Formel für  $I_{out}$  wurde angenommen, daß die Anisotropie mit einer exponentiellen Funktion mit nur einer Zeitkonstante ansteigt. Da sich die experimentellen Werte gut durch die theoretisch berechneten Kurven (Abb. 2.16) annähern lassen, ist die Annahme einer monoexponentiellen Funktion gerechtfertigt. Die Meßwerte sind mit Fehlern behaftet. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Anisotropie mit einer exponentiellen Funktion mit zwei Zeitkonstanten ansteigt. In diesem Fall liefert aber die zweite Zeitkonstante nur einen kleinen Beitrag für die maximal erreichbare Anisotropie oder die beiden Zeitkonstanten liegen in derselben Größenordnung.

## 2.4 Verformung frei schwimmender Polymerfilme

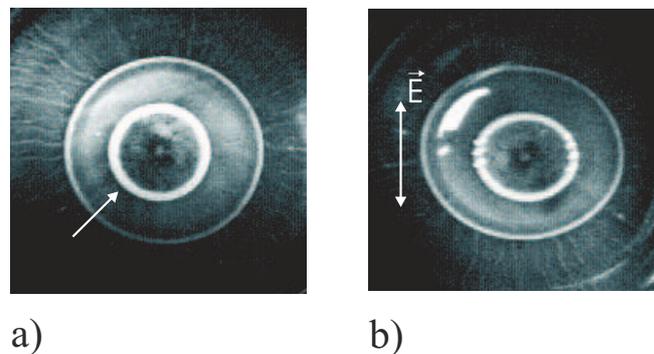
1995 wurde erstmals beobachtet, daß es in bestimmten optisch anisotropen Seitenkettenpolyestern bei der Induzierung photoanisotroper Gitter auch zu einer Herausbildung von Oberflächenreliefs auf den beleuchteten Polymerproben kommt [18, 19]. Dieser Effekt ist sehr interessant für verschiedene technische Anwendungen. Die Polymere wurden für die optische Speicherung entwickelt. Ziel der Untersuchungen ist die Realisierung einer holographischen CD, bei der Daten in einer dicken Polymerschicht dreidimensional abgespeichert werden sollen. Beleuchtet man eine solche Polymerschicht mit einer Lichtwelle, so kommt es durch den Einfluß der Kräfte, die auch die Oberflächenreliefs verursachen, zu einer Verformung der dicken Polymerschicht. Dadurch können die Daten, die in anderen Bereichen des Polymers gespeichert sind, nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Um dicke optische Speicher zu realisieren, ist es daher notwendig, den Effekt der Oberflächenreliefformation zu unterdrücken. Es gibt aber auch technische Anwendungen, die die Bildung der Oberflächenreliefs ausnutzen könnten. Ein Ziel der Anwendung photodeformierbarer Polymere könnte die Strukturierung von Oberflächen auf rein optischem Weg ohne komplizierte Entwicklungsprozesse sein. Es hat sich gezeigt, daß die Intensität, der Polarisationszustand und die chemische Struktur des Polymers entscheidenden Einfluß auf die Oberflächenreliefformation haben. Verschiedene Theorien [31, 32, 33, 34], die die Bildung der Oberflächenreliefs beschreiben sollen, gehen von sehr unterschiedlichen physikalischen Ursachen für die in den Polymerschichten auftretenden Kräfte aus. Die Grundlagen dieser Modelle werden im Kapitel 3 genauer beschrieben. Es ist aber mit keiner dieser Theorien möglich, alle beobachteten Effekte bei der Bildung der Oberflächenreliefs ausreichend zu beschreiben. Daher ist die genaue Ursache für die Ausbildung der Reliefs weiterhin nicht vollständig geklärt. Da die mikroskopischen Vorgänge bei der Induzierung der photoanisotropen Gitter sehr kompliziert sind, haben wir nach einem einfachen Experiment gesucht, mit dem es möglich ist, die Wirkung der Kräfte, die zu der Deformation der Polymeroberfläche führen, zu veranschaulichen. Diese Experimente an frei schwimmenden Polymerfilmen [35], die mit polarisiertem Licht beleuchtet werden, sollen in diesem Kapitel näher dargestellt werden.

Es wurden Untersuchungen an zwei verschiedenen Nebenkettenspolyestern durchgeführt. Die chemische Struktur dieser Polymere ist in Abb. 2.3 beschrieben. Durch den Unter-

schied in der chemischen Struktur kommt es bei der Ausbildung der Oberflächenreliefs in diesen beiden Polymeren zu entgegengesetzten Effekten. Das bedeutet, daß in Gitterexperimenten an den Stellen, an denen sich in E1aP Berge ausbilden, bei P6a12 Täler zu beobachten sind. Da aber Gitterexperimente relativ kompliziert zu beschreiben sind, sollte mit den Experimenten an den frei schwimmenden Filmen geklärt werden, ob sich dieses entgegengesetzte Verhalten der beiden Polymere auch bei anderen, weniger komplizierten Experimenten bestätigen und erklären läßt. Zur Präparation der frei schwimmenden Filme wurden die Polymere in Chloroform aufgelöst. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf eine Wasseroberfläche aufgebracht. Nach dem Trocknen des Lösungsmittels erhält man einen zirka 200 nm dicken frei schwimmenden Polymerfilm. Gibt man einen zweiten Tropfen der Polymerlösung auf die so präparierte Wasseroberfläche, so kann sich dieser Tropfen nicht mehr ungehindert auf der Wasseroberfläche ausbreiten. Nach dem Trocknen des Chloroforms erhält man einen Polymerfilm mit einem Durchmesser von ungefähr 1 cm und einer Dicke von zirka 2  $\mu\text{m}$ , der frei auf der Wasseroberfläche schwimmt. Da der Polymerfilm nicht durch den Kontakt zu einem festen Träger in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist, können Kraftwirkungen im Polymerfilm, die durch den Einfluß einer polarisierten Lichtwelle entstehen, in eine Veränderung der Form des Films transformiert und so wirkende Kräfte sichtbar gemacht werden. Die Polymerfilme werden mit einer polarisierten Lichtwelle homogener Intensitätsverteilung beleuchtet. Unter dem Einfluß des elektromagnetischen Feldes kommt es zum Herausbilden von Spannungen in dem Polymerfilm, die durch seine Verformung sichtbar werden. In Abb. 2.17 ist die Verformung eines frei schwimmenden E1aP-Filmes unter dem Einfluß verschieden polarisierter Lichtwellen dargestellt. Der E1aP-Film wurde mit einer Lichtwelle eines cw-Argon-Ionen-Lasers ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ) 30 Minuten lang beleuchtet. Um den Film mit einem Durchmesser von zirka 1 cm zu beleuchten, wurde eine aufgeweitete gaußförmige Welle mit einer Halbwertsbreite von zirka 6 cm verwendet. Dadurch beträgt die Änderung der Intensität über dem Polymerfilm weniger als 10%. Nach der Beleuchtung mit einer linear polarisierten Lichtwelle wurde eine charakteristische Verformung des Polymerfilmes gemessen (siehe Abb. 2.17 b). Der Film wird länger in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle. Unter den beschriebenen Bedingungen betrug die Verlängerung in Feldrichtung zirka 50%. Beleuchtet man den Film mit einer zirkular polarisierten Welle, so bleibt seine Form erhalten. Es vergrößert sich in



**Abb. 2.17:** a) E1aP-Film auf der Wasseroberfläche vor der Beleuchtung (markiert mit Pfeil) b) Film nach der Beleuchtung mit linear polarisierter Welle c) Film nach der Beleuchtung mit zirkular polarisierter Lichtwelle

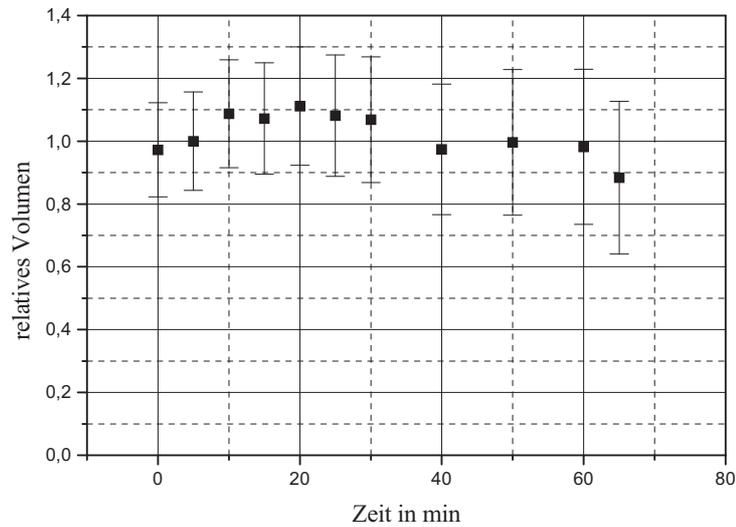


**Abb. 2.18:** a) P6a12-Film auf der Wasseroberfläche vor der Beleuchtung (markiert mit Pfeil; Der äußere Kreis ist die Grenze des dünnen Films, der durch den ersten Tropfen erzeugt wurde.) b) Film nach der Beleuchtung mit linear polarisierter Lichtwelle

diesem Fall der Durchmesser des Polymerfilmes (Abb. 2.17 c). Das entgegengesetzte Verhalten konnte bei der Beleuchtung des Polymer P6a12 beobachtet werden. Abb. 2.18 b zeigt den Polymerfilm nach der Beleuchtung mit einer linear polarisierten Welle mit homogener Intensitätsverteilung ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ). Man erkennt, daß sich die Länge des Polymerfilmes in Richtung des Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle verkleinert. Die Größe der Längenänderung ist aber sehr viel geringer als bei E1aP.

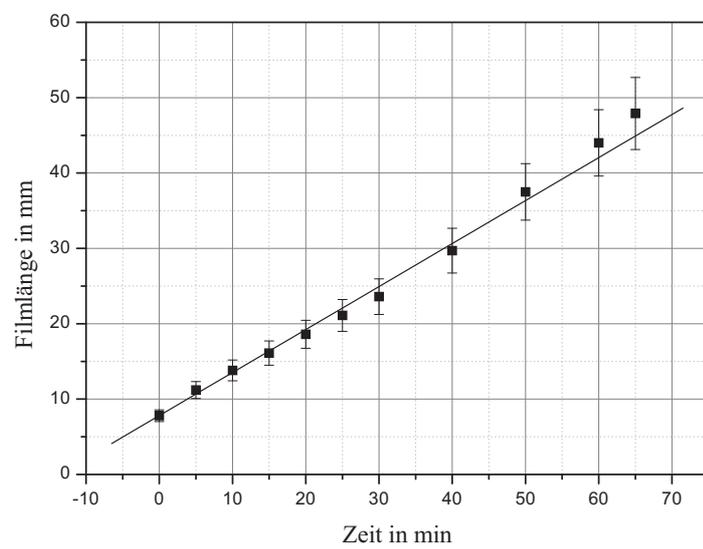
Betrachtet man die Filmverformung in E1aP, so erkennt man, daß eine Verlängerung des Filmes in Feldrichtung verbunden ist mit einer Kontraktion des Polymerfilmes in

der Richtung senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle. Daher stellt sich die Frage, ob das Polymervolumen bei der Verformung des Filmes konstant bleibt. Um diese Frage zu klären, beleuchtet man einen frei schwimmenden Polymerfilm mit einer linear polarisierten Welle homogener Intensitätsverteilung und mißt für verschiedene Stadien der Verformung des Filmes seine Länge und Breite. Da sich die optischen Eigenschaften des Polymermaterials bei seiner Beleuchtung ändern, ist es nicht möglich, die Dicke der Filme auf optischem Wege zu messen. Auch eine mechanische Vermessung von frei schwimmenden zirka  $2\ \mu\text{m}$  dicken Polymerfilmen mit einer Genauigkeit von 5% gestaltet sich sehr schwer. Daher versucht man, die Messung der genauen Filmdicke durch eine Symmetriebetrachtung zu umgehen. Das noch un- beleuchtete Polymer ist vollständig isotrop. Das bedeutet, daß keine Vorzugsrichtung existiert. Beleuchtet man nun den Polymerfilm mit einer homogenen, linear polarisierten Welle, so gibt man dadurch eine Vorzugsrichtung vor. Dabei wird gefordert, daß die Größe der an der lichtinduzierten Reaktion beteiligten funktionellen Gruppe sehr viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist. Diese Bedingung ist erfüllt, da die funktionelle Gruppe der beiden Polymere Abmessungen im Bereich einiger Angström hat. Da die Größe eines Monomermoleküls von zirka 20 nm sehr viel kleiner als die Dicke der Polymerschicht von zirka  $2\ \mu\text{m}$  ist, wird auch durch die un- symmetrische Form der Polymerfilme die Symmetrie des Systems nicht gebrochen, und man hat genau eine Vorzugsrichtung in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors gegeben. Die relative Längenänderung des Polymerfilms sollte daher in den beiden Richtungen senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Welle identisch sein. Man mißt daher nur die Länge und die Breite des Polymerfilms und führt die Änderung der Dicke auf eine Messung der Breite des Filmes zurück. Abb. 2.19 zeigt die zeitliche Entwicklung des Volumens eines Polymerfilms bei der Beleuchtung mit einer linear polarisierten Welle. Während der Beleuchtung hat sich die Länge des Polymerfilms auf 700% erhöht. Betrachtet man die Fehlergrenzen, so kann man erkennen, daß sich das Polymervolumen während der Verformung in Übereinstimmung mit den Messungen, die in [36] vorgestellt werden, nicht meßbar verändert hat. Die Volumenänderung bei einer Versiebenfachung der Länge des Filmes ist unter den beschriebenen Annahmen kleiner als 10%. In [37] wird dargestellt, daß sich die Dichte eines Polymers beim Übergang der rein amorphen Form zur vollständig kristallinen Form um durchschnittlich 10% ändert. Die Länge eines frei schwimmenden E1aP-Filmes kann sich um bis zu



**Abb. 2.19:** Volumenänderung des Polymerfilmes bei Beleuchtung mit einer homogenen, linear polarisierten Welle ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

einen Faktor 30 in bezug auf den unbeleuchteten Anfangszustand vergrößern. Wenn man davon ausgeht, daß in dem so stark verformten Film alle Polymerketten parallel zueinander ausgerichtet sind, so entspricht dieser Zustand der vollständig kristallinen Polymerkonfiguration. E1aP ist im Grundzustand ein vollständig amorphes Polymer. Das bedeutet, daß sich bei der Verlängerung des Polymerfilmes um einen Faktor von 30 das Volumen des Polymerfilmes um 10% verringert. Deshalb können für die Beschreibung der Verformungsprozesse Volumenänderungen in erster Näherung vernachlässigt werden. Für die Berechnung der Verformungsdynamik wurden zusätzlich Experimente an frei schwimmenden E1aP-Filmen durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit der Filmausdehnung in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors vom Energieeintrag  $I \cdot t$  gemessen wurde. Zur Beleuchtung wurde eine linear polarisierte Welle mit einer Intensität von ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) eingestrahlt. In Abb 2.20 kann man erkennen, daß man die Abhängigkeit im dargestellten Bereich durch eine lineare Funktion annähern kann. Für kleine Energieeinträge (unter  $300 \text{ J/cm}^2$ ) dehnt sich der Polymerfilm daher linear mit dem Energieeintrag  $I \cdot t$  aus.



**Abb. 2.20:** Ausdehnung eines E1aP-Filmes bei Beleuchtung mit einer homogenen, linear polarisierten Welle ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

## Kapitel 3

# Diskussion vorhandener Modelle für die Entstehung der Oberflächenreliefs

In diesem Kapitel soll genauer untersucht werden, ob es mit verschiedenen in der Literatur beschriebenen Modellen [31, 32, 33, 34] möglich ist, die Bildung der Oberflächenreliefs in den verwendeten Polymeren angemessen zu beschreiben. Es werden, weitgehend unabhängig von den speziellen Polymereigenschaften, allgemeine Widersprüche in den dargestellten Modellen aufgezeigt. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen sollen grundsätzliche Forderungen aufgestellt werden, die ein Modell unbedingt erfüllen muß, um den Effekt der Bildung der Oberflächenreliefs richtig wiederzugeben.

### 3.1 Beschreibung der Bildung der Oberflächenreliefs mit einem thermischen Modell

Nachdem der Effekt der Oberflächenreliefaufwölbung erstmals in der Literatur beschrieben war, wurde ein thermisches Modell zur Erklärung dieses Effektes vorgeschlagen [19]. Mit diesem Modell können einige der gemessenen Oberflächenreliefs auf Polymerfilmen, die auf einem Glasträger aufgebracht wurden, bei Intensitätsgitterexperimenten erklärt werden. Bei diesen Experimenten überlagert man zwei kohärente Schreibwellen mit identischem Polarisationszustand auf der Polymerprobe. Dadurch ist die Inten-

sität des Überlagerungsfeldes über der Polymerprobe moduliert. Es ist möglich, daß das Polymer unter dem Einfluß der Lichtwelle seine physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel seine Dichte, ändert. Da die Intensität der überlagerten Schreibwelle moduliert ist, könnte damit zum Beispiel auch die Dichte des Polymers moduliert sein, und es würde zu einer Ausbildung von Oberflächenreliefgittern auf der Polymeroberfläche kommen.

Bei der Induzierung sogenannter Polarisationsgitter treten jedoch Abweichungen zu den Aussagen des thermischen Modells auf. Bei Polarisationsgitterexperimenten werden zwei senkrecht zueinander polarisierte Schreibwellen kohärent überlagert. In diesem Fall ist nur der Polarisationszustand, nicht aber die Intensität der Überlagerung der beiden Schreibwellen moduliert. Schreibt man solche Gitter in die von uns verwendeten Polymerproben ein, so kommt es in Übereinstimmung mit den Experimenten, die in [38] beschrieben werden, auch zu der Bildung von Oberflächenreliefs. Da aber die Intensität des Überlagerungsfeldes nicht moduliert ist, können thermische Effekte für die Erklärung der Oberflächenreliefformation ausgeschlossen werden.

Ein anderes Modell, das als erweitertes thermisches Modell eingeordnet werden kann, wird in [39] beschrieben. Die physikalische Grundlage dieses Modells ist die lichtinduzierte trans-cis-Isomerisation der Nebenkette der Polymermatrix. Bei dieser Isomerisation könnte sich das freie Volumen der Polymernebenkette ändern, wodurch die Dichte des Polymermaterials mit verändert würde. Der Vektor des Übergangsdipolmoments für die trans-cis-Isomerisation steht parallel zur Richtung der trans-Form der Nebenkette. Daher können nur die Nebenkette durch eine Lichtwelle isomerisiert werden, deren Richtung eine Komponente in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors aufweist. Insofern ist der Prozeß der Volumenänderung der Nebenkette bei der Isomerisation nicht nur von der Intensität, sondern auch von dem Polarisationszustand der Schreibwelle abhängig. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es mit dem erweiterten thermischen Modell möglich, die Reliefformation auch bei einigen Polarisationsgitterexperimenten zu beschreiben. Überlagert man aber zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Schreibwellen kohärent, so ergibt sich eine linear polarisierte Welle, deren Azimutwinkel sich über der Probe verändert (siehe Abbildung 4.3). Bei diesem Gitter entstehen relativ starke Oberflächenreliefs, obwohl an jeder Polymerstelle eine linear polarisierte Lichtwelle gleicher Intensität einfällt. Dadurch ist die Konzentration der cis- und der trans-Isomere in der Polymerprobe nicht moduliert und deshalb das Modell der

Änderung des freien Volumens der Polymernebenkette während der Isomeriation nicht geeignet, die Bildung der Oberflächenreliefs zu beschreiben. Ein Modell für die Reliefformation in Gitterexperimenten muß deshalb auch die Richtung des elektrischen Feldstärkevektors in bezug auf die Richtung des Gittervektors berücksichtigen.

## 3.2 Das Gradientenmodell

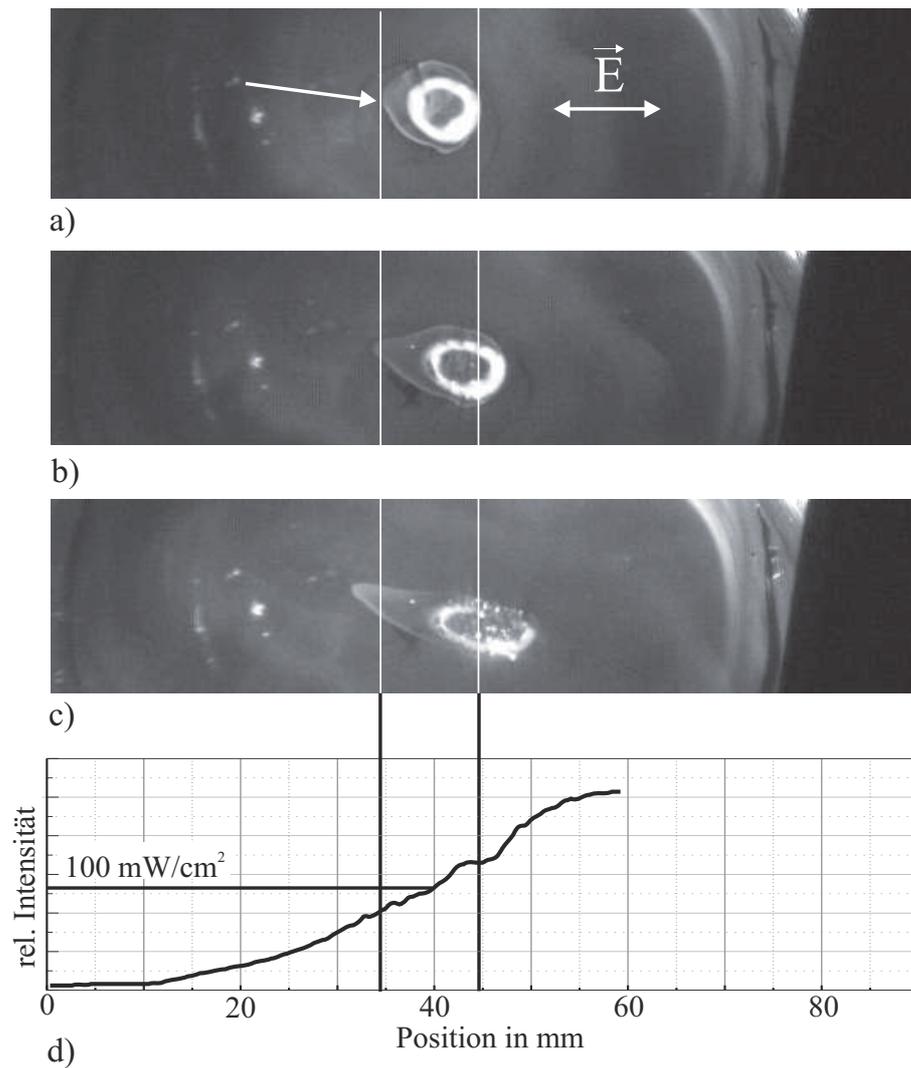
Das in [34, 36] beschriebene Gradientenmodell geht von der Induzierung eines Dipolfeldes in der beleuchteten Polymerprobe durch den Einfluß des äußeren Lichtwellenfeldes aus. Durch das elektromagnetische Lichtfeld wird in dem Polymermaterial eine Polarisation

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

induziert, wobei  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $\chi(\vec{r})$  die skalare Suszeptibilität des Polymers beschreibt. Das so induzierte Dipolfeld wechselwirkt mit dem Gradienten des Feldstärkevektors. Die Kraftdichte, die im Polymer durch das äußere Lichtfeld induziert wird, beträgt

$$\begin{aligned} \vec{f}(\vec{r}) &= \langle [\vec{P}(\vec{r}, t) \cdot \nabla] \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle = \langle [\varepsilon_0 \chi(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla] \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die  $\langle \rangle$  Klammern beschreiben die zeitliche Mittelung. Damit entsteht die Kraftwirkung in diesem Modell durch eine Wechselwirkung der Polymermoleküle mit einem äußeren Feld. Das Gradientenmodell wird für die Berechnung von Oberflächenverformungen angewendet, die bei sogenannten Single-Beam-Experimenten auftreten. Bei diesen Experimenten wird eine auf einem Glasträger aufgebrachte Polymerschicht mit einem polarisierten, fokussierten, gaußförmigen Lichtbündel beleuchtet. Im Zentrum des Lichtbündels verformt sich das Polymer. Es wurden in [36] verschiedene Single-Beam-Experimente durchgeführt und mit dem Gradientenmodell beschrieben. Für kleine Energieeinträge und amorphe Polymere lassen sich die Oberflächenformen mit dem Gradientenmodell gut berechnen. Für flüssigkristalline Polymere und hohe Energieeinträge wurden in [36] jedoch Verformungen gemessen, die mit dem Gradientenmodell nicht erklärt werden konnten. Wenn das Gradientenmodell die physikalischen Ursachen für die Bildung der Oberflächenreliefs richtig beschreibt, sollte es mit ihm außerdem möglich sein, Experimente an frei schwimmenden Polymerfilmen zu erklären.



**Abb. 3.1:** a) E1aP-Film vor der Beleuchtung, b) Film nach 1 h Beleuchtung mit einer linear polarisierten Welle c) nach 2h Beleuchtung d) Intensitätsverteilung der Schreibwelle

Da die frei schwimmenden Polymerfilme aber trotz nahezu homogener Lichtwelle deutliche Verformungen zeigen, steht dieser Befund im Gegensatz zu einem Gradientenmodell. Um letzte Zweifel auszuräumen, die durch die Existenz auch geringfügiger Intensitätsinhomogenitäten aufkommen könnten, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, durch ein Experiment einen klaren Widerspruch zu den Grundannahmen des Gradientenmodells zu finden. Dieses Experiment ist im folgenden Abschnitt genauer dargestellt.

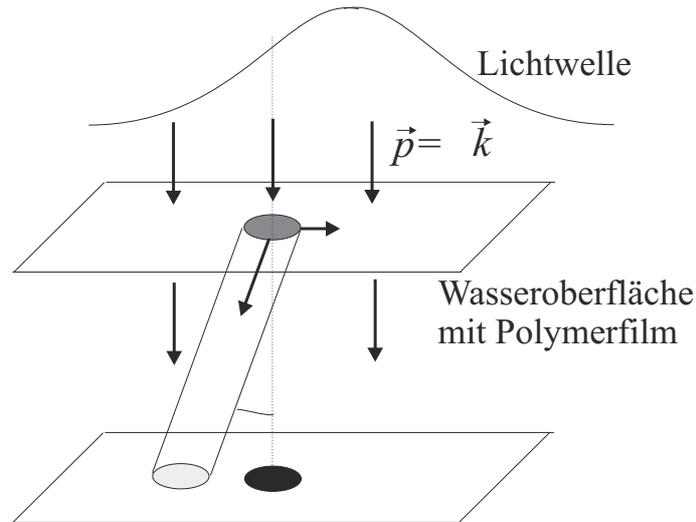
Da der frei schwimmende Polymerfilm nicht durch den Kontakt zu einem festen Träger-

material in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist, müssen resultierende Kräfte, die auf den Polymerfilm wirken, zu einer Verschiebung des Filmes führen. Um eine solche Verschiebung zu messen, wurde ein frei schwimmender Polymerfilm mit der Flanke einer gaußförmigen Intensitätsverteilung ( $I \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ ) beleuchtet. Der Film mit einer Masse von  $0,1 \text{ mg}$  und einem Durchmesser von zirka  $1 \text{ cm}$  hat eine mittlere Dicke von ungefähr  $1 \mu\text{m}$ . Der Gradient der Intensitätsverteilung zeigt vom Zentrum der gaußförmigen Lichtwelle weg und daher über dem gesamten Film immer in annähernd eine Richtung. Es sollten deshalb in diesem Fall resultierende Kräfte auf den Polymerfilm wirken, die ihn, in Abhängigkeit von der Polymersuszeptibilität  $\chi$ , entweder ins Feld hineinziehen oder aus dem Lichtfeld herauschieben sollten. Die Ausdehnungsgrenzen des unbeleuchteten Films werden durch die weißen Linien in Abb. 3.1 gekennzeichnet. Abb. 3.1 d) zeigt die Intensitätsverteilung der Beleuchtungswelle. Man erkennt, daß sich der Polymerfilm während der Verformung (Abb. 3.1 a-c) über die Grenzen des unbeleuchteten Films nach beiden Seiten herausbewegt. Das bedeutet, daß die Polymermoleküle am linken Rand des Films aus dem Feld herausgeschoben werden, während die Polymermoleküle im rechten Bereich des Films in das Lichtwellenfeld hineingezogen werden. Da aber das Polymer und damit auch die Suszeptibilität an beiden Seiten des Films identisch sind, kann das Gradientenmodell für die Erklärung der Verformung der frei schwimmenden Polymerfilme prinzipiell ausgeschlossen werden.

Im folgenden Abschnitt soll mit Hilfe von Gl. 3.2 die Größenordnung der unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ) im Polymerfilm induzierten Kraft abgeschätzt werden. Das von uns verwendete Polymer E1aP hat bei der Wellenlänge  $\lambda = 488 \text{ nm}$  eine Brechzahl von  $n = 1,6$ . Die Suszeptibilität  $\chi$  errechnet sich damit zu

$$n = \sqrt{\chi + 1} \Rightarrow \chi = n^2 - 1 = 1,56. \quad (3.3)$$

Die halbe  $1/e$ -Breite der Beleuchtungswelle beträgt zirka  $W_0 = 3 \text{ cm}$ . Damit kann die induzierte Kraftdichte direkt mit Gl. 3.2 berechnet werden. Da das Volumen des Polymerfilmes bekannt ist, läßt sich so auch die auf den Film wirkende Gesamtkraft bestimmen. Der Betrag dieser resultierenden Kraft ist  $|\vec{F}| = 9,7 \cdot 10^{-15} \text{ N}$ . Eine derart kleine Kraft kann nicht die Ursache für die Verformung der Polymeroberfläche sein. Durch die dargestellte Rechnung konnte das Gradientenmodell, das durch die Gleichung 3.2 beschrieben wird, für die Oberflächenreliefbildung ausgeschlossen werden.



**Abb. 3.2:** Ablenkung der Lichtwelle infolge der Impulserhaltung

Um zusätzlich andere Modelle für die Polymerverformung auszuschließen, die auf Kraftwirkungen zwischen den Polymermolekülen und dem äußeren Lichtwellenfeld aufbauen, soll im folgenden ein allgemeinerer Ansatz dargestellt werden. Eine Bestimmung der Veränderungen im Lichtwellenfeld erlaubt eine indirekte Abschätzung der auf die Moleküle wirkenden Kräfte. Wird über das elektromagnetische Feld eine resultierende Kraft auf den Polymerfilm übertragen, so muß nach den Newtonschen Gesetzen eine gleich starke Gegenkraft auf das Lichtwellenfeld zurückwirken. Diese Gegenkraft ändert den Impuls der Photonen. Dadurch wird der Teil des Lichtes, der durch den Polymerfilm hindurchtritt, abgelenkt (siehe Abb. 3.2). Für kleine Intensitäten der Beleuchtungswelle können nichtlineare Effekte wie Kerr- oder Pockelseffekt nicht für die Ablenkung des Lichtbündels verantwortlich sein. Die Impulsänderung, die ein Photon im Polymer erfährt, ist daher unabhängig von der Intensität der Beleuchtungswelle. Die intensitätsunabhängige Ablenkung eines Lichtbündels mit gaußförmiger Intensitätsverteilung kann mit dem Formalismus der Gaußstrahlenoptik berechnet werden. In die Gleichung zur Bestimmung des Divergenzwinkels eines Gaußbündels geht die Brechzahl des Mediums, in dem sich das Lichtbündel ausbreitet, linear ein. Aus diesem Grund wird der Divergenzwinkel eines Gaußbündels, das sich in einem Medium ausbreitet, vom Divergenzwinkel im Vakuum abweichen. Die auf die Moleküle wirkende

Kraft ist für diese Abweichungen verantwortlich. Mit der Gleichung

$$\theta = \frac{\lambda}{(n-1)\pi W_0} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ rad} \quad (3.4)$$

kann man die durch die Polymermoleküle verursachte Änderung des Divergenzwinkels des Lichtfeldes berechnen.

Der Impuls der Photonen bildet den Lichtdruck und kann aus der Intensität der Lichtwelle berechnet werden. Würde die Lichtwelle mit einer Intensität von  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$  vom Polymerfilm vollständig absorbiert, so würde eine Kraft von  $F \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ N}$  auf den Film wirken. Wird aber das Lichtbündel im Polymer nur um einen Winkel von  $\theta \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ rad}$  abgelenkt, so erhält man eine auf den Film wirkende Kraft in der Größenordnung der Kraft die mit Gl. 3.2 bestimmt wurde. Man kann somit mit dieser groben Abschätzung die auf den Film wirkende Kraft bestimmen, ohne Kenntnis der Gl. 3.2 und der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Durch diese Erklärung konnten somit allgemein Kräfte zwischen den Polymermolekülen und dem elektromagnetischen Lichtwellenfeld als Ursache der Polymerverformung ausgeschlossen werden.

### 3.3 Das Janosymodell

Es wurde ein weiteres Modell zur Beschreibung der Polymerverformung vorgeschlagen, das sich auf eine Wechselwirkung der im Material induzierten Dipole mit dem äußeren Feld stützt. Die Grundidee dieses als Janosseyeffekt [40] bezeichneten Modells ist, daß sich die vom elektromagnetischen Feld in Richtung der Nebenkettens induzierten Dipole in Feldrichtung ausrichten. Die auf die Ketten wirkende Drehmomentdichte kann gemäß

$$\vec{m}(\vec{r}) = \left[ \varepsilon_0 \hat{\chi}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \right] \times \vec{E}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

dargestellt werden. Da dieser Effekt aber sehr schwach ist, wird in diesem Modell angenommen, daß in einem nachfolgenden Prozeß die durch die Ausrichtung der Nebenkettens verursachten Effekte durch die Bildung flüssigkristalliner Domänen verstärkt werden. Diese zwischenmolekularen Prozesse ändern den Suszeptibilitätstensor  $\hat{\chi}$  des Polymers und damit auch das auf die Ketten wirkende Drehmoment. Zusammen mit dem auf die Ketten übertragenen Drehmoment muß aber ein Gegendrehmoment auf das Lichtwellenfeld zurückwirken. Die folgende Abschätzung bestimmt die Größe des

Gesamteffektes und berücksichtigt den Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Das Janossymodell kann am besten durch eine Abschätzung der durch den Drehimpuls des elektromagnetischen Feldes auf die Polymerketten übertragenen Energien getestet werden. Die Rechnung soll hier vereinfacht am Beispiel von E1aP durchgeführt werden. Für das Polymer P6a12 ergibt sich eine analoge Erklärung.

Die Nebenkette von E1aP hat eine Länge von etwa  $l_n = 2$  nm. Die Masse der Nebenkette beträgt  $m = 3,9 \cdot 10^{-22}$  g. Nimmt man an, daß die Nebenkette eine Stabform mit homogener Massenverteilung hat, so berechnet sich ihr Massenträgheitsmoment zu

$$J_M = \frac{ml_n^2}{12} = 1,3 \cdot 10^{-43} \text{ kgm}^2. \quad (3.6)$$

Da Photonen Bosonen sind, haben sie einen Drehimpuls von  $\pm\hbar$ . Diese Drehimpulse entsprechen einer rechtshändig bzw. linkshändig zirkular polarisierten Lichtwelle. Eine linear polarisierte Welle kann als Superposition einer linkshändig und einer rechtshändig zirkular polarisierten Lichtwelle beschrieben werden. Ein Drehimpulsübertrag auf den Polymerfilm kann deshalb nur durch eine Veränderung des Polarisationszustandes der Lichtwelle im Polymer erklärt werden. Das bedeutet, daß ein Teil der Photonen mit einem Drehimpuls von  $\hbar$  auf einen Drehimpuls von  $-\hbar$  umpolarisiert und dabei ein Drehimpuls von  $2\hbar$  auf das Polymermolekül übertragen wird. Mit dem Massenträgheitsmoment der Kette läßt sich die auf die Kette übertragene Rotationsenergie zu

$$E_{rot} = \frac{4\hbar^2}{2J_M} = 1,7 \cdot 10^{-25} \text{ J} \quad (3.7)$$

abschätzen. Man kann nun diese durch das Drehmoment übertragene Energie mit der mittleren thermischen Energie der Kette vergleichen. Die mittlere thermische Energie bei Zimmertemperatur in jedem Freiheitsgrad der Nebenkette und damit auch im Freiheitsgrad der Rotation ist:

$$E_{therm} = \frac{1}{2}k_bT = 2,1 \cdot 10^{-21} \text{ J} \cong 10^4 \cdot E_{rot}. \quad (3.8)$$

Die thermische Energie ist also um einen Faktor 10000 größer als die durch den Drehimpuls auf die Kette übertragene Energie. Um zu ermitteln, wieviele Photonen ein Molekül in einer Sekunde umpolarisiert, kann man die folgende Größtwerteabschätzung durchführen. Das Polymer E1aP hat im isotropen Grundzustand eine über alle möglichen Molekülrichtungen gemittelte Suszeptibilität von  $\chi = 1,56$ . Die Azogruppe in der Nebenkette ist die einzige optisch adressierbare Gruppe im Polymermolekül.

Nimmt man an, daß nur die Azogruppe durch das Lichtwellenfeld polarisierbar ist, so kann das gesamte Polymermolekül als ein Dipol betrachtet werden. Sind alle Nebenkette im Polymer in x-Richtung ausgerichtet, so hat der Suszeptibilitätstensor nur eine nicht verschwindende Komponente ( $\hat{\chi}_{x,x} = 3 \cdot \chi$ ). Dies entspricht nach Gl. 3.3 einem maximalen Brechzahlunterschied von  $\Delta n = 1,4$  zwischen der Richtung in der die Dipole ausgerichtet sind und den beiden dazu senkrechten Richtungen. Im Vergleich dazu wurden experimentell Brechzahlunterschiede bis  $\Delta n = 0,12$  in den von uns verwendeten Polymeren gemessen.

Die Experimente an frei schwimmenden Filmen mit einem Durchmesser von 1 cm, einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  und einer Masse von 0,1 mg wurden mit Licht der Intensität 100 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Durch den Einfluß der einfallenden Lichtwelle wird das Polymer anisotrop und kann als optische Phasenplatte betrachtet werden. Für ein  $\Delta n = 1,4$  ergibt sich in einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Schicht eine Phasenverschiebung von  $\Delta\phi = d\Delta n \cdot 2\pi/\lambda = 11 \cdot \pi/4$ , so daß alle Photonen elf mal unpolarisiert werden. Für die beschriebene Intensität fallen  $N_{\text{Photon}} = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  Photonen pro Sekunde auf den Polymerfilm ein. Im Volumen des Polymerfilms sind etwa  $N_S = 1,4 \cdot 10^{17}$  Nebenkette enthalten. Daher werden von jeder Nebenkette ungefähr 20 Photonen pro Sekunde unpolarisiert. Durch Stöße tauschen die Moleküle die Energien der verschiedenen Freiheitsgrade untereinander aus und verändern so ständig ihre thermische Energie. Diese thermischen Stöße haben Zeitkonstanten in der Größenordnung von einigen Pikosekunden. Das bedeutet, daß ungefähr 20 mal pro Sekunde die Energie  $E_{\text{rot}}$  auf die Nebenkette übertragen wird, die um den Faktor 10000 kleiner ist, als die thermische Energie in diesem Freiheitsgrad. Diese Energie wird dann innerhalb von einigen Pikosekunden auf andere Freiheitsgrade und Moleküle übertragen und kann so nicht weiter zu einer Ausrichtung der Nebenkette führen. Damit kann aufgrund der geringen Größenordnung des Effektes auch das Janossymodell für die Beschreibung der Filmverformung ausgeschlossen werden.

Sowohl für das Gradientenmodell wie auch für das Janossymodell gelten zusammengefaßt die folgenden Aussagen. Werden die Polymerketten durch äußere Kräfte ausgerichtet, so müssen dabei Impulse und Drehimpulse auf das äußere elektromagnetische Feld zurückübertragen werden. Zwischenmolekulare Prozesse, wie zum Beispiel die Bildung flüssigkristalliner Domänen, die die auf die Moleküle wirkenden Kräfte verstärken sollen, können die Impulse oder Drehimpulse nicht aufnehmen und daher nur die An-

kopplung des Lichtwellenfeldes an das Polymer verändern. Durch die Betrachtung der Veränderungen im Lichtwellenfeld bestimmt man deshalb den Gesamteffekt unter Berücksichtigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Da durch ein Lichtwellenfeld mit Intensitäten im Bereich von  $100 \text{ mW/cm}^2$  nur extrem schwache Kräfte und Drehmomente auf den Polymerfilm übertragen werden können, muß die Kraft, die zu einer Verformung der frei schwimmenden Polymerfilme und damit nach unserer Meinung auch zu der Oberflächenreliefbildung führt, durch Wechselwirkungen der Polymermoleküle untereinander und nicht durch Wechselwirkungen der Polymermoleküle mit einer äußeren Größe wie der elektrischen Feldstärke oder dem Gradienten der elektrischen Feldstärke der elektromagnetischen Lichtwelle verursacht werden. Ein Modell das die Oberflächenreliefbildung beschreiben soll, kann daher Wechselwirkungen mit äußeren Feldern vernachlässigen.

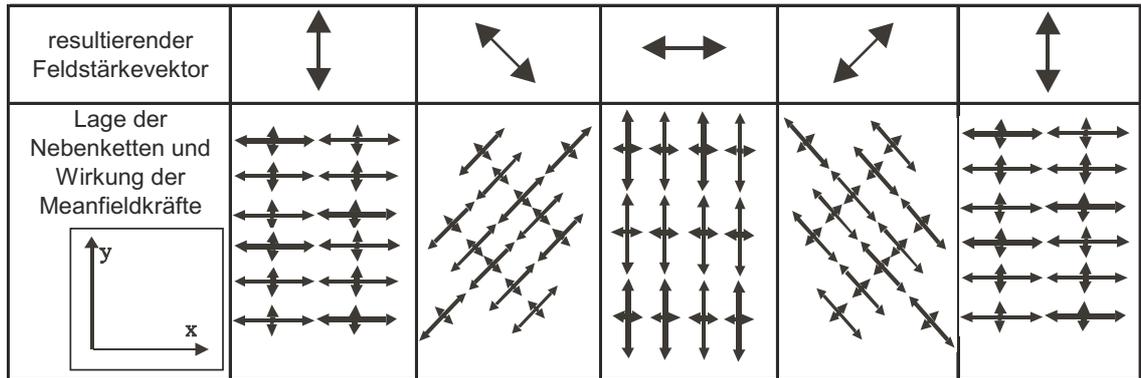
### 3.4 Die Meanfieldtheorie

Bei der Meanfieldtheorie [33] werden als Ursache für die Kräfte, die zu einer Verformung der Polymeroberfläche führen, elektromagnetische Wechselwirkungen der Polymermoleküle untereinander angenommen. Die Polymermoleküle üben zwischenmolekulare Anziehungskräfte aufeinander aus. Da die Polymermoleküle nur ein sehr schwaches statisches Dipolmoment haben, sollen Van der Waals-Kräfte den größten Beitrag für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen liefern. Bei der Meanfieldtheorie geht man von einem Potential aus, das von allen umliegenden Polymermolekülen gebildet wird und auf das zu betrachtende Molekül wirkt. Dies bedeutet, daß man das Verhalten der Polymermoleküle in ihrem eigenen elektromagnetischen Feld beschreiben muß. Ist  $R$  der Abstand benachbarter Polymerketten, so nimmt aufgrund der Abstandscharakteristik der Van der Waals-Kräfte das Meanfieldpotential proportional zu  $R^{-6}$  ab. Die Kräfte zwischen zwei Molekülen nehmen mit ihrer Entfernung mit  $R^{-7}$  ab. Durch diese Abhängigkeit haben Van der Waals-Kräfte eine sehr kurze Reichweite. Die Van der Waals-Kraft zwischen einem Molekül und dem übernächsten Molekül ist so zum Beispiel um einen Faktor 128 schwächer als die Wechselwirkung benachbarter Moleküle. Im unbeleuchteten Polymer existiert keine Vorzugsrichtung. Deshalb wirken die Kohäsionskräfte in diesem Fall isotrop in alle Richtungen. Nur an der Polymeroberfläche wirkt eine resultierende Kraft auf die Polymermoleküle, die als Oberflächenspannung

bezeichnet wird. Beleuchtet man einen Polymerfilm mit einer linear polarisierten Lichtwelle, so wird die Azobindung in der Nebenkette wiederholt umisomerisiert. Dabei kann sich durch statistische Wechselwirkungen mit anderen Polymermolekülen die Ausrichtung der Kette ändern. Da Nebenketten, die senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle stehen, nicht mehr isomerisiert werden können, kommt es zu einer Anreicherung von Nebenketten mit dieser Ausrichtung. Die These der Meanfieldtheorie ist, daß der so herausgebildete Ordnungszustand durch Meanfieldprozesse verstärkt wird. Das Prinzip dieser Verstärkung wird wie folgt erklärt:

Durch den Ordnungszustand wirken die zwischenmolekularen Kohäsionskräfte nicht mehr isotrop. Stehen zwei Nebenketten "Ecke" auf "Ecke", so haben die Schwerpunkte der Ketten einen relativ großen Abstand, wodurch die wirkenden Kohäsionskräfte gering sein werden. Liegen die Nebenketten dagegen "Seite" an "Seite", so liegen sie sehr nahe beieinander. Dadurch wirken in diesem Fall sehr starke Kohäsionskräfte. Sind alle Polymerketten parallel zueinander ausgerichtet, so entspricht dies dem energetisch günstigsten Zustand. Aus diesem Grund können sich in einigen Polymeren spontan Domänen herausbilden, in denen alle Polymerketten in annähernd eine Richtung zeigen. Die mittlere Größe der Domänen hängt dabei von der Richtungsasymmetrie der Wechselwirkungskräfte ab. Als Wirkung des Meanfieldpotentials ergibt sich ein Drehmoment auf nicht ausgerichtete Polymermoleküle, was zu einer Ausrichtung dieser Moleküle führen soll. Weiterhin sollen sich in eine Richtung ausgerichtete Moleküle in dieser Richtung schwächer anziehen, als in den beiden dazu senkrechten Richtungen. Mit dem Meanfieldmodell soll die Oberflächenreliefbildung am Beispiel der Überlagerung von zwei zirkular entgegengesetzt polarisierten Schreibwellen erklärt werden. Die kohärente Überlagerung entgegengesetzt zirkular polarisierter Schreibwellen ergibt eine linear polarisierte Schreibwelle, deren Azimutwinkel sich entlang der x-Achse verändert (siehe Abb. 3.3). Um die Reliefbildung zu verdeutlichen, betrachtet man die Effekte in x- und y-Richtung getrennt. Da entlang der y-Richtung weder der Betrag noch die Richtung des Feldstärkevektors moduliert sind, wirken auf die Moleküle keine resultierenden Kräfte. Da die x-Komponente des Feldstärkevektors in x-Richtung moduliert ist, ist auch die Stärke der Meanfieldkräfte entlang der x-Achse moduliert. Diese Modulation in den Meanfield- oder Van der Waals-Kräften wird als Ursache der Oberflächenreliefbildung angesehen.

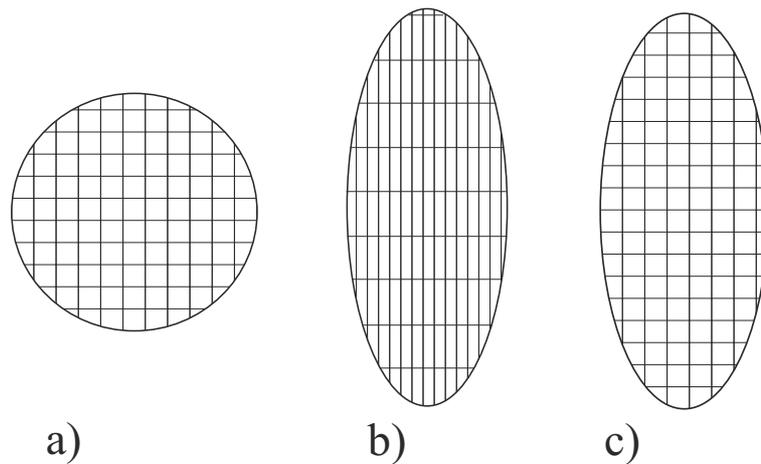
Da man bei den Experimenten an frei schwimmenden Filmen eine homogene Schreib-



**Abb. 3.3:** Darstellung der Polarisationsverhältnisse und der Richtung der Meanfieldkräfte

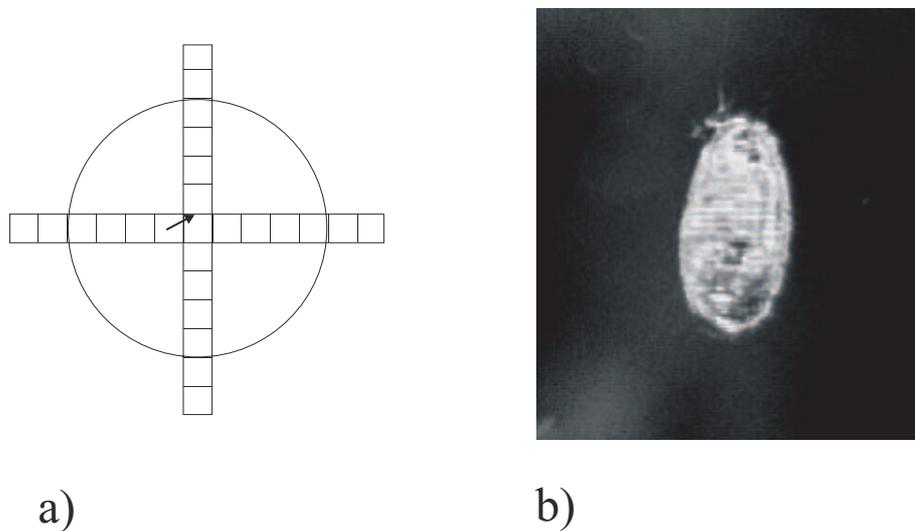
welle verwendet, ist die Meanfieldkraft im Inneren des Filmes nicht moduliert. Die Modulation beschränkt sich durch die kurze Reichweite der Van der Waals-Kräfte auf die unmittelbaren Randmoleküle des Polymerfilmes. Daher müßte sich der frei schwimmende Film von den Rändern her verformen. Dies konnte experimentell aber nicht beobachtet werden.

Allgemein kann man Wechselwirkungen zwischen Polymermolekülen aufteilen in Kräfte, die zu Transportprozessen führen und in Kräfte, die zu einer Verformung der Moleküle führen. Die möglichen Ursachen der Kräfte können dann durch prinzipielle physikalische Überlegungen und mit Hilfe der Experimente an frei schwimmenden Filmen eingeschränkt werden. Im folgenden sollen die Eigenschaften der zwischenmolekularen Wechselwirkungen am Beispiel des Polymers E1aP gezeigt werden, da dieses Polymer stärkere und damit leichter zu beobachtende Verformungen aufweist. Beleuchtet man einen frei schwimmenden Film des Polymers E1aP mit einer homogenen Lichtwelle, so verändert der Film seine Form. Er wird länger in Richtung des Feldstärkevektors. Es konnte gezeigt werden, daß sich bei der Verformung des Filmes sein Volumen nicht wesentlich ändert (siehe Kapitel 2.4). Man kann sich vorstellen, daß man ein Gitternetz so über den Polymerfilm legt, daß sich nur eine Nebenkette in jedem Gitterfeld befindet. Es gibt dann zwei Möglichkeiten, wie sich dieses Gitternetz bei der Verformung unter Volumenerhaltung ändert. Zum einen können alle Polymermoleküle an ihrem Ort verbleiben, sich aber in ihrer Form durch Ausrichtungsprozesse verändern (siehe Abb. 3.4 b). Andererseits können die Polymermoleküle ihre Form beibehalten, aber durch den Einfluß der Lichtwelle umverteilt werden (siehe Abb. 3.4 c). Man kann diese



**Abb. 3.4:** a) Ausgangszustand b) Filmverformung durch Verformungsprozeß c) Filmverformung durch Transportprozeß

beiden Möglichkeiten auch als Ausrichtungseffekt und als Transporteffekt bezeichnen. Um die Mechanismen des Transporteffektes näher zu untersuchen, ist in Abb. 3.5 a)



**Abb. 3.5:** a) Darstellung einer Reihe und einer Spalte von Polymermolekülen b) E1aP-Film nach der Verformung

eine Reihe und eine Spalte von Polymermolekülen aus dem Polymerfilm dargestellt. Würden nun durch den Einfluß der Lichtwelle die Polymermoleküle so umsortiert, daß der Polymerfilm in Feldrichtung länger wird, so bedeutet das, daß Polymermoleküle aus einer Reihe in eine Spalte verschoben werden müssen. Dieser Prozeß soll in Abb.

3.5 a) durch den Pfeil angezeigt werden. Da sich das Volumen des Polymerfilms bei seiner Verformung nicht ändert, müssen alle Polymermoleküle in der Reihe so verschoben werden, daß der durch die Verschiebung des Polymermoleküls frei gewordene Platz durch andere Polymermoleküle ausgefüllt wird. Dieselbe Verschiebung findet auch in der Spalte von Polymermolekülen statt. Die Kräfte, die zu der Umsortierung führen sollen, haben eine begrenzte Reichweite, die durch den Kreis dargestellt werden soll. Nachdem das eine Molekül aus der Reihe in die Spalte verschoben wurde und alle Polymermoleküle zur Erhaltung des Volumens nachgerückt sind, ist die Umgebung um das Zentralmolekül wieder identisch zum Ausgangszustand. Daher können Kräfte, die sich durch ein Potential beschreiben lassen, nicht für eine Verschiebung von Polymermolekülen im Volumen des Polymerfilms verantwortlich sein. Solche Kräfte können den Polymerfilm in Abhängigkeit von ihrer Reichweite nur in seinen Randbereichen verformen. Abb. 3.5 b) zeigt eine Aufnahme eines E1aP-Filmes nach dem Einwirken einer linear polarisierten Lichtwelle. Der Polymerfilm hat sich in Feldrichtung ausgedehnt. Da durch die Präparation der Filme der Rand etwas dicker ist als die zentralen Bereiche des Filmes, verformt sich der Polymerfilm im Zentrum stärker als am Rand, weil im Zentrum weniger Moleküle angeregt werden müssen. Die Folge ist das Auftreten einer welligen Struktur. Da sich diese wellige Struktur aber auf dem gesamten Film zeigt, ist das der Beweis für die Vermutung, daß sich der gesamte Film und nicht nur seine Randbereiche verformen. Deshalb ist es auch nicht möglich, die Verformung der Polymerfilme über einen Transportprozeß mit einer gerichteten Kraft zu erklären, die sich durch ein Potential darstellen läßt. Es ist eine grundlegende Eigenschaft, daß sich die Kräfte, die zu Transportprozessen führen sollen, nicht durch Potentiale darstellen lassen. Die Umverteilung der Polymermoleküle kann nur durch statistische Prozesse, wie sie zum Beispiel in [32] beschrieben werden, erfolgen.

Um die physikalisch möglichen Grundprinzipien für die Polymerverformung durch einen Ausrichtungsprozeß zu bestimmen, ist es nötig, die beiden Effekte, die zu der Ausbildung des Ordnungszustandes der Nebenkettens im Meanfieldmodell führen, getrennt zu betrachten. Da aufgrund ihrer geringen Größenordnung äußere Kräfte an beiden Prozessen nicht beteiligt sind, muß unabhängig vom Anfangszustand die Summe aller Drehimpulse immer Null ergeben. Wenn die Polymermoleküle nicht an äußere Felder gekoppelt sind, so wirkt kein gerichtetes Drehmoment auf die Polymerketten. Der in Feldrichtung ausgerichtete Zustand ist nicht energetisch begünstigt und die

ausgerichteten Moleküle werden nicht durch ein Drehmoment an den ausgerichteten Zustand gebunden. Der erste Prozeß, die Ausrichtung der Nebenketten senkrecht zum Feldstärkevektor durch die wiederholten Isomerisationen, erfüllt diese Bedingungen. Auf die Ketten wirkt kein gerichtetes Drehmoment. Die Umlagerung erfolgt ungerichtet durch statistische Stöße mit den benachbarten Molekülen. Im zweiten Schritt des Meanfieldmodells soll der so erreichte Ordnungszustand durch die Bildung flüssigkristalliner Domänen verstärkt werden. Da der Zustand, in dem alle Polymerketten parallel zueinander ausgerichtet sind, energetisch der günstigste ist, versuchen die Moleküle diesen Zustand zu erreichen und bilden in einigen Polymeren Domänen. Da der ausgerichtete Zustand einer einzelnen Kette in bezug auf den Feldstärkevektor der Beleuchtungswelle nicht energetisch begünstigt ist, hängt auch der energetische Zustand einer ganzen Domäne nicht von ihrer Ausrichtung bezüglich des Feldstärkevektors ab. Um eine Domäne in einem Bereich des Polymers zu bilden, müssen sich die Ketten drehen, um in annähernd eine Richtung zu zeigen. Um die Richtung der Domäne aus den Anfangsrichtungen aller Ketten zu bestimmen, ist es wichtig zu wissen, ob die Ketten bezüglich einer Drehung unterscheidbar oder ununterscheidbar sind. Oder dazu äquivalent, ob es Ketten mit bestimmten Ausrichtungen gibt, die schwieriger aus ihrer Richtung zu verkippen sind als Ketten mit anderen Ausrichtungen. Da aber keine äußeren Kräfte oder Drehmomente wirken, sind alle Richtungen von Polymerketten gleichberechtigt und die Ketten somit ununterscheidbar. Deshalb kann ein bestehender Ordnungszustand von Ketten in einer von außen vorgegebenen Richtung nicht durch die Bildung flüssigkristalliner Domänen verstärkt werden. Die Eigenschaft, daß Prozesse, die durch ein Potential darstellbar sind, immer gerichtet sind und daher in einem im bezug auf die Kräfte abgeschlossenen System nie Ordnungszustände in einer von außen vorgegebenen Richtung verstärken können, ist für die Erklärung der Oberflächenreliefformation von entscheidender Bedeutung. Die Ausrichtung der Ketten kann nur durch die statistische Umorientierung bei den trans-cis-Isomerisierungszyklen erfolgen, und es ist prinzipiell nicht möglich, den Weg der Ausrichtung der Nebenkette zu bestimmen. Dies schließt das Meanfieldmodell für die Erklärung der Oberflächenreliefformation aus.

## Kapitel 4

# Eigenes Modell für die Oberflächenreliefbildung

### 4.1 Mikroskopisches Modell zur Beschreibung der Filmverformung und der Reliefbildung

In diesem Kapitel soll aufbauend auf den Messungen an frei schwimmenden Polymerfilmen ein mikroskopisches Modell für die Formation von Oberflächenreliefs bei Gitterexperimenten beschrieben werden. Für die Induzierung photoanisotroper Gitter wird das Licht, was von einem Laser emittiert wird, in zwei Strahlen aufgespalten und unterschiedlich polarisiert wieder auf der Polymerprobe zur Überlagerung gebracht. Sind die optischen Längen der beiden Schreibstrahlen abgeglichen, so sind die Phasen der beiden Wellen korreliert und man spricht von einer kohärenten Überlagerung. In diesem Fall können photoanisotrope Gitter in der Polymerprobe induziert werden. Man unterscheidet zwei Spezialfälle: Bei sogenannten Intensitätsgittern ist die Intensität, nicht aber der Polarisationszustand der Überlagerung der beiden Schreibstrahlen moduliert. Bei dieser Art der Gitterbildung können thermische Effekte nicht ausgeschlossen werden. Den zweiten Spezialfall stellen die Polarisationsgitter dar, bei denen nur der Polarisationszustand, nicht aber die Intensität über der Polymerprobe moduliert ist. Abgesehen von diesen beiden Spezialfällen kann man die Polarisationsverhältnisse der Schreibstrahlen auch so wählen, daß sowohl die Intensität als auch der Polarisationszustand der überlagerten Welle moduliert sind. In verschiedenen Veröffentlichungen [31, 32, 33, 34] wurden Modelle vorgeschlagen, die einige gemessene Eigenschaften der

Oberflächenreliefs beschreiben. In allen diesen Modellen werden sehr unterschiedliche physikalische Ursachen für die Kräfte, die zu einer Verformung der Oberfläche führen, angenommen. Daher muß man, bevor man ein Modell für die Ausbildung der Oberflächenreliefgitter aufstellen kann, erst die möglichen physikalischen Effekte eingrenzen, die zum Aufwölben und Absenken der Polymeroberfläche führen. Da die genaue Prozeßaufklärung kompliziert ist, muß man versuchen, Grundforderungen aufzustellen, die ein Modell für die Ausbildung der Oberflächenreliefs unbedingt erfüllen muß. Man kann diese im Kapitel 3 beschriebenen Grundforderungen wie folgt zusammenfassen:

1. Es können primär keine thermischen Effekte für die Oberflächenreliefformation verantwortlich sein.
2. Es müssen die Intensität, der Polarisationszustand sowie die Richtung des Polarisationsvektors in bezug auf den Gittervektor der induzierten anisotropen Gitter in das Modell eingehen.
3. Die Kräfte, die zu der Oberflächenreliefformation führen, müssen ihre Ursache in einer Wechselwirkung der Polymermoleküle untereinander und nicht in der Wechselwirkung der Polymermoleküle mit einer äußeren Größe, wie dem elektromagnetischen Feld oder seinem Gradienten, haben.
4. Der Verformungsprozeß ist ein Volumenprozeß und kein Oberflächenprozeß.
5. Aus Symmetriegründen dürfen die Kräfte bzw. Drehmomente, die auf die Polymerketten wirken, nicht durch ein Potential darstellbar sein.

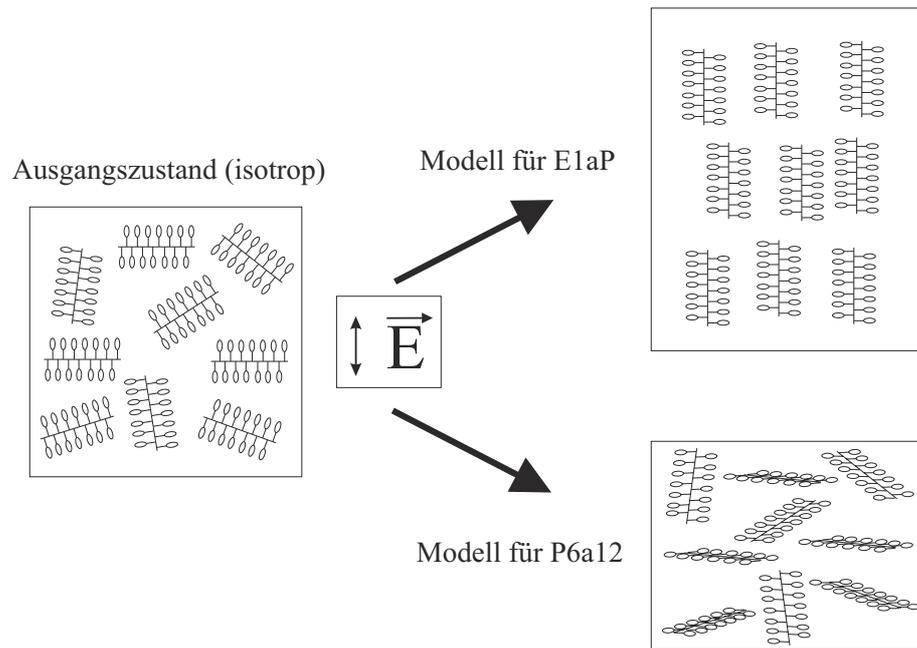
Die einzige Klasse von Kräften, die diese Grundforderungen erfüllt, sind ungerichtete, zwischenmolekulare Kräfte mit einem statistischen Charakter. Kennt man die Ausgangslage einer Nebenkette, so ist es prinzipiell nicht möglich, die Folge von Isomerisationszyklen vorher zu bestimmen, die zur Ausrichtung der Kette führt. Durch den Einfluß der Lichtwelle können die Nebenkette zum Beispiel so lange um beliebige Winkel in beliebige Richtungen gedreht werden, bis die Nebenkette zu einem Zeitpunkt senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle steht. Da diese Ketten dann nicht mehr isomerisiert werden können, kommt es zu einer Anreicherung von Nebenkette, die senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor stehen. Diese als statistisch bezeichneten Kräfte können wie gefordert nicht durch ein Potential beschrieben werden. Es sind aber verschiedene Effekte denkbar, die diesen ungerichteten statistischen

Charakter aufweisen. Es könnte erstens durch eine statistische Umlagerung zu einer Ausrichtung der Nebenketten kommen, wodurch sich die Länge des Polymerfilms verändert. Dieser Prozeß wird im folgenden als Ausrichtungseffekt der Nebenketten bezeichnet. Es kann sich durch diesen Prozeß die Form der Polymerketten ändern, die relative Lage der Nebenketten zueinander verändert sich aber nicht. Im Gegensatz dazu kann es auch zu einem statistischen Transportprozeß im Polymer kommen. Wenn sich die Polymerketten durch die Isomerisationszyklen in eine Richtung in bezug auf den elektrischen Feldstärkevektor um kleine Weglängen im Polymermaterial verschieben, kann es auch zu einer Verformung der Polymerfilme kommen. Bei diesem Prozeß ändert sich die Form der Polymerketten nicht wesentlich, es kommt aber zu einer Verschiebung der Polymerketten gegeneinander. Im Gegensatz zum Ausrichtungseffekt spricht man daher von einem statistischen Transporteffekt. Die Polymerfilme können sich prinzipiell auch gleichzeitig durch den Einfluß beider Effekte verformen. Die Experimente an frei schwimmenden Polymerfilmen haben gezeigt, daß sich das Polymer E1aP in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors verlängert, während P6a12 den gegenteiligen Effekt, eine Kontraktion in Feldrichtung zeigt. Ein mikroskopisches Modell, das die Verformung der frei schwimmenden Polymerfilme beschreibt, muß daher auch Ansätze für das entgegengesetzte Verhalten der beiden verwendeten Polymere mit Hilfe ihrer unterschiedlichen chemischen Strukturen aufzeigen. Im folgenden Abschnitt soll der statistische Ausrichtungsprozeß am Beispiel der beiden Polymere näher erklärt werden.

Beleuchtet man die Azogruppe in der Polymernebenkette mit Licht aus dem grünen oder blauen Spektralbereich, so werden die Nebenketten periodisch umisomerisiert. Dabei kann sich die Lage der Nebenkette bezüglich des Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle statistisch ändern. Liegt eine Nebenkette senkrecht zum Feldstärkevektor, so ist das Übergangsdipolmoment für die Isomerisation so gerichtet, daß kein Licht absorbiert werden kann. Dadurch verbleibt eine Nebenkette mit einer solchen Ausrichtung in ihrer Lage. Durch den Einfluß einer polarisierten Lichtwelle richtet sich mit der Zeit ein großer Teil der Nebenketten senkrecht zum Feldstärkevektor aus. Dieser Prozeß ist unserer Meinung nach der Ausgangspunkt für die Verformung der Polymerfilme. Die Wirkung der Ausrichtung der Nebenketten im Polymer kann man sich am Beispiel der Herstellung von Polarisationsfolien verdeutlichen. Dehnt man ein Polymer, das aus langen, nicht quer vernetzten Ketten aufgebaut ist, so richten sich die Ketten parallel

zur Richtung der Verlängerung aus und das Polymer wird anisotrop. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß unter gewissen Umständen auch der umgekehrte Prozeß ablaufen kann. Ein Polymerfilm verlängert sich, wenn man durch optisch adressierbare Gruppen erreicht, daß sich die Ketten des Polymers ausrichten. Die Stärke der Längenänderung hängt dabei von dem Verhältnis aus der Länge und der Breite der Polymerkette ab. Je stärker die Form der Kette von einer Kugelform abweicht, desto stärker wird sich die Länge des Polymerfilms bei der Ausrichtung der Ketten ändern.

Bei den von uns verwendeten Nebenkettenspolyestern werden durch die einfallende Lichtwelle die Nebenketten aus der Richtung des elektrischen Feldstärkevektors verdrängt. Diese Ausrichtung kann in beiden Polymeren analog funktionieren aber zu unterschiedlichen Aufwölbungseffekten führen. Durch die Phthalatgruppe in der Hauptkette des E1aP-Moleküls wird die Struktur versteift und die Nebenkette kann sich nur wenig gegen die Hauptkette verkippen. Dadurch könnte es in E1aP vorkommen, daß beim Ausrichten der Nebenketten durch den Einfluß der polarisierten Lichtwelle auch Teile der Hauptketten mit ausgerichtet werden. Da die Hauptketten sehr viel länger als die Nebenketten sind, wird der Effekt der Längenänderung, der durch die Ausrichtung der Hauptketten hervorgerufen wird, den Effekt durch die Ausrichtung der Nebenketten überwiegen. Da die Nebenketten unter einem Winkel von  $90^\circ$  an die Hauptkette gebunden sind, richten sich die Hauptketten bevorzugt parallel zum Feldstärkevektor der Lichtwelle aus, und man erwartet deshalb eine Verlängerung des Polymerfilmes in Feldrichtung. Dieses Verhalten konnte experimentell gezeigt werden (siehe Abb. 2.17 b)). Beleuchtet man den Polymerfilm mit einer zirkular polarisierten Lichtwelle, so werden die Nebenketten aus der Schwingungsebene des Feldstärkevektors verdrängt und richten sich in Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle aus. Die Hauptketten ordnen sich in der Ebene des Feldstärkevektors, mit einer isotropen Verteilung innerhalb dieser Ebene, an. Man erwartet dadurch eine gleichmäßige Vergrößerung des Polymerfilms in der Polarisationssebene, was ebenfalls in Abb. 2.17 c) experimentell bestätigt wurde. Im Gegensatz zu der chemischen Struktur von E1aP sind die Nebenketten bei dem Polymer P6a12 durch einen langen aliphatischen Spacer an die Hauptkette gebunden. Die Hauptkette von P6a12 enthält keine aromatischen Gruppen, sondern besteht aus einer langen aliphatischen Kette. Dadurch können in P6a12 die Nebenketten leichter gegen die Hauptketten verkippt werden. Durch diese flexiblere Struktur können sich in dem unbeleuchteten Polymer lokal Ordnungszustände herausbilden, obwohl das Poly-



**Abb. 4.1:** Vereinfachtes zweidimensionales Schema für die unterschiedlichen Effekte bei der Beleuchtung mit linear polarisiertem Licht.

mer makroskopisch isotrop bleibt. Aufgrund dieser Eigenschaft werden solche Polymere auch als flüssigkristallin bezeichnet. Wir vermuten, daß nur sehr schwache Drehmomente auf die Hauptkette übertragen werden können und daher eine Ausrichtung der Nebenkette nicht direkt zu einer Ausrichtung von Teilen der Hauptketten führt. Wenn sich die Hauptketten nicht ausrichten, erwartet man durch die Ausrichtung der Nebenkette eine Verlängerung des Polymerfilmes senkrecht zum Feldstärkevektor und damit bei Volumenerhaltung eine Kontraktion des Polymerfilmes in Feldrichtung. Da aber das Verhältnis der Länge und der Breite der Nebenkette viel kleiner als für die Hauptketten ist, erwartet man in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bei P6a12 einen wesentlich schwächeren Verformungseffekt als bei E1aP. Ein vereinfachtes zweidimensionales Schema soll die Prozesse in den beiden beschriebenen Polymeren verdeutlichen (Abb. 4.1).

In [41] wurde gemessen, daß es in P6a12 zusätzlich zu der Ausrichtung der Nebenkette auch zu einer Ausrichtung von Teilen der Hauptkette in Richtung der Nebenkette und damit senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor kommen kann. Dieser Effekt ist sehr überraschend, da eine Ausrichtung der Hauptketten, durch die bei der Ausrichtung der Nebenkette über die gemeinsame Bindung übertragenen Drehmo-

mente, zu einer Ausrichtung der Hauptketten senkrecht zu den Nebenkettten führen würde. Da sich Haupt- und Nebenkettten parallel zueinander ausrichten, kann man ausschließen, daß die Hauptketten durch die Nebenkettten mitgezogen werden. Unserer Meinung nach ist der Effekt der zusätzlichen Ausrichtung der Hauptketten auf die flüssigkristalline Struktur von P6a12 zurückzuführen. Bilden sich schon im unbeleuchteten Polymer lokal Ordnungszustände heraus, so kann es in dem beleuchteten Polymer zu einer zusätzlichen Ausrichtung der Hauptketten in die Vorzugsrichtung der Nebenkettten kommen. Man kann diesen Prozeß äquivalent so beschreiben, daß sich durch die Ausrichtung der Nebenkettten Spannungen in dem Polymer herausbilden, die zu der Verformung der frei schwimmenden Filme führen. Aufgrund dieser Kontraktion in Feldrichtung und der damit verbundenen Verlängerung des Polymerfilms senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor kommt es dann zu der zusätzlichen Ausrichtung der Hauptketten parallel zu den ausgerichteten Nebenkettten.

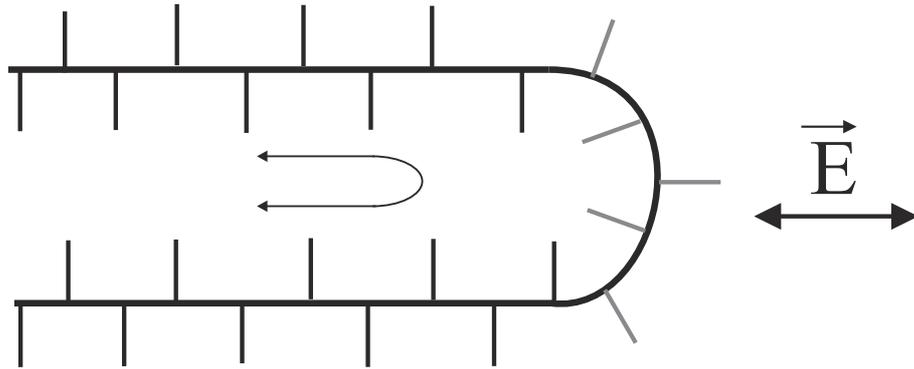
Mißt man über polarisierte Infrarotspektroskopie direkt den Ausrichtungsgrad der Hauptketten, so muß man die beiden beschriebenen Prozesse getrennt betrachten. In amorphen Polymeren wie E1aP, wo die Hauptketten direkt durch die Ausrichtung der Nebenkettten mitgezogen werden, ist der Ausrichtungsgrad der Hauptketten unserer Meinung nach um so stärker, je steifer die Bindung zwischen Haupt- und Nebenkette ist, da dadurch größere Drehmomente auf die Hauptkette übertragen werden können. In flüssigkristallinen Polymeren (P6a12) sollte der entgegengesetzte Trend erkennbar sein. Da in diesen Polymeren die Nebenkettten so beweglich an die Hauptketten gebunden sind, daß durch die Nebenkettten keine ausreichenden Drehmomente auf die Hauptketten übertragen werden, um Teile der Hauptkette auszurichten, wird in diesen Polymeren die direkte Ausrichtung der Hauptketten (senkrecht zu den Nebenkettten) nicht beobachtbar sein. Der zweite Prozeß, die Ausrichtung der Hauptketten in Richtung der Nebenkettten durch die Bildung flüssigkristalliner Domänen, sollte um so stärker zu beobachten sein, je flüssigkristalliner oder je flexibler die Polymermoleküle sind.

Experimentell wurde beobachtet, welche maximale Verformung sich in Filmen aus den beiden von uns verwendeten Polymeren E1aP und P6a12 induzieren lassen. Beleuchtet man einen P6a12-Film, so zieht er sich in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors zusammen. Nachdem sich der P6a12-Film in Feldrichtung zirka 20% zusammengezogen hat, bleibt seine Form erhalten. Es ist danach auch mit sehr hohen Energieeinträgen

und bei anderen Wellenlängen nicht möglich, den Film weiter zu verformen. In unserem Modell kann man dieses Ergebnis wie folgt erklären. Durch die Beleuchtungswelle werden die Nebenketten aus der Richtung des elektrischen Feldstärkevektors verdrängt. Ein Teil der Hauptketten folgt durch die Bildung flüssigkristalliner Domänen der Ausrichtung der Nebenketten. Ist dieser Prozeß abgeschlossen, so kann sich der Polymerfilm nicht weiter verformen.

Beleuchtet man dagegen einen E1aP-Film, so verlängert er sich in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors für große Energieeinträge bis um das 30-fache. Unter der vereinfachten Voraussetzung, daß die Hauptketten gerade in der Polymermatrix liegen, kann man die maximale Verformung des Polymerfilmes durch eine Ausrichtung der Hauptketten abschätzen. Aus der Masse eines E1aP-Moleküls kann man bestimmen, daß es im Mittel aus ungefähr 27 Monomereinheiten aufgebaut ist. Damit hat ein Polymermolekül eine Länge von zirka 20 nm und eine Breite von zirka 2 nm. Das bedeutet, daß ein nicht ausgerichtetes Polymermolekül bei der Ausrichtung um einen Faktor 10 länger wird, während sich die Länge eines ausgerichteten Moleküls nicht ändert. Mittelt man die durch die Ausrichtung verursachte Längenänderung über alle Molekülausrichtungen, so ergibt sich eine maximale Verlängerung des Filmes um einen Faktor von 5. Für eine Verformung des beleuchteten E1aP-Filmes müssen daher noch andere Prozesse als ein reiner Ausrichtungsprozeß für die Verlängerung des Filmes in Feldrichtung um einen Faktor von 30 verantwortlich sein. Aufgrund der Größenordnung der Verformung muß es sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um einen Transportprozeß handeln. Ein möglicher Transportprozeß, der den geforderten ungerichteten Charakter aufweist, soll im folgenden Abschnitt erklärt werden.

Die Polymerketten liegen in dem Polymerfilm nicht als gerade Ketten vor, sondern sind untereinander verknäuelte. Dadurch können durch die Ausrichtung der Nebenketten immer nur Teile der Hauptkette mit ausgerichtet werden. Beleuchtet man das Polymer mit einer Lichtwelle, so wird ein Teil der Nebenketten senkrecht zum Feldstärkevektor ausgerichtet. Dadurch werden auch Teile der Hauptkette mit ausgerichtet. In den Knickpunkten der Hauptkette, die durch die verknäulte Struktur des Polymers verursacht werden, befinden sich immer Nebenketten, die sich nicht senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle ausrichten können. Die Nebenketten sind senkrecht an einer Hauptkette gebunden, die in diesen Knickpunkten senkrecht zum elektrischen Feldstärkevektor steht (siehe Abb. 4.2). Daher werden die Neben-



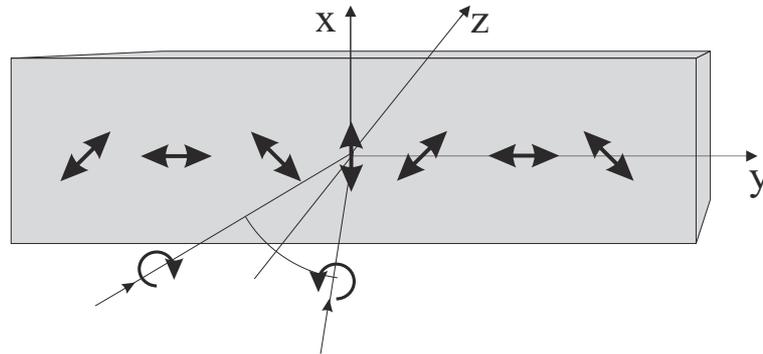
**Abb. 4.2:** Lage der Haupt- bzw. Nebenketten in den Knickpunkten im Bezug zum elektrischen Feldstärkevektor.

ketten in den Knickpunkten der Hauptkette ständig weiter isomerisiert. Dadurch kann es zu einer Verschiebung der Knickpunkte entlang der Hauptkette kommen. Diese Verschiebung läßt sich durch einen statistischen Prozeß beschreiben, der als “Random Walk“ bekannt ist. Die Knickpunkte werden demnach mit der Zeit an die Enden der Hauptkette wandern und dann aus der Hauptkette entfernt. Dadurch müsste ein sehr hoher Ordnungsgrad der Haupt- und Nebenketten erzeugt werden, mit dem auch eine Verlängerung des Filmes um einen Faktor von 30 beschrieben werden könnte.

## 4.2 Makroskopisches Modell für die Oberflächenreliefformation

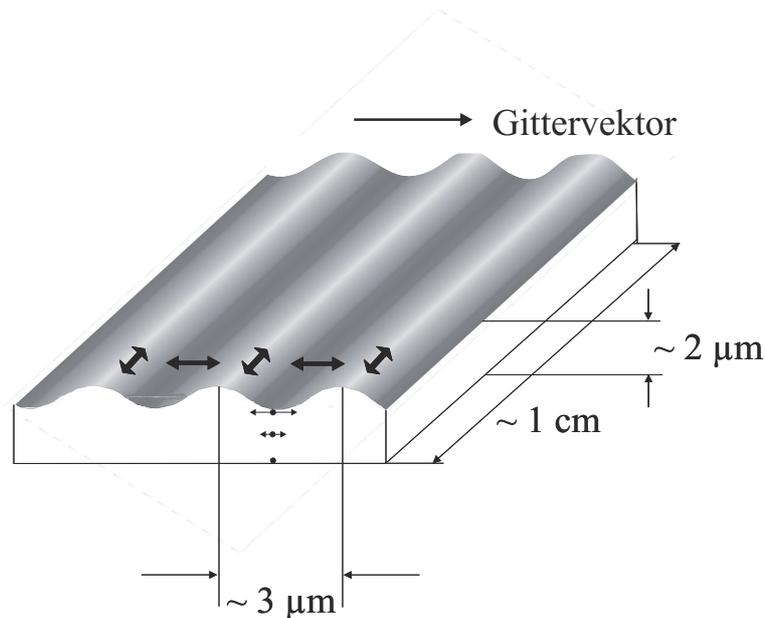
Im folgenden Abschnitt soll, aufbauend auf den Messungen der Verformung frei schwimmender Polymerfilme, ein makroskopisches Modell für die Oberflächenreliefformation vorgestellt werden. Die Darstellung soll am Beispiel des amorphen Seitenkettenpolyesters E1aP erfolgen. Die Messungen an frei schwimmenden E1aP-Filmen haben gezeigt, daß sich der Polymerfilm bei Beleuchtung mit einer linear polarisierten Lichtwelle in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors ausdehnt. Diese Ausdehnung erfolgt unter Erhaltung des Polymervolumens. Eine Ausdehnung in Feldrichtung ist bei der Erhaltung des Volumens verbunden mit einer Kontraktion in den beiden dazu senkrechten Richtungen. Beleuchtet man einen Polymerfilm, der auf einem Glaträger aufgebracht ist, mit zwei kohärent überlagerten, polarisierten Schreibwellen, so können sich an der Oberfläche des Polymerfilms Reliefs ausbilden. Überlagert man zum Bei-

spiel zwei zirkular entgegengesetzt polarisierte Wellen kohärent, so entstehen sehr starke Oberflächenreliefs. Die Überlagerung dieser beiden Schreibwellen ergibt eine linear polarisierte Welle, deren Azimutwinkel sich über der Polymerprobe verändert (siehe Abb. 4.3). An jeder Stelle der Polymerprobe stimmt die Intensität und der Polarisati-



**Abb. 4.3:** Überlagerung zweier zirkular entgegengesetzt polarisierter Wellen

onszustand der Schreibwelle überein. Da das unbeleuchtete Polymer isotrop ist, ist die einzige Vorzugsrichtung, die durch den Aufbau bestimmt wird, die Richtung des Gittervektors des anisotropen Gitters. Das bedeutet, daß sich in Abhängigkeit von der Lage des elektrischen Feldstärkevektors in bezug auf den Gittervektor die Oberfläche des Polymerfilms aufwölbt oder absenkt. Die Probengeometrie muß daher einen entscheidenden Einfluß auf die Oberflächenreliefformation haben. Abb. 4.4 stellt die geometrischen Verhältnisse der Polymerprobe dar. Die Pfeile sollen für ausgewählte Bereiche die Richtung des elektrischen Feldstärkevektors der Schreibwelle anzeigen. Da man zwei Lichtwellen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488 \text{ nm}$  und einem Winkel von  $2\vartheta = 16^\circ$  auf der Polymerprobe überlagert, haben die Bereiche mit gleicher Richtung des Polarisationsvektors einen Abstand von zirka  $3 \mu\text{m}$ . Die beleuchtete Fläche ist  $1 \text{ cm}^2$  groß und die Dicke der Polymerschicht beträgt ungefähr  $2 \mu\text{m}$ . In Bereichen der Polymerprobe, in denen der Feldstärkevektor parallel zum Gittervektor und damit senkrecht zu den Gitterlinien steht, hat das Polymer die Tendenz, sich in Feldrichtung auszudehnen, wie es bei den Experimenten an frei schwimmenden Polymerfilmen beobachtet wurde. Die Größe der Längenänderung kann in Abhängigkeit von der Beleuchtung des Polymers über 50% betragen. Polymermoleküle, die sich im direkten Kontakt zum Glassubstrat befinden, können ihre Lage nicht verändern. Polymermoleküle an der Oberfläche des Polymerfilms können sich dagegen um Strecken verschieben, die ungefähr in der



**Abb. 4.4:** Darstellung der Probengeometrie

Größenordnung der Dicke der Polymerschicht liegen. In den Bereichen, in denen der Feldstärkevektor parallel zum Gittervektor steht, würde sich das Polymer über einer Strecke von  $1,5 \mu\text{m}$  ausdehnen. Polymermoleküle an der Oberfläche der Probe können so eine Verschiebung ausführen. Es kommt zu einem Transport von Polymermaterial aus den Bereichen heraus, in denen Gittervektor und elektrischer Feldstärkevektor parallel zu einander stehen und damit verbunden zu einem Absenken der Polymeroberfläche. In den anderen Bereichen, in denen Gittervektor und Feldstärkevektor senkrecht aufeinander stehen, hat das Polymer die Tendenz, sich auf einer Strecke von zirka  $1 \text{ cm}$  auszudehnen. Aufgrund des Einflusses des Trägers kann eine derart starke Verschiebung von einer  $2 \mu\text{m}$  dicken Polymerschicht nicht ausgeführt werden. Es bilden sich Spannungen und das Polymer wölbt sich in diesen Bereichen auf. Die beschriebenen Mechanismen liefern den Schlüssel zum Verständnis der Bildung der Oberflächenreliefs in dem Seitenkettenpolyester E1aP. Ergeben sich durch die kohärente Überlagerung der beiden Schreibwellen kompliziertere Polarisationszustände, so ist eine einfache und anschauliche Erklärung nicht möglich. In Abschnitt 4.3 wird eine Rechnung für die sechs Grundgitter ausführlich beschrieben.

Will man die Oberflächenreliefformation für das zweite verwendete Polymer P6a12 beschreiben, so erfolgt die Erklärung analog. Man muß in diesem Fall aber berücksichtigen,

daß sich P6a12 bei der Beleuchtung mit polarisiertem Licht in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors zusammenzieht. Dadurch sollte bei P6a12 der umgekehrte Effekt beobachtet werden, daß nämlich an den Stellen Täler zu beobachten sind, an denen sich bei E1aP Berge bilden. In [42] wird ein Aufbau vorgestellt, mit dem es möglich ist, die Lage des Oberflächenreliefs in bezug auf das anisotrope Gitter zu messen. In diesem Artikel wurden Messungen an den beiden verwendeten Polymeren vorgestellt, die in vollständiger Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Verhalten bei E1aP Täler an den Stellen zeigen, an denen der elektrische Feldstärkevektor und der Gittervektor parallel zueinander stehen und Berge in den anderen Bereichen mit dazu senkrechter Feldstärke- richtung. Dort konnte auch gezeigt werden, daß es im Polymer P6a12 zu dem entgegengesetzten Effekt kommt, daß also die Lage der Berge und Täler im Vergleich zu E1aP genau vertauscht zu beobachten sind.

### 4.3 Mathematische Beschreibung der Polymerverformung

Beleuchtet man die Nebenketten der Polymere mit Licht aus dem grünen oder blauen Spektralbereich, so wird die Azobindung in trans-cis-trans Zyklen umisomerisiert. Es wird angenommen, daß sich bei diesen Isomerisationen die Ausrichtung der Nebenketten bezüglich des Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle durch dynamische Prozesse im Polymer statistisch verändert. Der Vektor des Übergangsdipolmomentes der Azogruppe für die trans-cis-Isomerisation zeigt in die Richtung der stabförmigen Nebenkette. Steht eine Nebenkette unter einem Winkel von  $90^\circ$  zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle, so kann die Azogruppe kein Licht absorbieren und damit auch nicht weiter isomerisiert werden. Durch diesen Prozeß kommt es zu einer Anreicherung von Nebenketten, die senkrecht zum Feldstärkevektor der einfallenden Lichtwelle ausgerichtet sind. Eine Grundannahme des vorgestellten Modells ist, daß diese lichtinduzierte Ausrichtung der Nebenketten der grundlegende Effekt für die Verformung der Polymerfilme ist. Es wird nicht betrachtet, wie der Prozeß, der durch die Ausrichtung der Nebenketten zu einer Verformung der Polymerfilme führt, explizit abläuft. Um den Effekt der Nebenkettenausrichtung mathematisch beschreiben zu können, muß man für jede Raumrichtung Ratengleichungen aufstellen und lösen, die die

zeitliche Entwicklung der Ausrichtung der Nebenketten beschreiben. Diese Rechnung vereinfacht sich sehr stark, wenn man zeigen kann, daß es sich um ein lineares System handelt. In diesem Fall kann man ein Basissystem einführen und Ratengleichungen für die drei Basisvektoren aufstellen. Die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahlen für jede Raumrichtung ergibt sich dann als Linearkombination der Lösungen für die drei Basisvektoren. Der Feldstärkevektor einer ebene Welle, die sich in z-Richtung ausbreitet, kann durch die beiden komplexen Feldstärkekomponenten  $E_x$  und  $E_y$  dargestellt werden. Zur Berechnung der Nebenkettenausrichtung legt man ein Koordinatensystem in das Hauptachsensystem der Feldstärkeellipse der einfallenden Lichtwelle. Nur in diesem Koordinatensystem verhält sich das System linear und kann durch drei Basisvektoren dargestellt werden. Aufgrund der Linearität des Systems wird daher nur die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Nebenketten  $N_x$ ,  $N_y$  und  $N_z$  in Richtung der x-, y- und z-Achse des Koordinatensystems bestimmt. Man führt die drei skalaren Größen  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  mit den folgenden Bestimmungsgleichungen ein.

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} I_x &= \frac{\varepsilon_0 c n}{2} E_x E_x^* \\ I_y &= \frac{\varepsilon_0 c n}{2} E_y E_y^* \\ I_z &= 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$I_x$  und  $I_y$  beschreiben die Intensitäten, die von einem Polarisator in x- bzw. y-Richtung transmittiert werden. Die Differentialgleichungen, die die Ausrichtung der Nebenketten beschreiben, ergeben sich damit zu:

$$\begin{aligned} \frac{dN_x}{dt} &= -\alpha I_x N_x + \frac{\alpha}{2} I_y N_y \\ \frac{dN_y}{dt} &= -\alpha I_y N_y + \frac{\alpha}{2} I_x N_x \\ \frac{dN_z}{dt} &= \frac{\alpha}{2} (I_x N_x + I_y N_y). \end{aligned} \quad (4.2)$$

$\alpha$  ist eine Proportionalitätskonstante, die die Ankopplung des Lichtfeldes an die Nebenketten beschreibt. Alle Nebenketten, die durch den Einfluß der Lichtwelle aus einer Richtung verdrängt werden, richten sich statistisch zu gleichen Teilen in den beiden anderen Raumrichtungen aus. Daher sind die Differentialgleichungen gekoppelt. Mit der Substitution

$$a_s = \alpha I_x \quad b_s = \alpha I_y \quad (4.3)$$

kann man die ersten beiden Differentialgleichungen auch in der Form

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_x \\ N_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_s & \frac{b_s}{2} \\ \frac{a_s}{2} & -b_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_x \\ N_y \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

schreiben. Mit der Annahme einer normierten isotropen Verteilung zum Zeitpunkt  $t = 0$ ,

$$N_x(0) = N_y(0) = N_z(0) = 1 \quad (4.5)$$

läßt sich die vollständige Lösung der gekoppelten Differentialgleichung [43] angeben.

$$\begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} = \left[ \frac{1}{2} + \frac{2I_x - I_y}{2\sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}} \right] \begin{pmatrix} \frac{(I_y - I_x) + \sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}}{I_x} \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{1}{2}\alpha t [-I_y - I_x + \sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}]} \\ + \left[ \frac{1}{2} - \frac{2I_x - I_y}{2\sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}} \right] \begin{pmatrix} \frac{(I_y - I_x) - \sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}}{I_x} \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{1}{2}\alpha t [-I_y - I_x - \sqrt{I_y^2 - I_x I_y + I_x^2}]} \quad (4.6)$$

Da die Anzahl aller Nebenketten zu jedem Zeitpunkt erhalten bleibt, kann die Lösung der dritten Differentialgleichung wie folgt geschrieben werden:

$$N_z(t) = 3 - N_x(t) - N_y(t). \quad (4.7)$$

Damit kennt man die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Nebenketten, die in die drei Raumrichtungen zeigen. Durch die Umverteilung der Ketten mit einer bestimmten Ausrichtung, werden nach diesem Modell Spannungen in dem Polymer induziert, die zu einer Verformung des Polymers führen. Die Frage ist, wie die Anzahl der Nebenketten in einer Raumrichtung mit der Verformung des Polymerfilms gekoppelt sind. Da der genaue Prozeß, der durch die Ausrichtung der Nebenketten zu Spannungen in den Polymerfilmen führt, nicht bekannt ist, soll hier für die weitere Berechnung ein sehr allgemeiner Ansatz gewählt werden.

Um die Verformung der Polymerfilme zu beschreiben, werden lokal die normierten Größen  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  mit den Bestimmungsgleichungen:

$$L_x = \frac{l_x}{l_{x0}} \quad L_y = \frac{l_y}{l_{y0}} \quad L_z = \frac{l_z}{l_{z0}} \quad (4.8)$$

eingeführt.  $l_{x0}$  gibt lokal die Anfangslänge des Films in x-Richtung und  $l_x$  die Länge für verschiedene Stadien der Verformung an. Im Fall der Beschreibung der Verformung der frei schwimmenden Filme stimmen die lokalen Größen  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  mit

globalen Größen überein, da die frei schwimmenden Filme mit einer homogenen Intensitätsverteilung beleuchtet werden. In dem dargestellten Modell ist die Länge  $L_x$  eine Funktion der Anzahl der Nebenketten in den drei Raumrichtungen

$$L_x = f(N_x, N_y, N_z). \quad (4.9)$$

Aus Symmetriegründen erzeugen nur zwei Ausrichtungen von Nebenketten einen unterschiedlichen Effekt für die Ausdehnung des Films in x-Richtung. Man benötigt zur Berechnung der Längenänderung des Films in x-Richtung nur die Besetzungszahlen für die beiden Richtungen parallel zur x-Achse und senkrecht zur x-Achse. Das bedeutet, daß für die Berechnung der Längenänderung in x-Richtung, die y- und die z-Richtung gleichberechtigt eingehen. Damit vereinfacht sich Gl. 4.9 zu:

$$L_x = f(N_x, N_y + N_z). \quad (4.10)$$

Da die Anzahl aller Nebenketten erhalten bleibt, gilt:

$$N_x(t) + N_y(t) + N_z(t) = 3. \quad (4.11)$$

Man kann daher Gl. 4.10 auch in der Form

$$L_x = f(N_x, 3 - N_x) = f(N_x) \quad (4.12)$$

schreiben. Bei den Experimenten an frei schwimmenden Polymerfilmen wurde gezeigt, daß sich bei der Verformung dieser Filme das Polymervolumen nicht meßbar ändert (siehe Abb. 2.19). Man kann daher für die Volumenerhaltung die Gleichung

$$L_x \cdot L_y \cdot L_z = 1 \quad (4.13)$$

ansetzen. Die einzige Klasse von Funktionen, die die Gleichungen 4.11, 4.12 und 4.13 erfüllen, sind die exponentiellen Funktionen. Da immer  $a^x = e^{x \ln(a)}$  gilt, werden für  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  die Funktionen

$$\begin{aligned} L_x &= e^{\beta[N_x(t) - N_x(0)]} \\ L_y &= e^{\beta[N_y(t) - N_y(0)]} \\ L_z &= e^{\beta[N_z(t) - N_z(0)]} \end{aligned} \quad (4.14)$$

angesetzt. Die Konstante  $\beta$  hängt von der Polymerstruktur ab und gibt an, ob sich der Film bei der Beleuchtung in Feldrichtung ausdehnt oder zusammenzieht. Für das

Polymer E1aP ist  $\beta$  deshalb negativ und für P6a12 positiv.

Zur Berechnung der Oberflächenreliefs auf Polymerfilmen, die auf einem Träger aufgebracht sind, geht man daher wie folgt vor. Man legt lokal in jeden Punkt ein Koordinatensystem in das Hauptachsensystem der Feldstärkeverteilung der Überlagerung der beiden Schreibwellen (Hauptachsenkoordinatensystem) und berechnet in diesem Koordinatensystem die lokale Verformung des Polymerfilms in Richtung der beiden Koordinatenachsen  $x$  und  $y$ . Dadurch erhält man die beiden Hauptachsen einer "Verformungsellipse". Als zweites gibt man sich ein raumfestes Laborkoordinatensystem vor, bei welchem die Achsen in Richtung der Gitterlinien ( $y'$ ) und des Gittervektors ( $x'$ ) zeigen. Projiziert man die Verformungsellipse auf die Achsen des Laborkoordinatensystems, so erhält man zwei lokale Längen in Richtung der Gitterlinien und des Gittervektors. Diese beiden Größen werden als  $L_{x'}$  und  $L_{y'}$  bezeichnet. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, können die Polymermoleküle auf Grund des Kontaktes zum Trägermaterial nur um Strecken aus ihrer Ruhelage verschoben werden, die in der Größenordnung der Dicke der Polymerschicht liegen. Da sich die Kräfte benachbarter Polymerbereiche kompensieren, führt nur ein Gradient im induzierten Kraftfeld zu einer Verschiebung der Polymermoleküle in Richtung des Gradienten. In Richtung der Gitterlinien ist das Feld nicht moduliert. Dadurch kompensieren sich die Kräfte in  $y'$ -Richtung vollständig und es kommt zu keiner Verschiebung von Polymermaterial. Da sich ein frei schwimmender Polymerfilm in  $y'$ -Richtung verformen würde, was aber im Falle von Gitterexperimenten mit Polymerfilmen auf Trägern durch den Kontakt zum Trägermaterial verhindert wird, wirken Zwangskräfte, die den Film zusätzlich in  $x'$ -Richtung verformen. Zu deren Berechnung geht man zunächst davon aus, daß sich der Film in  $y'$ -Richtung ungehindert ausdehnen kann und erzwingt danach durch eine Zwangskraft, daß sich die Länge des Polymerfilms in  $y'$ -Richtung wieder auf ihren ursprünglichen Wert einstellt. Aus der Elastizitätstheorie sind folgende Gleichungen für die Änderung der Länge  $l$  und der Dicke  $d$  eines elastischen Materials unter Krafteinwirkung in Richtung der Länge  $l$  bekannt.

$$\begin{aligned}\varepsilon_q &= -\frac{d - d_0}{d_0} \\ \varepsilon_e &= \frac{l - l_0}{l_0} \\ \mu &= \left| \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon_e} \right|\end{aligned}\tag{4.15}$$

Die Größe  $\mu$  wird als Poissonsche Querkontraktionszahl bezeichnet und kann Werte zwischen  $0 < \mu < 0,5$  annehmen. Für vollständig elastische Materialien ist  $\mu = 0,5$ . Bei solchen Materialien bleibt das Volumen bei der Verformung durch Zwangskräfte erhalten. Die von uns verwendeten Polymere sind nicht ideal elastisch und werden daher durch ein  $\mu < 0,5$  beschrieben. Deshalb kann sich das Polymervolumen unter dem Einfluß einer Zwangskraft verändern. Um einen elastischen Film um einen Faktor  $L$  zu strecken, ergibt sich die dazu notwendige Spannung nach dem Hookeschen Gesetz

$$\sigma = E_l(L - 1). \quad (4.16)$$

$\sigma$  ist die nötige Zugspannung, um ein Material mit dem Elastizitätsmodul  $E_l$  um den Faktor  $L$  zu dehnen. Ist die Volumenerhaltung durch den Einfluß der Zwangskräfte verletzt, so folgt für die lokale Dicke  $L_z$  der Polymerschicht:

$$F(x') \sim L_z = \frac{1}{L_{x'} L_{y'}^\mu}. \quad (4.17)$$

Durch die lokale Verformung der Polymerschicht wird eine Kraft  $F(x')$  in der Polymerschicht induziert. Nur ein Gradient in dieser Kraft  $F(x')$  bewirkt eine lokale Verschiebung der Polymermoleküle in Richtung des Gradienten. Diese Verschiebung hängt außer von der berechneten Kraft auch stark von der Beschaffenheit der Polymerprobe ab. Eigenschaften wie die Dicke und die Viskosität der Polymerschicht sowie die Stärke des Kontaktes der Polymerschicht zum Trägermaterial haben entscheidenden Einfluß auf die Formation der Oberflächenreliefs. Der Polymerfilm wird sich durch den Einfluß der Kraft lokal so lange verformen, bis die berechneten Kräfte vollständig durch Gegenkräfte kompensiert werden. Diese Gegenkräfte werden hauptsächlich durch den Einfluß des Trägers sowie durch mechanische Spannungen des Polymermaterials verursacht. Im Vergleich zu diesen mechanischen Spannungen wird der Einfluß der Oberflächenspannung dagegen nur einen untergeordneten Effekt darstellen. Eine Beschreibung der Polymerverformung unter dem Einfluß von beliebigen Beleuchtungsstrukturen oder für Oberflächenreliefs mit niedrigen Gitterperioden wird im Kapitel 4.4 dargestellt. In diesem Fall müssen für die Berechnung der Form der Oberflächenreliefs auch Transportprozesse im Polymermaterial berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Periodizität und der Phase der Oberflächenreliefs, im Vergleich zu der elektrischen Feldstärkefunktion, genügt aber die Berechnung der lokalen Dicke  $L_z$ .

Im folgenden Abschnitt soll die dargestellte Rechnung auf die sechs Grundgitter (drei

Intensitäts- und drei Polarisationsgitter) angewendet werden. Um die verschiedenen Gitter für alle weiteren Erklärungen einfacher zuordnen zu können, wurden sie durchnummeriert (siehe Abb. 4.5 ). Am Beispiel des amorphen Seitenkettenpolyesters E1aP mit einem  $\beta < 0$  soll für die verschiedenen Reliefs die Phase in bezug auf die Intensitätsmodulation angegeben werden. Für die mathematische Beschreibung der Reliefbildung der Gitter 1-4 stimmt die Lage des Hauptachsenkoordinatensystems mit der Lage des Laborkoordinatensystems überein. Die Reliefbildung für das Gitter 6 wird in einem Hauptachsenkoordinatensystem beschrieben, daß bezüglich der Achsen des Laborkoordinatensystems um  $45^\circ$  gedreht ist. Beim Gitter 5 zeigt die x-Achse des Hauptachsenkoordinatensystems in Richtung der linear polarisierten Überlagerung der beiden Schreibwellen.

Gitternummer	Polarisationszustand der Schreibwellen		Polarisation der überlagerten Schreibwelle entlang des Gittervektors									
	Welle 1	Welle 2	0	x/8	x/4	3 x/8	x/2	5 x/8	3 x/4	7 x/8	x	
1	↕	↕	↕	↕	•	↕	↕	↕	•	↕	↕	
2	↘	↗	↕	↻	↔	↻	↕	↻	↔	↻	↕	
3	↔	↔	•	↔	↔	↔	•	↔	↔	↔	•	
4	↻	↻	•	↻	↻	↻	•	↻	↻	↻	•	
5	↻	↻	↕	↗	↔	↘	↕	↗	↔	↘	↕	
	Lage des Oberflächenreliefs											
6	↕	↔	↗	↻	↘	↻	↗	↻	↘	↻	↗	
	Lage des Oberflächenreliefs											

Abb. 4.5: Lage des Oberflächenreliefs in bezug auf das photoanisotrope Gitter in E1aP für kleine Energieeinträge

### 4.3.1 Rechnung für das Gitter 3 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(1,0)^T$ und $(1,0)^T$ der Schreibwellen

Für dieses Intensitätsgitter fällt das Hauptachsenkoordinatensystem mit dem Laborkoordinatensystem zusammen. Die elektrischen Feldstärkevektoren der einfallenden Schreibwellen lassen sich wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x))}. \quad (4.18)$$

Die Intensität der Überlagerung dieser beiden Schreibwellen ergibt:

$$\begin{aligned} I_x &= (E_1 + E_2)(E_1 + E_2)^* \\ I_x &= 4 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = I_0 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \\ \phi(x) &= \frac{4\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Gl. 4.6 vereinfacht sich für den Fall  $I_y = 0$  zu:

$$\begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1,5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -0,5 \end{pmatrix} e^{-I_x \alpha t}. \quad (4.20)$$

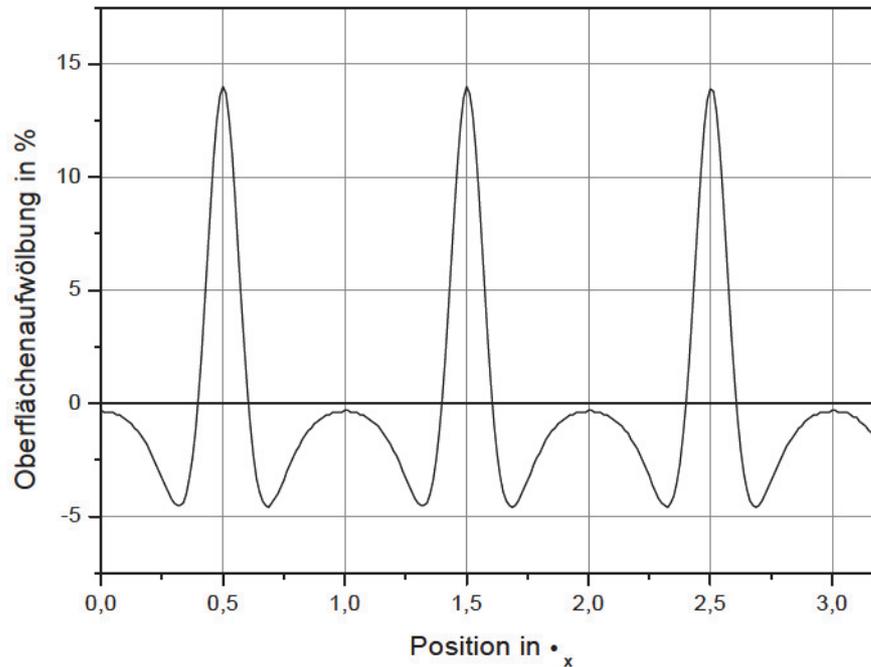
Für kleine Energieeinträge kann man die Exponentialfunktion in Gl. 4.20 durch eine lineare Funktion annähern. Mit der Grundgleichungen 4.14 ergibt sich deshalb:

$$\begin{aligned} L_x &= e^{-I_x \alpha t \beta} \\ L_y &= e^{\frac{I_x \alpha t}{2} \beta}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Nähert man wieder die Exponentialfunktion durch eine lineare Funktion, so ergibt sich mit Gl. 4.17 für die lokale Dickenänderung der Polymeroberfläche

$$\begin{aligned} L_z &= \left( e^{-I_x \alpha t \beta} e^{\frac{\mu I_x \alpha t}{2} \beta} \right)^{-1} \\ &\approx 1 + \left( 1 - \frac{\mu}{2} \right) I_x \alpha t \beta \\ &\approx 1 + \left( 1 - \frac{\mu}{2} \right) \alpha t \beta I_0 \cos^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Für das von uns verwendete Polymer E1aP wurde die Größe  $\beta < 0$  bei den Experimenten an frei schwimmenden Filmen gemessen. Deshalb ergibt sich ein negativer Vorfaktor vor der Kosinusfunktion in Gl. 4.22. Es entsteht ein Oberflächenrelief mit derselben



**Abb. 4.6:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1, K_t/K_v = 5, I_o\alpha t = 5$ , Gitter 3.

Periodizität wie die der modulierten Intensitätsfunktion und die Lage des Reliefs ist gegenüber der Lage der Intensitätsfunktion um  $180^\circ$  verschoben. Abb. 4.6 zeigt die berechnete Form des Oberflächenreliefs für das Gitter 3. Für die Berechnung der Oberflächenform wurden die in Kapitel 4.4 beschriebenen Transportprozesse berücksichtigt, und die Exponentialfunktionen wurden nicht linear genähert. Die Abszisse des Diagramms zeigt die Position auf der Polymerprobe in Vielfachen der Gitterperiodenlänge  $\lambda_x$ .

### 4.3.2 Rechnung für das Gitter 1 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(0,1)^T$ und $(0,1)^T$ der Schreibwellen

Für dieses Intensitätsgitter fällt das Hauptachsenkoordinatensystem mit dem Laborkoordinatensystem zusammen. Die elektrischen Feldstärkevektoren der einfallenden

Schreibwellen lassen sich wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x))}. \quad (4.23)$$

Die Intensität der Überlagerung der beiden Schreibwellen ergibt:

$$\begin{aligned} I_y &= 4 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = I_0 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \\ \phi(x) &= \frac{4\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Gl. 4.6 vereinfacht sich für den Fall  $I_x = 0$  zu:

$$\begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1, 5 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -0, 5 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-I_y \alpha t}. \quad (4.25)$$

Für kleine Energieeinträge kann man die Exponentialfunktion in Gl. 4.25 wieder durch eine lineare Funktion annähern. Mit der Grundgleichungen 4.14 ergibt sich deshalb:

$$\begin{aligned} L_x &= e^{\frac{I_y \alpha t}{2} \beta} \\ L_y &= e^{-I_y \alpha t \beta}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

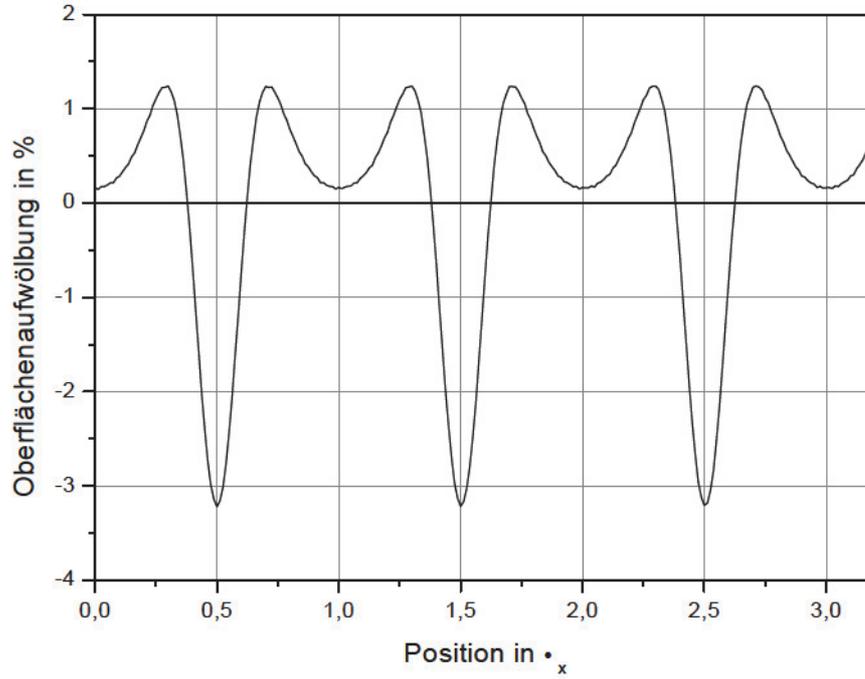
Mit Gl. 4.17 und der linearen Näherung für die Exponentialfunktion kann die lokale Dickenänderung der Polymerschicht dargestellt werden:

$$\begin{aligned} L_z &= \left( e^{\frac{I_y \alpha t}{2} \beta} e^{-I_y \alpha t \mu \beta} \right)^{-1} \\ &\approx 1 + \left( \mu - \frac{1}{2} \right) I_y \alpha t \beta \\ &\approx 1 + \left( \mu - \frac{1}{2} \right) \alpha t \beta I_0 \cos^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right). \end{aligned} \quad (4.27)$$

In diesem Fall entsteht für vollständig elastische Stoffe ( $\mu = 0, 5$ ) kein Oberflächenrelief. Ansonsten bildet sich für das von uns verwendete Polymer E1aP ein Oberflächenrelief mit derselben Gitterperiode und derselben Phase wie die der modulierten Intensitätsfunktion heraus. Abb. 4.7 zeigt die Form des Oberflächenreliefs unter Berücksichtigung der Transporteffekte und ohne lineare Näherung der Exponentialfunktionen.

### 4.3.3 Rechnung für das Gitter 4 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(1, i)^T$ und $(1, i)^T$ der Schreibwellen

Für dieses Intensitätsgitter kann man das Hauptachsenkoordinatensystem ebenfalls so wählen, daß es mit dem Laborkoordinatensystem zusammen fällt. Die elektrischen



**Abb. 4.7:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1, K_t/K_v = 5, I_0\alpha t = 5$ , Gitter 1.

Feldstärkevektoren der einfallenden Schreibwellen lassen sich wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x))}. \quad (4.28)$$

Die Intensität der Überlagerung dieser beiden Schreibwellen ergibt:

$$\begin{aligned} I_x &= (E_{1x} + E_{2x})(E_{1x} + E_{2x})^* \\ I_x = I_y &= 2 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = \frac{1}{2} I_0 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \\ \phi(x) &= \frac{4\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Die Gl. 4.6 für die Besetzungszahlen vereinfacht sich für den Fall  $I_x = I_y$  zu:

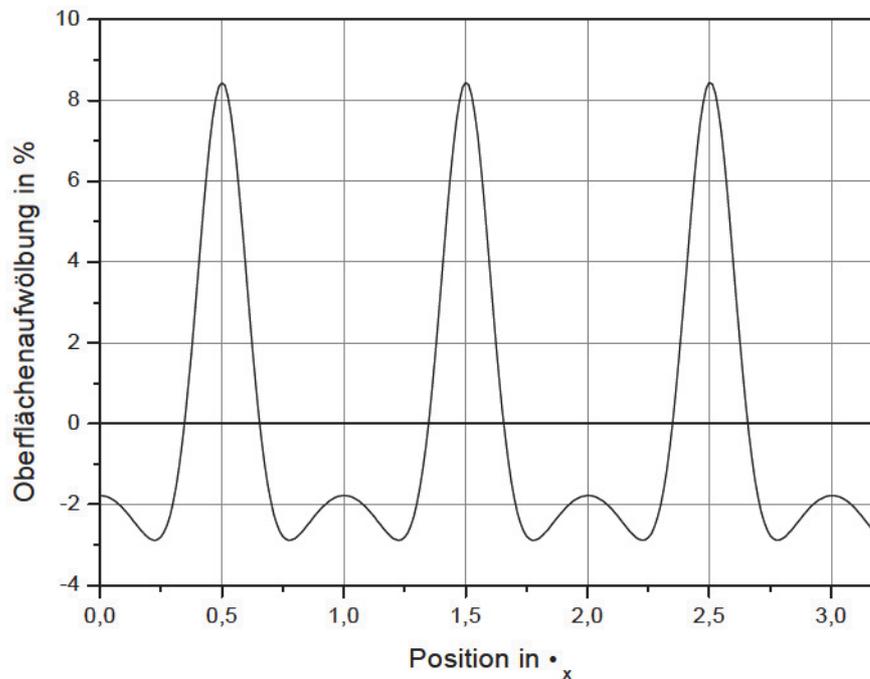
$$\begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-\frac{1}{2} I_x \alpha t}. \quad (4.30)$$

Für kleine Energieeinträge kann man die Exponentialfunktion in Gl. 4.30 durch eine lineare Funktion annähern. Mit der Grundgleichungen 4.14 ergibt sich deshalb:

$$L_x = L_y = e^{-\frac{1}{2} I_x \alpha t \beta}. \quad (4.31)$$

Mit Gl. 4.17 und der linearen Näherung für die Exponentialfunktion kann die lokale Dickenänderung der Polymerschicht dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 L_z &= \left( e^{-\frac{1}{2}I_x\alpha t\beta} e^{-\frac{1}{2}\mu I_x\alpha t\beta} \right)^{-1} \\
 &\approx 1 + (1 + \mu) \frac{1}{2} I_x \alpha t \beta \\
 &\approx 1 + (1 + \mu) \frac{1}{4} \alpha t \beta I_0 \cos^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right). \quad (4.32)
 \end{aligned}$$



**Abb. 4.8:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1, K_t/K_v = 5, I_0\alpha t = 5$ , Gitter 4.

Es entsteht ein Oberflächenrelief mit derselben Periodizität wie die der modulierten Intensitätsfunktion. Die Lage des Oberflächenreliefs ist gegenüber der Intensitätsfunktion um  $180^\circ$  verschoben, da  $\beta$  für das Polymer E1aP ein negatives Vorzeichen hat. Abb. 4.8 zeigt die Form des Oberflächenreliefs unter Berücksichtigung der Transporteffekte und ohne lineare Näherung der Exponentialfunktionen.

### 4.3.4 Rechnung für das Gitter 5 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(1, i)^T$ und $(1, -i)^T$ der Schreibwellen

Für dieses Polarisationsgitter fällt das Hauptachsenkoordinatensystem nicht mit dem Laborkoordinatensystem zusammen. Die Überlagerung der beiden Wellen ergibt eine linear polarisierte Welle, deren Azimutwinkel sich entlang der x-Achse verändert. Zur Beschreibung dieses Gitters wählt man die x-Achse des Hauptachsenkoordinatensystems so, daß sie mit der Polarisationsrichtung der Überlagerung der beiden Schreibwellen übereinstimmt. Im Laborkoordinatensystem  $(x', y')$  lassen sich die elektrischen Feldstärkevektoren der einfallenden Schreibwellen wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x'))}. \quad (4.33)$$

Die Intensität des Überlagerungsfeldes der beiden Schreibwellen ergibt im Hauptachsenkoordinatensystem:

$$\begin{aligned} I_x &= I_0 \\ I_y &= 0. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Gl. 4.6 zur Berechnung der Besetzungszahlen der Nebenkettens in den drei Raumrichtungen vereinfacht sich für den Fall  $I_y = 0$  zu:

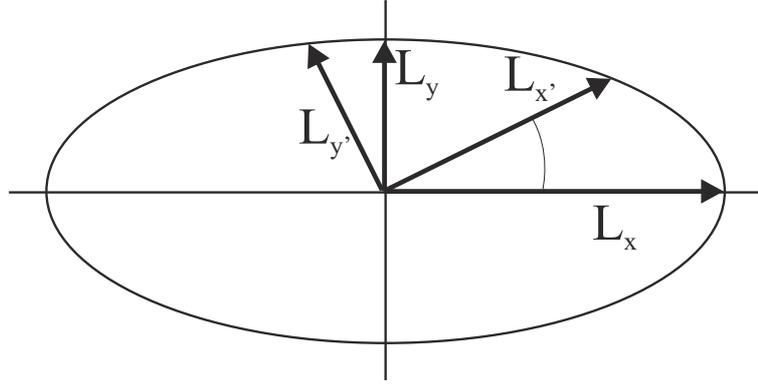
$$\begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1, 5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -0, 5 \end{pmatrix} e^{-I_x \alpha t}. \quad (4.35)$$

Mit Hilfe der linearen Näherung und Gl. 4.14 ergibt sich:

$$\begin{aligned} L_x &= e^{-I_0 \alpha t \beta} \\ L_y &= e^{\frac{I_0 \alpha t}{2} \beta}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Als nächstes müssen die Größen  $L_x$  und  $L_y$  des Hauptachsenkoordinatensystems in die Größen  $L_{x'}$  und  $L_{y'}$  des Laborkoordinatensystems transformiert werden (siehe Abb. 4.9). Man verwendet die folgenden Transformationsregeln:

$$\begin{aligned} L_{x'} &= \sqrt{L_x^2 \cos^2\left(\frac{\phi(x')}{2}\right) + L_y^2 \sin^2\left(\frac{\phi(x')}{2}\right)} \\ L_{y'} &= \sqrt{L_y^2 \cos^2\left(\frac{\phi(x')}{2}\right) + L_x^2 \sin^2\left(\frac{\phi(x')}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (4.37)$$



**Abb. 4.9:** Transformation von  $L_x$  und  $L_y$

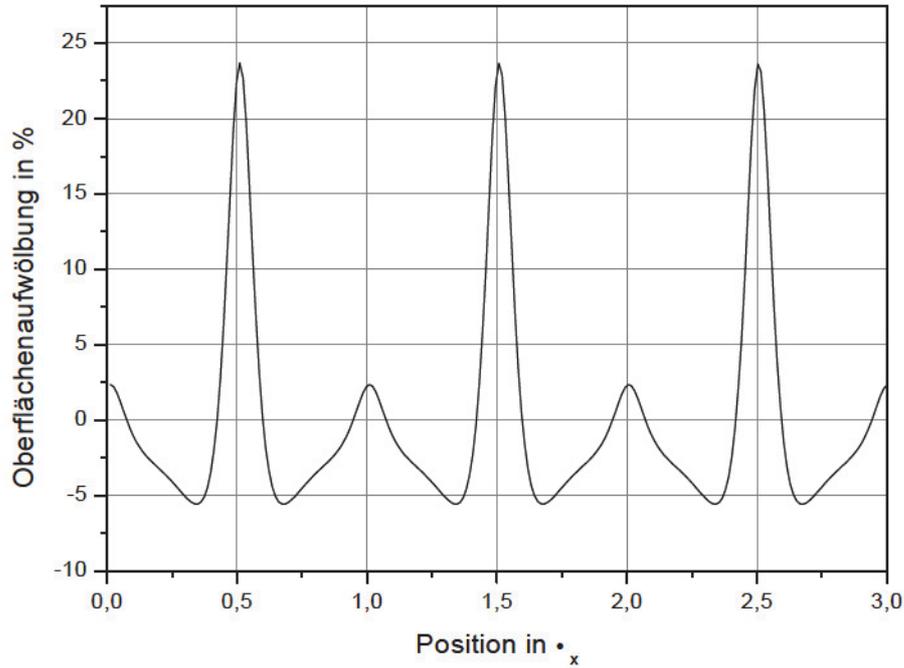
Mit Gl. 4.17 berechnet sich die Höhe des Oberflächenreliefs bei diesen Polarisationsverhältnissen zu:

$$L_z = \left( \sqrt{e^{-2I_0\alpha\beta} \cos^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right) + e^{I_0\alpha\beta} \sin^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right)} \right)^{-1} \cdot \left( \sqrt{e^{I_0\alpha\beta} \cos^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right) + e^{-2I_0\alpha\beta} \sin^2 \left( \frac{2\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda} \right)} \right)^{-\mu} \quad (4.38)$$

Da die Funktion  $L_z$  kompliziert ist, kann man ihre Gitterperiodenlänge nicht direkt erkennen. Alle Winkelfunktionen, die in der Funktion auftreten, haben die gleiche Periodizität wie die des Gitters 3. Abb. 4.10 zeigt die Form des Oberflächenreliefs unter Berücksichtigung der Transporteffekte und ohne lineare Näherung der Exponentialfunktionen. Man erkennt, daß für dieses Polarisationsgitter die Gitterperiode mit der Periode der Modulationsfunktion des Polarisationszustandes übereinstimmt. Es entstehen Berge in den Bereichen des E1aP-Filmes, an denen die Polarisationsrichtung des Überlagerungsfeldes in Richtung der Gitterlinien zeigt (siehe auch Abb. 4.5).

#### 4.3.5 Rechnung für das Gitter 2 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(1,1)^T$ und $(-1,1)^T$ der Schreibwellen

Für dieses Polarisationsgitter fällt das Hauptachsenkoordinatensystem mit dem Laborkoordinatensystem zusammen. Die elektrischen Feldstärkevektoren der einfallenden



**Abb. 4.10:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1, K_t/K_v = 5, I_0\alpha t = 5$ , Gitter 5.

Schreibwellen lassen sich wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x))}. \quad (4.39)$$

Die Intensität der Überlagerung dieser beiden Schreibwellen ergibt:

$$\begin{aligned} I_x &= (E_{1x} + E_{2x})(E_{1x} + E_{2x})^* \\ &= 2 \sin^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = I_0 \sin^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \\ I_y &= (E_{1y} + E_{2y})(E_{1y} + E_{2y})^* \\ &= 2 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) = I_0 \cos^2\left(\frac{\phi(x)}{2}\right) \\ \phi(x) &= \frac{4\pi x \sin(\vartheta)}{\lambda}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Die Besetzungszahlen berechnen sich bei diesem Gitter zu:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} N_x(t) \\ N_y(t) \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \\ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\cos(\phi) + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 [-1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]} \\ &+ \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \\ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\cos(\phi) - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 [-1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Mit Gl. 4.14 und Gl. 4.41 ergibt sich mit Hilfe der linearen Näherung der Exponentialfunktion:

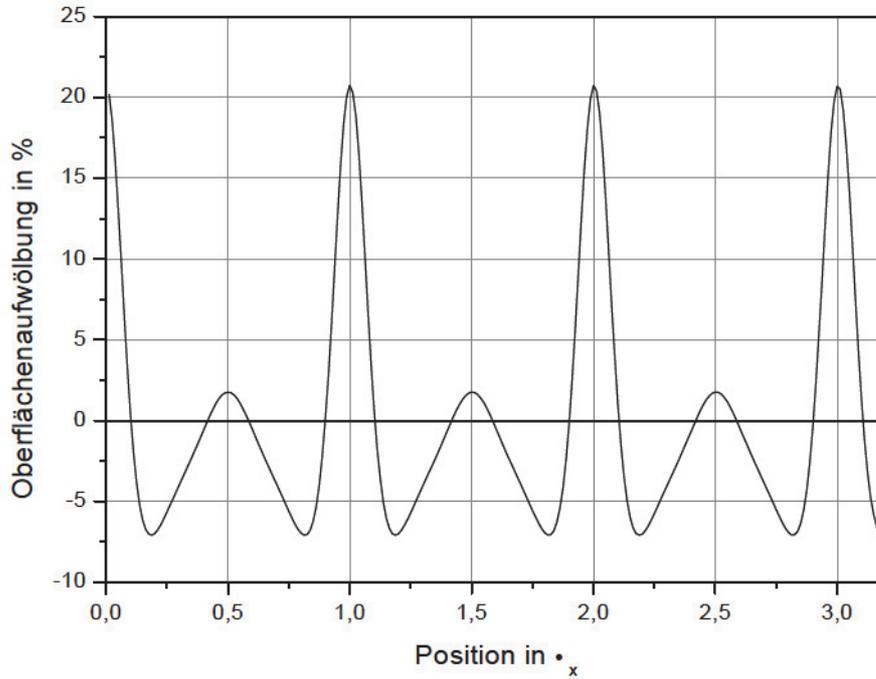
$$\begin{aligned} L_x &= e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] [-1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]} \\ &\cdot e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] [-1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]} \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} L_y &= e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \right] [-1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]} \\ &\cdot e^{\frac{1}{2}\alpha t I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \right] [-1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}]} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Mit Gl. 4.17 und der linearen Näherung der Exponentialfunktion folgt für die lokale Dickenänderung:

$$\begin{aligned} L_z &= 1 - \frac{1}{2}\alpha\beta t I_0 \beta \left( \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \\ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \end{bmatrix} \left[ \frac{\cos(\phi) + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} + \mu \right] \right. \\ &\cdot \left[ -1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)} \right] + \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \\ \frac{1}{2} - \frac{1 - 3 \cos(\phi)}{4\sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}} \end{bmatrix} \\ &\cdot \left. \left[ \frac{\cos(\phi) - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} + \mu \right] \left[ -1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2(\phi)} \right] \right). \end{aligned} \quad (4.44)$$

Da alle in Gl. 4.44 auftretenden Winkelfunktionen mindestens  $2\pi$ -periodisch sind, ergibt sich auch in diesem Fall ein Gitter mit derselben Gitterperiode wie die des Gitters 3. Für die Bestimmung der Phasenlage muß man die Funktion numerisch auswerten und erhält für das Polymer E1aP Täler an den Stellen, an denen die überlagerte Schreibwelle linear und parallel zum Gittervektor polarisiert ist. Abb. 4.11 zeigt die Form des Oberflächenreliefs unter Berücksichtigung der Transporteffekte und ohne der linearen Näherung der Exponentialfunktionen.



**Abb. 4.11:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1$ ,  $K_t/K_v = 5$ ,  $I_o\alpha t = 5$ , Gitter 2.

#### 4.3.6 Rechnung für das Gitter 6 mit den elektrischen Feldstärkevektoren $(1,0)^T$ und $(0,1)^T$ der Schreibwellen

Die Lage des Hauptachsenkoordinatensystems ist im Raum fest und um  $45^\circ$  gegen die Achsen des Laborkoordinatensystems gedreht. Die elektrischen Feldstärkevektoren der einfallenden Schreibwellen lassen sich im Laborkoordinatensystem wie folgt darstellen:

$$E_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad E_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega t + \phi(x'))}. \quad (4.45)$$

Die Intensität der Überlagerung der beiden Schreibwellen wird im Hauptachsenkoordinatensystem angegeben. In diesem Fall stimmt die Berechnung der Intensitäten, der Besetzungszahlen und der Größen  $L_x$  und  $L_y$  mit der Rechnung für das Polarisations-

gitter 2 überein und es ergeben sich:

$$\begin{aligned}
 L_x &= e^{\frac{1}{2}\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] \left[ -1 + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \\
 &\cdot e^{\frac{1}{2}\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] \left[ -1 - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]}
 \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned}
 L_y &= e^{\frac{1}{2}\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ -1 + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \\
 &\cdot e^{\frac{1}{2}\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ -1 - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]}
 \end{aligned} \quad (4.47)$$

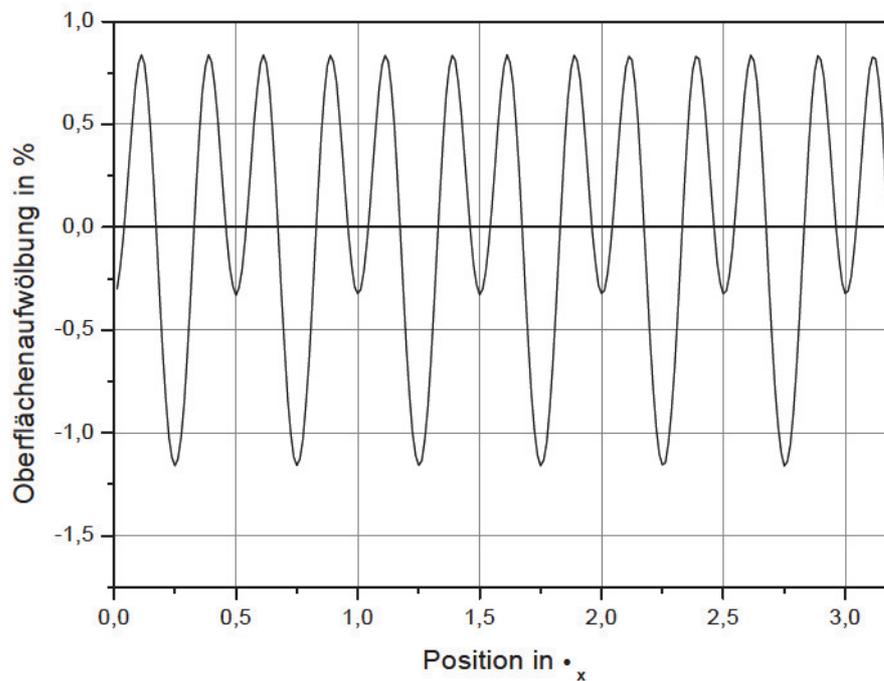
Da Laborkoordinatensystem und Hauptachsenkoordinatensystem nicht übereinstimmen, müssen die Größen  $L_x$  und  $L_y$  in das Laborkoordinatensystem transformiert werden (siehe Abb. 4.9). Dies geschieht mit der Transformationsgleichung:

$$L_{x'} = L_{y'} = \sqrt{\frac{L_x^2 + L_y^2}{2}}. \quad (4.48)$$

Da dadurch immer  $L_{x'} = L_{y'}$  erfüllt ist, folgt für die lokale Dickenänderung der Polymerschicht mit Hilfe von Gl. 4.17:

$$\begin{aligned}
 L_z &= \left[ \sqrt{\frac{L_x^2 + L_y^2}{2}} \right]^{-(1+\mu)} \\
 &= \left[ \frac{1}{2} e^{\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] \left[ -1 + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \right. \\
 &\quad \cdot e^{\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ \frac{\cos(\phi) - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}}{\sin^2(\phi/2)} \right] \left[ -1 - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \\
 &\quad + \frac{1}{2} e^{\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ -1 + \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \\
 &\quad \left. \cdot e^{\alpha t \beta I_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1-3\cos(\phi)}{4\sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)}} \right] \left[ -1 - \sqrt{1-\frac{3}{4}\sin^2(\phi)} \right]} \right]^{-\frac{1+\mu}{2}}.
 \end{aligned} \quad (4.49)$$

Wertet man diese Verformungsfunktion numerisch aus, so erkennt man, daß es zu einer Halbierung der Gitterperiode im Vergleich zu den anderen Gittern kommt. Es bilden sich für das Polymer E1aP für kleine Energieeinträge an den Stellen, wo die Überlagerung der beiden Schreibwellen linear polarisiert sind, Täler und in den zirkular polarisierten Bereichen Berge heraus. Berechnet man dieses Gitter ohne die



**Abb. 4.12:** Berechnetes E1aP-Relief für hohe Energieeinträge unter Berücksichtigung des Polymertransportes und ohne lineare Näherung  $\beta = -1$ ,  $K_t/K_v = 5$ ,  $I_o\alpha t = 5$ , Gitter 6.

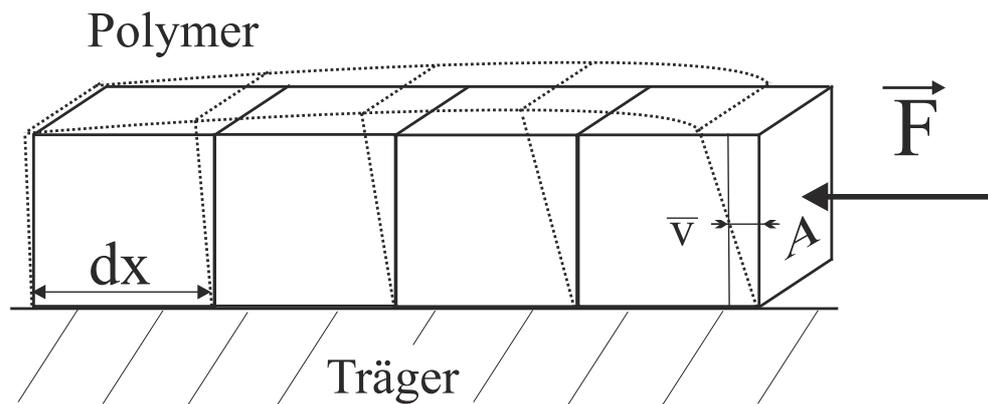
linearen Näherungen und unter Berücksichtigung der Gleichungen, die im Kapitel 4.4 beschrieben werden, so erkennt man, daß für kleine Energieeinträge Täler in den linear polarisierten Bereichen erscheinen. Für größere Energieeinträge bilden sich Einschnitte im Bereich der Berge heraus und es kann sogar dazu kommen, daß die Einschnitte so tief werden, daß sich Täler in den zirkular polarisierten Bereichen herausbilden (siehe Abb. 4.12 und Abb. 4.14).

#### 4.4 Oberflächenreliefbildung unter Berücksichtigung von Transporteffekten

Die im Kapitel 4.3 dargestellte Rechnung vernachlässigt die durch die Verformung der Polymerschicht induzierten Materialtransportprozesse. Um speziell Oberflächenreliefs für verschiedene Gitterperioden und Polymerdicken miteinander vergleichen zu können,

müssen die beschriebenen Rechnungen so erweitert werden, daß Transportprozesse von Polymermaterial bei der Verformung der Oberfläche berücksichtigt werden. Die Modulationstiefe der Oberflächenreliefs hängt stark von der induzierten Gitterperiode ab. Im folgenden Abschnitt sollen die Modulationstiefen der Oberflächenreliefs für beliebige Gitterperioden berechnet werden.

Abb. 4.13 zeigt die Verformung einer auf einem Träger aufbrachten Polymerschicht beim Einwirken einer äußeren Kraft auf die Fläche  $A$ . Durch die Kraftwirkung verschiebt sich das Polymermaterial am stärksten an der Oberseite des Polymerfilms. Die über die Dicke der Polymerschicht gemittelte Verschiebung des Polymermaterials wird mit  $\bar{v}$  bezeichnet. Da sich die Polymerschicht durch die wirkende Kraft aufwölbt, nimmt  $\bar{v}$  mit der Entfernung von der Kraftquelle ab. Für kleine Verformungen kann man eine lineare Gleichung für die Kräfte ansetzen. Die Verformung eines differentiell



**Abb. 4.13:** Darstellung der Verformung einer Polymerprobe

schmalen Schichtbereiches mit der Breite  $dx$  unter dem Einfluß der Kraft  $F(x)$  kann daher aus dem Hookeschen Gesetz hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{F(x)}{A} = E_l \varepsilon_{dx} \\ F(x) &= K_v \varepsilon_{dx} \quad \text{mit} \quad K_v = AE_l.\end{aligned}\tag{4.50}$$

$E_l$  ist der Elastizitätsmodul und  $\varepsilon_{dx}$  die relative Längenänderung eines differentiell schmalen Schichtbereiches  $dx$  und somit

$$\varepsilon_{dx} = \frac{\Delta dx}{dx}.\tag{4.51}$$

$K_v$  ist eine Konstante, die die Verformung der Polymerschicht beschreibt.

Für kleine Kräfte gilt außerdem in linearer Näherung:

$$F(x) \sim \bar{v} \quad \Rightarrow \quad F(x) = K_t \bar{v}. \quad (4.52)$$

$K_t$  ist die Kraftkonstante für die rücktreibende Kraft, die durch die Verschiebung des Polymermaterials verursacht wird. Durch die Aufwölbung verringert sich  $\bar{v}$  über eine differentielle Länge  $dx$  und damit auch die Kraft  $F(x)$  um die Größe  $dF(x)$  und es gilt:

$$dF(x) = -K_t \Delta dx \quad \frac{dF(x)}{dx} = -K_t \varepsilon_{dx}. \quad (4.53)$$

Setzt man Gl. 4.50 in Gl. 4.53 ein, so erhält man die Differentialgleichung für  $F(x)$ .

$$F(x) = -\frac{K_v}{K_t} \frac{dF(x)}{dx} \quad \Rightarrow \quad F(x) = c_i e^{-\frac{K_t}{K_v} x} \quad (4.54)$$

$c_i$  ist eine Integrationskonstante. Damit kennt man die Funktion, die die Ortsabhängigkeit der Kraft außerhalb der Kraftquellen beschreibt. Die Quellen der Kraftfunktion sind die Polymerstellen, die durch die Lichtwelle beleuchtet werden. An diesen Stellen verformt sich das Polymer durch den Einfluß des Lichtwellenfeldes in der Tangentialebene zur Polymeroberfläche und ändert dadurch auch seine Dicke. Unter der beschriebenen Voraussetzung, daß die Aufwölbung der Polymeroberfläche ( $L_z - 1$ ) proportional zu der Kraftfunktion  $F(x)$  ist, kann man die Lösung der Differentialgleichung für die Kraft auf die Verformung  $L_z$  übertragen. Das bedeutet, daß auch die Aufwölbung ( $L_z - 1$ ) mit der Entfernung von den beleuchteten Bereichen des Polymers exponentiell abnimmt. Die Verformung an einer Polymerstelle ergibt sich als Superposition der Verformung an dieser Stelle und den Beiträgen aller anderen verformten Polymerstellen. Da sich der Polymerfilm bei der Induzierung von Oberflächenreliefgittern durch den Kontakt zum Trägermaterial nicht in Richtung der Gitterlinien verformen kann, kann man die Berechnung der Oberflächenstruktur durch eine 1-dimensionale Faltung beschreiben. Damit ergibt sich die Verformung der Polymerschicht an der Stelle  $x_0$  zu:

$$L_z(x_0) = L_z(x_0) - \int_{-\infty}^{\infty} c_i [L_z(x) - 1] e^{-\frac{K_t}{K_v} |x_0 - x|} dx. \quad (4.55)$$

$L_z$  gibt die relative Dicke der beleuchteten Polymerbereiche bei der Vernachlässigung der Materialtransportprozesse an.  $L_z$  beschreibt die relative Polymerdicke unter Berücksichtigung der Materialtransportprozesse. Senkt sich die Polymeroberfläche in den

beleuchteten Bereichen ab, so kommt es zu einer Aufwölbung in den umliegenden nicht beleuchteten Bereichen. Dadurch hat das Integral in Gleichung 4.55 ein negatives Vorzeichen. Für die hier beschriebene Näherung der Rechnung für kleine Oberflächenverformungen kann man die Änderungen des Polymervolumens vernachlässigen. Es ist unter dieser Bedingung möglich, die Größe  $c_i$  zu bestimmen. Zur Berechnung von  $c_i$  kann man für  $F(x)$  eine konstante Funktion ansetzen. In diesem Fall kompensieren sich alle Kräfte und Verformungen und es ergeben sich keine Oberflächenveränderungen. Mit der lichtinduzierten Verformung  $\Delta$  ergibt sich in diesem Fall:

$$1 = (1 + \Delta) - 2\Delta c_i \int_{x_0}^{\infty} e^{-\frac{K_t}{K_v}(x-x_0)} dx. \quad (4.56)$$

Damit wird

$$c_i = \frac{K_t}{2K_v}, \quad (4.57)$$

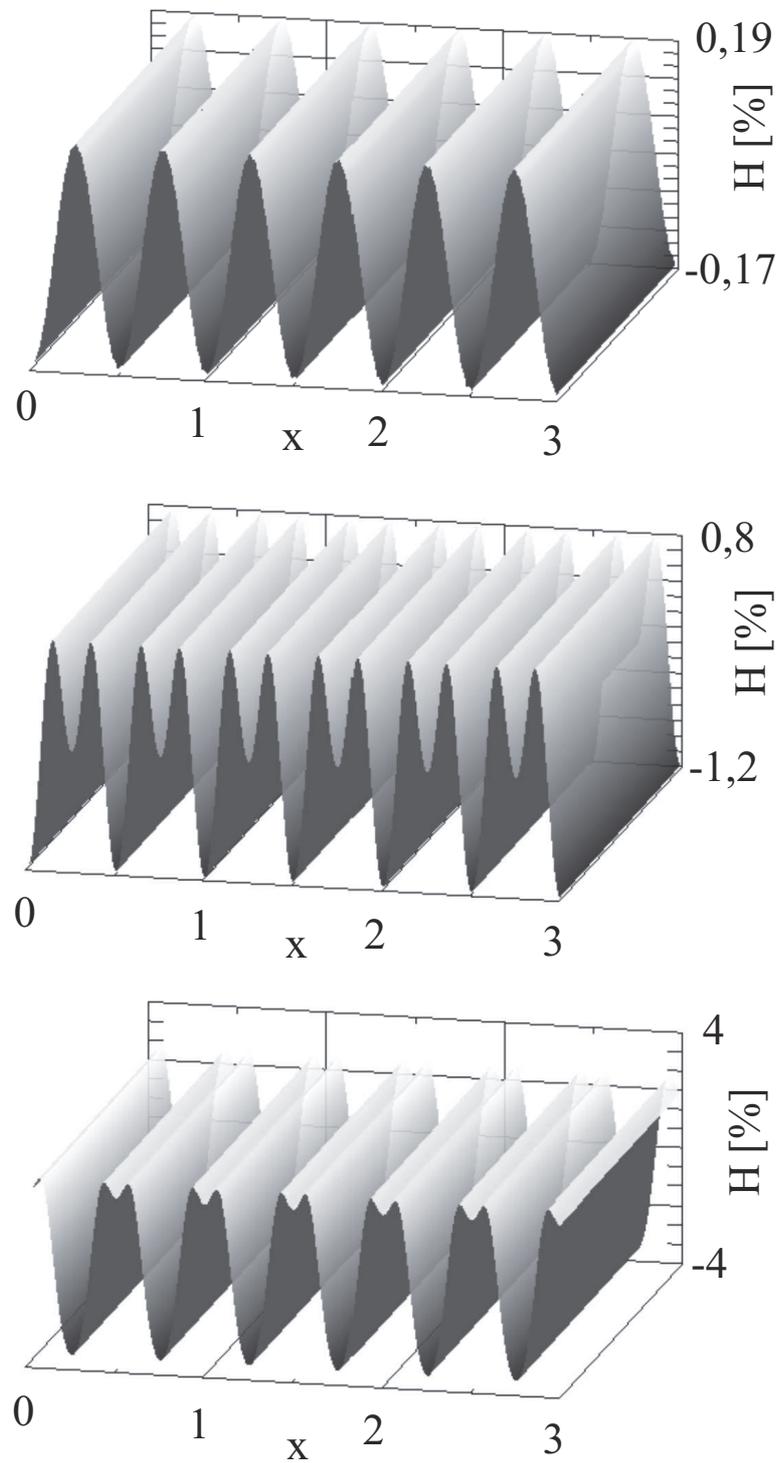
und für  $L_Z(x_0)$  folgt:

$$L_Z(x_0) = L_z(x_0) - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{K_t}{2K_v} [L_z(x) - 1] e^{-\frac{K_t}{K_v}|x_0-x|} dx. \quad (4.58)$$

Damit hat man die gesuchte Abhängigkeit der Höhe der Oberflächenaufwölbung vom induzierenden Lichtwellenfeld für kleine Energieeinträge (lineare Kraftgesetze) unter Berücksichtigung der Transportprozesse berechnet. Die Größen  $K_t$  und  $K_v$  sind Konstanten, die von der Art des Polymers sowie von der Dicke der Polymerschicht abhängen. Somit beschreiben die beiden Konstanten die Dickenabhängigkeit der Reliefbildung. Abb. 4.14 zeigt am Beispiel des Gitters 6 die so berechnete zeitliche Entwicklung der Oberflächenverformung für das Polymer E1aP unter Berücksichtigung der Transporteffekte. Man erkennt deutlich das im Kapitel 4.3.6 beschriebene Verhalten.

## 4.5 Berechnung der Oberflächenreliefformation bei Single-Beam-Experimenten

Bei Single-Beam-Experimenten fokussiert man eine polarisierte Lichtwelle mit gaußförmiger Intensitätsverteilung auf die Polymeroberfläche. Dadurch verformt sich die Oberfläche im beleuchteten Bereich. Um diese Verformung zu berechnen, bestimmt



**Abb. 4.14:** Zeitliche Entwicklung der relativen Oberflächenaufwölbung  $\Delta H$  als Funktion der Position entlang des Gittervektors in Einheiten der Gitterperiode  $\lambda_x$  am Beispiel des Gitters 6 im Polymer E1aP ( $\beta = -1$ ,  $Kt/Kv = 3$ ) a)  $I_0\alpha t = 0$ , b)  $I_0\alpha t = 4$  c)  $I_0\alpha t = 8$

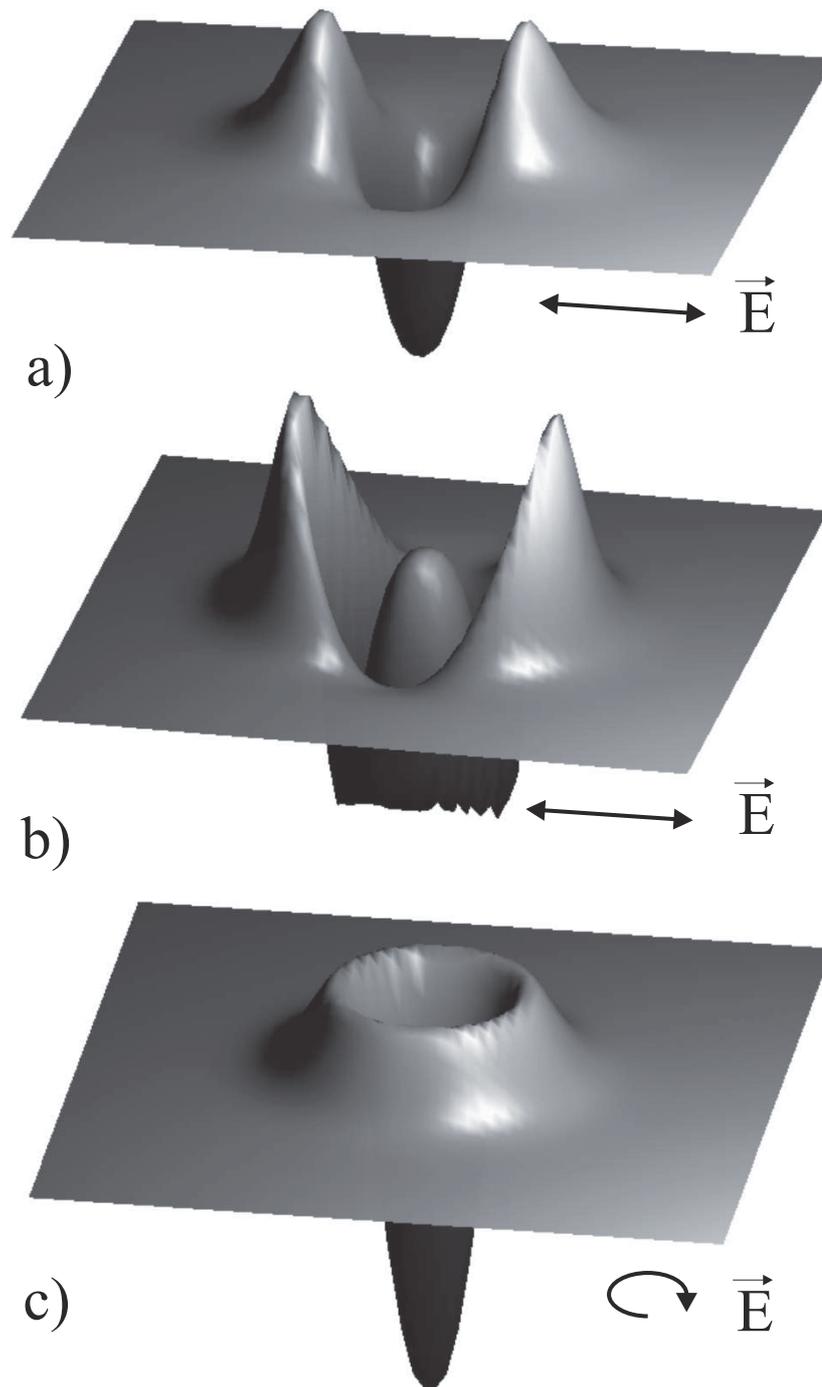
man in einem ersten Schritt die lokalen Verformungen  $L_x$  und  $L_y$ , die die Längenänderung des Polymers in der Filmebene beschreiben. Die z-Richtung gibt die Ausbreitungsrichtung der induzierenden Lichtwelle an. Da die gaußförmige Schreibwelle eine Halbwertsbreite in der Größenordnung von wenigen Mikrometern hat, kann sich der Polymerfilm prinzipiell in der Filmebene in jede Richtung verformen. Daher kann die Berechnung der Polymerverformungen bei Single-Beam-Experimenten nicht wie bei Gitterexperimenten auf eine eindimensionale Beschreibung zurückgeführt werden. Die Faltung, die den Einfluß aller benachbarten Punkte zur Oberflächenaufwölbung beschreibt, wird für die Single-Beam-Experimente deshalb durch eine zweidimensionale Faltung in Zylinderkoordinaten ersetzt. Durch die zweidimensionale Beschreibung läßt sich der Normierungsfaktor  $c_i$ , der die Erhaltung des Polymervolumens bei der Verformung sicherstellt, nicht mehr analytisch lösen und muß deshalb numerisch dargestellt werden. Mit den folgenden Transformationsgleichungen für die Berechnung der Oberflächenaufwölbung in einem Punkt,

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \\ \varphi &= \arctan\left(\left|\frac{x - x_0}{y - y_0}\right|\right) \\ L(\varphi, r) &= \sqrt{L_x(x, y)^2 \cos^2(\varphi) + L_y(x, y)^2 \sin^2(\varphi)} \end{aligned} \quad (4.59)$$

ergibt sich die Höhe der Oberfläche zu:

$$L_Z(x_0, y_0) = \frac{c_i \cdot \left[ 1 + \int_{-\infty}^{\infty} (L(\varphi, r) - 1) e^{-kr} dx dy \right]}{L_x(x_0, y_0) L_y(x_0, y_0)}. \quad (4.60)$$

Abb. 4.15 zeigt am Beispiel von E1aP (amorph,  $\beta < 0$ ) das berechnete Oberflächenrelief. In [36] werden experimentelle Ergebnisse dargestellt, die mit den hier berechneten Reliefformen sehr gut übereinstimmen. Insbesondere das Aufwölben der Polymeroberfläche im Zentrum der Beleuchtungswelle für den Einfall eines linear polarisierten Gaußbündels mit hohem Energieeintrag (siehe Abb. 4.15 b)) konnte in [36] experimentell gemessen aber nicht theoretisch vorhergesagt werden. Für sehr große Energieeinträge kann man zur Bestimmung der Prozesse im Polymer keine linearen Bestimmungsgleichungen mehr ansetzen. In diesem Fall werden die theoretisch berechneten und die experimentell bestimmten Oberflächenstrukturen nicht mehr vollständig korrelieren.



**Abb. 4.15:** Berechnetes Single-Beam Relief für E1aP ( $\beta < 0$ ) a) linear polarisierte Welle mit kleinem Energieeintrag, b) linear polarisierte Welle mit höherem Energieeintrag, c) zirkular polarisierte Welle mit kleinem Energieeintrag

## Kapitel 5

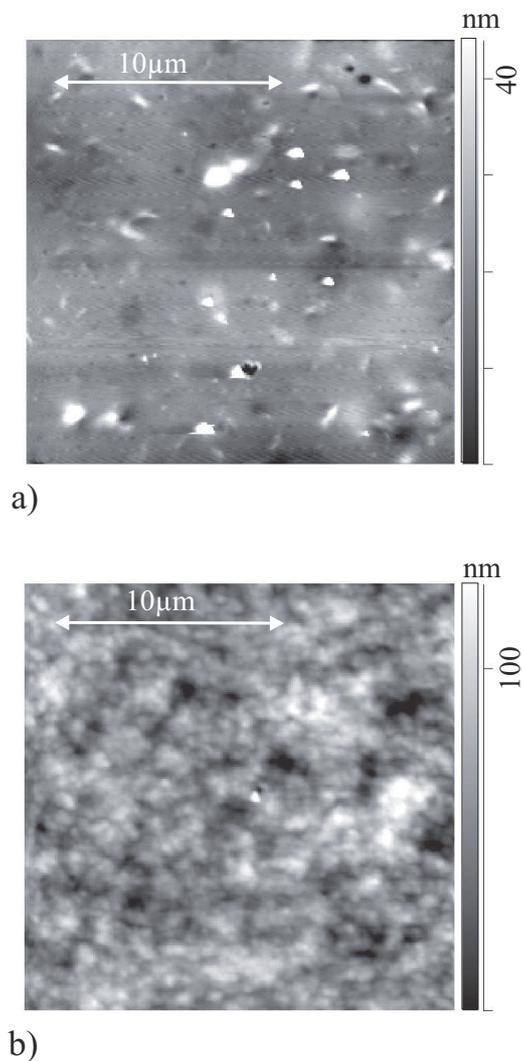
# Experimentelle Verifizierung der Modellrechnung

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Gleichungen aufgestellt, mit denen es möglich ist, die Oberflächenreliefformen für verschiedene polarisationsoptische Experimente an Polymerfilmen theoretisch zu berechnen. In diesem Abschnitt sollen Messungen mit einem Atom-Kraft-Mikroskop (AFM) vorgestellt werden, um sie mit den theoretischen Vorhersagen für die Reliefformen und die relativen Modulationshöhen der Oberflächenreliefs vergleichen zu können.

Abb. 5.1 zeigt eine AFM-Aufnahme einer unbeleuchteten Oberfläche der Polymere E1aP und P6a12. Man kann erkennen, daß die Oberfläche von E1aP mit Ausnahme einiger Staubpartikel relativ glatt ist. In der Oberflächenaufnahme von P6a12 erkennt man dagegen eine körnige Struktur, die durch die zirka  $1\ \mu\text{m}$  großen Domänen verursacht wird.

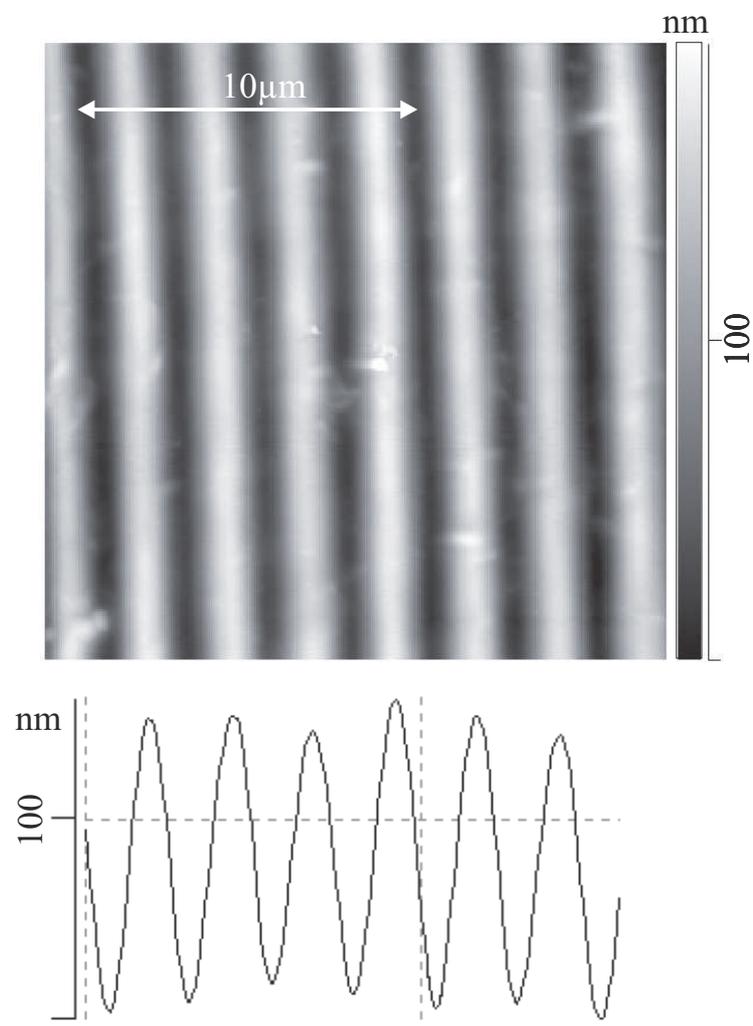
Es sollen für alle sechs Grundgitter für kleine Energieeinträge Oberflächenreliefs in den von uns verwendeten Polymeren induziert werden. In die Berechnung der Oberflächenreliefs gehen die Parameter  $I_0\alpha t$ ,  $K_t/K_v$ ,  $\mu$  und  $\beta$  ein. Um die Relieffhöhen für die verschiedenen Polarisationszustände vergleichen zu können, wurden alle sechs Grundgitter in einem homogen dicken E1aP-Film induziert. Damit ist gewährleistet, daß die Dicke der Polymerschicht für alle Gitter nahezu identisch ist. Weiterhin werden alle Gitter mit gleichen Intensitäten der Schreibwellen für gleiche Einschreibzeiten belichtet. Abb. 4.5 zeigt den Polarisationszustand der Überlagerung der beiden Schreibwellen entlang des Gittervektors für die sechs Grundgitter. Der Parameter

$K_t/K_v$ , der den Abfall der Verformung in Abhängigkeit vom Abstand zum beleuchteten Bereich beschreibt, hängt von der Art des Polymers sowie von der Dicke der Polymerschicht ab. Um die Modulationstiefen für die verschiedenen Gitter vergleichen zu können, muß zusätzlich zu der homogenen Schichtdicke der Polymerschicht auch die Periode der Reliefstrukturen für alle Gitter übereinstimmen. In diesem Fall geht der Parameter  $K_t/K_v$  in die Berechnung aller Grundgitter gleich ein und kann für die Bestimmung der relativen Modulationshöhen für kleine Energieeinträge vernachlässigt werden. Für das Polarisationsgitter 6 wurde eine Halbierung der Reliefperiode vorhergesagt. Um dieselbe Reliefperiode wie bei den anderen Grundgittern zu erreichen,



**Abb. 5.1:** AFM-Oberflächenaufnahme eines a) E1aP-Films b) P6a12-Films

müssen die beiden Schreibstrahlen für dieses Gitter unter einem kleineren Winkel zueinander überlagert werden. Mit einer Einschreibzeit von 1 Minute und einer Strahlungsleistung des überlagerten Schreibwellenfeldes von 60 mW wurde eine Serie von Gittern in das Polymer E1aP induziert und mit dem AFM vermessen. Das Schreibbündel hatte ein gaußförmiges Intensitätsprofil mit einer  $1/e$ -Breite von 3 mm. Die induzierte Gitterperiode betrug  $3 \mu\text{m}$  und die Polymerschicht hatte eine Dicke von zirka  $2 \mu\text{m}$ . Abb. 5.2 zeigt ein Beispiel einer solchen AFM-Aufnahme. Man erkennt, daß die Polymeroberfläche sinusförmig in ihrer Dicke moduliert ist. Das Oberflächenrelief weist sehr glatte Flanken auf. Es konnten in E1aP-Filmen auf Glasträgern Modulationstiefen von



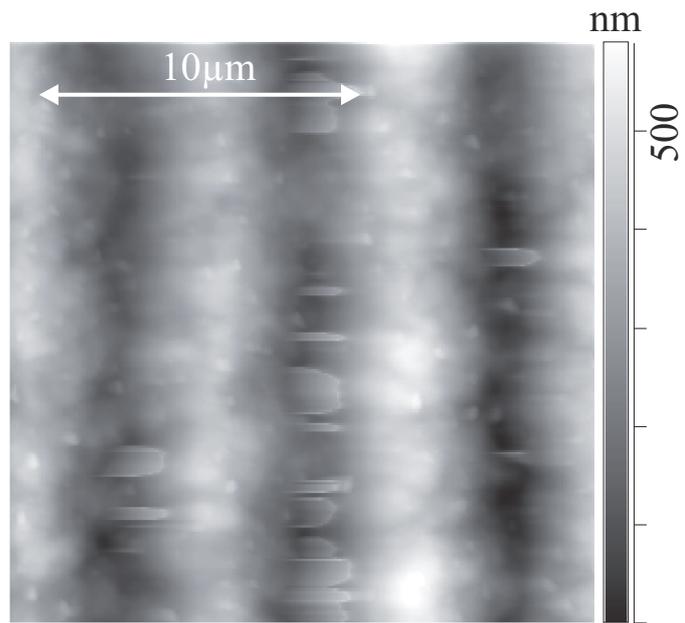
**Abb. 5.2:** AFM-Oberflächenaufnahme eines E1aP-Films (Gitter 2)

über 50% induziert werden, ohne daß meßbare Abweichungen von der sinusförmigen Oberflächenstruktur auftraten.

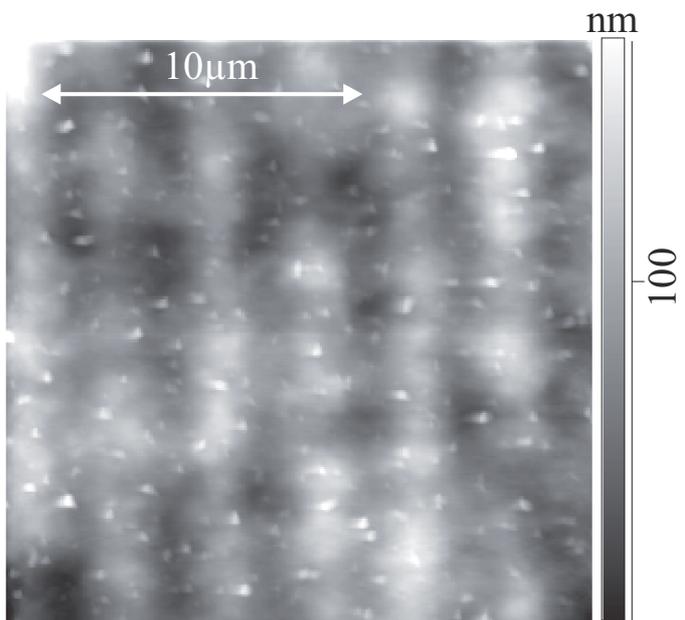
Die berechneten anharmonischen Strukturen der Oberflächenreliefs kommen zustande, wenn die Verformungsprozesse Sättigungseffekte zeigen. Vergleicht man die bei den Gitterexperimenten eingesetzten Energieeinträge mit den Experimenten an den frei schwimmenden Filmen, so sollten keine anharmonischen Substrukturen für Beleuchtungszeiten unter 20 min bei den beschriebenen Intensitäten der Schreibwellen zu beobachten sein. Bei so langen Beleuchtungszeiten ist die Polymeroberfläche in den Tälern fast bis auf den Glasträger durchmoduliert und es kommt zu Rissen in der Polymeroberfläche. Deshalb können unter diesen Bedingungen keine linearen Gleichungen für die Oberflächenverformung mehr angesetzt werden.

Die theoretisch vorhergesagte Halbierung der Gitterperiode konnte für das Gitter 6 experimentell in beiden Polymeren bestätigt werden. Abb. 5.3 zeigt zum Vergleich der Gitterperioden die Oberflächenreliefs für die zwei Gitter 5 und 6 in einem P6a12 Film. In Abb. 5.3 erkennt man, daß sich die Domänen in P6a12-Filmen bei der Beleuchtung bis in den Größenbereich der Gitterperiode der Reliefs vergrößern. Dadurch weicht die Oberflächenstruktur von der harmonischen Struktur, die an E1aP-Filmen beobachtet wurde, ab. Aufgrund dieses Verhaltens konnten auch an P6a12-Filmen keine periodischen, anharmonischen Substrukturen nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der relativen Modulationstiefen der Oberflächenreliefs wurde eine Serie von Gittern in den Polymeren E1aP und P6a12 induziert. Abb. 5.4 zeigt die unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen gemessenen und die theoretisch für kleine Energieeinträge ( $I_0\alpha t = 0,1$ ,  $K_t/K_v = 3$ ,  $\mu = 0,35$ ,  $\beta = -1$ ) berechneten Relieftiefen eines E1aP-Filmes. Es sollen nur relative Größenbeziehungen zwischen den Modulationstiefen der Oberflächenreliefs der verschiedenen Grundgitter abgeleitet werden. Daher sind die theoretisch berechneten Modulationstiefen in Abb. 5.4 in Prozent und die gemessenen Relieftiefen in Nanometern angegeben. Die gemessenen Relieftiefen sind mit Fehlern in der Größenordnung von 20 % behaftet. Diese Fehler kommen vor allem durch die nicht vollständig homogene Schichtdicke der Polymerfilme zustande. Die gemessenen und die berechneten Reliefhöhen müssen die folgenden relativen Größenbeziehungen erfüllen. Die Beleuchtungswellen für die Gitter 2 und 5 stimmen in den Tälern und den Bergen in ihren Intensitäten und den Polarisationsvektoren überein und sollten deshalb vergleichbare Modulationstiefen zeigen.



a)



b)

**Abb. 5.3:** AFM-Oberflächenaufnahme eines P6a12-Filmes a) Gitter 5 (einfache Frequenz) b) Gitter 6 (doppelte Frequenz)

Gitternummer	Polarisationszustand der Schreibwellen		berechnete Modulationstiefe	gemessene Modulationstiefe
1			1,50%	14nm
3			8,40%	100nm
4			4,80%	62nm
5			5,00%	117nm
6			1,10%	22nm
2			5,00%	130nm

**Abb. 5.4:** Vergleich berechneter und gemessener Oberflächenaufwölbung in E1aP

Diese Aussage konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt werden. Auf die Modulationstiefe von Gitter 1 hat die Größe der Poissonschen Querkontraktionszahl einen sehr großen Einfluß. Da diese Konstante für die untersuchten Polymere nicht bekannt ist, wurde für die mathematische Beschreibung mit einem typischen Wert von  $\mu = 0,35$  gerechnet. Aus dem Verhältnis der Relieftiefen der Gitter 1 und 3 läßt sich  $\mu = 0,39$  für das Polymer E1aP abschätzen. Weiterhin sollte aufgrund der unterschiedlichen Zeitkonstanten für die Reliefbildung das Gitter 3 ungefähr doppelt so stark in der Höhe moduliert sein wie Gitter 4. Auch dieses Ergebnis konnte experimentell verifiziert werden. Man kann aber aus den Ergebnissen in Abb. 5.4 erkennen, daß sich die Relieftiefen für Intensitäts- und Polarisationsgitterexperimente nicht ohne weiteres vergleichen lassen. Die Modulationstiefen für alle Intensitätsgitter sind im Vergleich zu den Polarisationsgittern nur halb so stark wie vorausberechnet. Durch den Einfluß der Lichtwelle werden die Nebenkette im Polymer ständig umisomerisiert. Dadurch können sich die elastischen Eigenschaften des Polymers stark verändern, da sich durch die wiederholten Isomerisationen das Polymer ähnlich wie eine zähe Flüssigkeit verhalten kann. Bei Intensitätsgitterexperimenten ist die Intensität und damit auch die Isomerisationsrate in der Probe entlang des Gittervektors moduliert. Änderungen der elastischen Eigenschaften des Polymers können mit dem vorgestellten, sehr einfachen Modell nicht beschrieben werden. Diese Modulation in den elastischen Eigenschaften

sollte aber für alle Intensitätsgitter in ähnlicher Weise auftreten. Deshalb lassen sich die Reliefs der Intensitätsgitter untereinander gut vergleichen. Die relativen Modulationstiefen der Oberflächenreliefs für die Polarisationsgitter stimmen ebenfalls mit den theoretisch berechneten Werten überein. Dies spricht für die richtige Beschreibung der optischen Ankopplung des Lichtwellenfeldes an das Polymermaterial im vorgestellten mathematischen Modell.

Für das Polymer P6a12 konnten unter denselben Bedingungen keine meßbaren Reliefs in Intensitätsgitterexperimenten in der Probe induziert werden. Die Glasübergangstemperatur von P6a12 beträgt 24 °C. Bei Intensitätsgitterexperimenten kann die P6a12-Probe in den Bereichen mit maximaler Intensität aufschmelzen. Dadurch ändern sich die mechanischen Eigenschaften bei der Induzierung von Intensitätsgittern so stark, daß keine Reliefs induziert werden können. Die gemessenen Modulationstiefen für die Polarisationsgitter in P6a12 lassen sich mit dem vorgestellten mathematischen Modell, in Übereinstimmung mit den Experimenten an E1aP, gut erklären.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellte Arbeit hatte das Ziel, wichtige Materialeigenschaften für die optische Speicherung in Azobenzol-Seitenkettenpolyestern zu bestimmen. Die Zeitkonstante der photoinduzierten Anisotropie konnte auf  $(40 \pm 20)$  ps erstmalig eingegrenzt werden. Da sich die Absorptionsbanden des cis-Isomers von denen des trans-Isomers unterscheiden, unterscheiden sich nach der Kramers-Kronig Relation auch die Dispersionsseigenschaften der Polymerketten in den beiden Isomerisationszuständen. Durch die einfallende Lichtwelle werden nur die Ketten in der trans-Form isomerisiert, die eine Komponente in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors der einfallenden Lichtwelle aufweisen und das Material wird deshalb anisotrop. Da die gemessene Zeitkonstante in der Größenordnung typischer Zeiten für Isomerisationsreaktionen liegt, legt die Vermutung nahe, daß die trans-cis-Isomerisation den ersten Schritt zur Ausbildung der photoinduzierten Anisotropie darstellt. Die aus cw-Messungen ermittelten Werte für das Verhältnis der Ankoppelparameter  $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}$  konnten mit Impulsexperimenten bestätigt werden. Fällt ein Laserimpuls mit einer Dauer in der Größenordnung der Zeitkonstante der trans-cis-Isomerisation auf die verwendeten Polymere ein, so können die Nebenkette nur einmal isomerisiert werden. Es kommt beim Einfall eines Pikosekunden-Laserimpulses nicht zu einer Ausrichtung der Ketten und auch nicht zur Ausbildung der Ausrichtungsanisotropie. Deshalb verformt sich die Oberfläche des Polymers nicht. Durch die Verwendung eines Pikosekunden-ImpulsLasers war es daher erstmalig möglich, die verschiedenen Effekte, die zur Ausbildung der Anisotropie führen, zeitlich zu trennen. Es konnte bestimmt werden, daß  $\kappa_{\parallel} \geq 100\kappa_{\perp}$  für die Ausbildung der Anisotropie ist, die durch die trans-cis Isomerisation verursacht wird.

Auf Grund dieses Meßergebnisses kann  $\kappa_{\perp}$  gegenüber  $\kappa_{\parallel}$  vernachlässigt werden und die mathematische Beschreibung der Ausbildungsdynamik der Anisotropie vereinfacht sich erheblich. Der Hauptteil der vorgestellten Arbeit beschreibt den Effekt der Ausbildung der Oberflächenreliefs auf den untersuchten Azobenzene-Seitenkettenpolyestern und dessen mathematische Formulierung. Es konnten erstmalig Experimente an dünnen, frei auf einer Wasseroberfläche schwimmenden Polymerfilmen durchgeführt werden. Durch diese Experimente war es möglich, die Kräfte, die zu der Verformung der Polymeroberfläche führen, sichtbar zu machen. Mit den Experimenten an frei schwimmenden Filmen konnte gezeigt werden, daß sich ein Film des Polymers E1aP bei Beleuchtung mit einer linear polarisierten Lichtwelle aus dem grünen oder blauen Spektralbereich in seiner Länge um einen Faktor von bis zu 30 ohne meßbare Volumenänderung ausdehnen kann. Um die physikalischen Ursachen der Reliefformation einzugrenzen, wurden verschiedene in der Literatur veröffentlichte, theoretische Modelle geprüft. Thermische Effekte konnten für die Oberflächenreliefformation ausgeschlossen werden, da es auch möglich ist, Oberflächenreliefs in Polymerproben mit Polarisationsgitterexperimenten zu induzieren, bei denen die Intensität des überlagerten Schreiwellenfeldes nicht moduliert ist. Da durch eine Lichtwelle nur sehr geringe Impulse oder Drehimpulse auf die optisch adressierbaren Seitenketten übertragen werden können, kommen Modelle, die auf einer Kraftwirkung zwischen Polymermolekülen und einem Lichtwellenfeld basieren, für die Oberflächenreliefformation ebenfalls nicht in Frage. Es konnte mit den Experimenten an frei schwimmenden Polymerfilmen weiterhin gezeigt werden, daß es sich bei der Polymerverformung um einen Volumeneffekt und nicht um einen Oberflächeneffekt handelt. Wirken auf das Polymer keine äußeren Kräfte, so sind die Polymermoleküle im Volumen des Filmes ununterscheidbar und es ergeben sich dadurch Einschränkungen für die Kräfte, die zwischen Polymermolekülen wirken. Es konnte nachgewiesen werden, daß unter diesen Umständen nur ungerichtete, statistische Prozesse, die nicht durch ein Potential darstellbar sind, für eine Verformung des Polymers verantwortlich sein können. Es wurde ein mögliches mikroskopisches Modell für die Verformungseffekte aufgestellt, das alle beschriebenen theoretischen Grundforderungen erfüllt. Das Modell beruht auf einer lichtinduzierten, statistischen Ausrichtung der Nebenkette der Polymermatrix. In Abhängigkeit von der jeweiligen chemischen Struktur der Polymere können auch Teile der Hauptketten bei einigen Polymeren mit ausgerichtet werden. Die dadurch verursachte Umlagerung der Moleküle führt dann zu der experimentell gemess-

senen Filmverformung. Im Kapitel 4.3 wurde das aufgestellte Modell mathematisch formuliert und auf die Berechnung verschiedener Grundexperimente angewendet. Verwendet man bei der Beleuchtung des Polymerfilms höhere Energieeinträge, so treten Sättigungseffekte auf. Dadurch entstehen Oberflächenstrukturen, die sich mit anderen in der Literatur beschriebenen Modellen nicht mehr beschreiben lassen. Mit dem dargestellten mathematischen Modell lassen sich die Oberflächenverformungen bei sogenannten Single-Beam-Experimenten erstmals auch für diese höheren Energieeinträge berechnen. Es wurde mit einem Atomkraftmikroskop eine Serie von Oberflächenreliefs für die sechs Grundgitter (drei Intensitätsgitter und drei Polarisationsgitter) vermessen. Die relative Reliefmodulation der Polarisationsgitter läßt sich mit dem aufgestellten mathematischen Modell richtig wiedergeben. Die relative Reliefmodulation der Intensitätsgitter läßt sich mit dem mathematischen Modell ebenfalls richtig vorausbestimmen. Es treten aber Abweichungen der theoretisch berechneten und der experimentell gemessenen Werte für die Größe der Reliefmodulation auf, wenn man Polarisationsgitter und Intensitätsgitter vergleicht. Durch den Einfluß der Lichtwelle werden die Ketten in der Polymermatrix ständig umisomerisiert und dabei gedreht. Durch diese dynamischen Prozesse können sich die elastischen Eigenschaften im Polymer stark von denen des unbeleuchteten Polymers unterscheiden. Da bei der Induzierung von Intensitätsgittern die Intensität der Lichtwelle über der Polymerprobe moduliert ist, können auch die elastischen Eigenschaften des Polymers entlang des Gittervektors variieren. Diese Veränderungen lassen sich mit dem sehr einfachen Ansatz für die elastischen Eigenschaften des Polymers nicht beschreiben. Die Möglichkeit, die relativen Reliefmodulationen der Intensitätsgitter und der Polarisationsgitter untereinander richtig vorausberechnen zu können, spricht aber für die richtige Beschreibung der Ankopplung des Lichtwellenfeldes an das Polymermaterial.

Ziel weiterer Untersuchungen wäre die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Polymerschicht in Abhängigkeit von Intensität und Polarisationsvektor der einfallenden Lichtwelle. Kennt man die mechanischen Eigenschaften der Polymerschicht, so kann man Beleuchtungsregime für die Induzierung beliebig geformter Reliefstrukturen berechnen. Andererseits wäre es mit dem Verständnis der molekularen Prozesse möglich, spezielle Polymere zu entwickeln, in die sehr starke Anisotropien induziert werden könnten, ohne daß sich die Oberfläche dieser Polymere verformen würde, was für die Verwendung dieser Polymere als Speichermedien von Bedeutung wäre.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] WEIGERT, F.: Über die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung. In: *Ann. Phys.* IV. Folge Band 63 (1920), S. 681
- [2] KAKICHASHVILI, Sh. D.: Method for phase polarization recording of holograms. In: *Sov. J. Quantum Electron.* 4 (1974), S. 795
- [3] KAKICHASHVILI, Sh. D. ; KVINIKHIDZE, T. N.: Polarized recording of holograms using a reference wave of arbitrary polarization. In: *Sov. J. Quantum Electron.* 5 (1975), S. 778
- [4] KAKICHASHVILI, Sh. D.: Polarization-holographic recording in the general case of a reaction of a photoanisotropic medium. In: *Sov. J. Quantum Electron.* 13 (1983), S. 1317
- [5] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T.: Volume amplitude holograms in photodichroic materials. In: *Optica Acta* 24 (1977), S. 1179
- [6] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T.: Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording. In: *Optica Acta* 31 (1984), S. 579
- [7] TODOROV, T. ; NIKOLOVA, L. ; TOMOVA, T.: Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), Nr. 23, S. 4309
- [8] TODOROV, T. ; NIKOLOVA, L. ; TOMOVA, N.: Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 4588

- 
- [9] TODOROV, T. ; NIKOLOVA, L. ; TOMOVA, N. ; DRAGOSTINOVA, V.: Polarization-preserving wavefront reversal by four-wave mixing in photoanisotropic materials. In: *Appl. Opt.* 27 (1988), S. 1598
- [10] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T. ; IVANOV, M.: Influence of the type of light polarization on photoinduced processes. In: *Opt. Quantum Electron* 29 (1997), S. 405
- [11] NIKOLOVA, L. ; TOMOVA, N. ; MARKOVSKY, P. ; DRAGOSTINOVA, V. ; MATTEVA, N.: Optically-controlled photo-induced birefringence in photo-anisotropic materials. In: *Journ. Mod. Opt.* 35 (1988), S. 1789
- [12] HUANG, T. ; WAGNER, K.: Photoanisotropic incoherent-to-coherent optical conversion. In: *Appl. Opt.* 32 (1993), Nr. 11, S. 1888
- [13] HUANG, T. ; WAGNER, K. H.: Holographic diffraction in photoanisotropic organic materials. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 10 (1993), Nr. 2, S. 306
- [14] HUANG, T. ; WAGNER, K.: Real-time joint transform correlation with photoanisotropic dye-polymer films. In: *Appl. Opt.* 33 (1994), S. 7634
- [15] HUANG, T. ; WAGNER, K.: Diffraction analysis of photoanisotropic holography: an anisotropic saturation model. In: *JOSA B* 13 (1996), S. 282
- [16] HUANG, T. ; WAGNER, K. H.: Coupled Mode Analysis of Polarization Volume Hologram. In: *IEEE J. Quant. Electr.* 31 (1995), Nr. 2, S. 372
- [17] *research - Das Bayer Forschungsmagazin* (1998), Nr. 10, S. 36
- [18] KIM, D. Y. ; TRIPATHY, S. K. ; LI, L. ; KUMAR, J.: Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), Nr. 10, S. 1166
- [19] ROCHON, P. L. ; BATALLA, E. ; NATANSOHN, A.: Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), Nr. 2, S. 136
- [20] HOLME, N. C. R.: *Photoinduced anisotropy, Holographic Gratings and Near Field Optical Microscopy in Side-Chain Azobenzene Polyesters*, Risoe, Ph. D. dissertation, 1997

- 
- [21] HVILSTED, S. ; ANDRUZZI, F. ; KULINNA, C. ; SIESLER, H. W. ; RAMANUJAM, P. S.: Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 2172
- [22] ANDERLE, K. ; BIERENHEIDE, R. ; EICH, M. ; WENDORFF, J.H.: In: *makromol. chem. Rapid Commun.* 10 (1989), S. 477
- [23] RAMANUJAM, P. S. ; HVILSTED, S. ; ZEBGER, I. ; SIESLER, H. W.: On the explanation of the biphotonic processes in polyesters containing azobenzene moieties in the side chain. In: *Macromol. Rapid Com.* 16 (1995), Nr. 7, S. 455
- [24] JONES, R. C.: New calculus for the treatment of optical systems 1. Description and discussion of the calculus. In: *JOSA* 31 (1941), S. 488
- [25] YEH, P.: *Introduction to photorefractive nonlinear optics*. John Wiley & Sons, Inc., 1993
- [26] HOLME, N. C. R. ; RAMANUJAM, P. S. ; HVILSTED, S.: Photoinduced anisotropy measurements in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters. In: *Appl. Opt.* 35 (1996), Nr. 23, S. 4622
- [27] HOLME, N. C. R. ; HVILSTED, P. S. Ramanujam S.: 10,000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester. In: *Opt. Lett.* 21 (1996), Nr. 12, S. 902
- [28] FLECK, B. ; JAHN, D. ; WENKE, L.: A nonlinear optical element for incoherent image subtraction based on photoanisotropy. In: *Opt. Comm.* 154 (1998), S. 339
- [29] FLECK, B. ; WENKE, L.: An incoherent optical correlator based on photoanisotropie. In: *Appl. Phys. B* 70 (2000), S. 253
- [30] BUBLITZ, D. ; FLECK, B. ; WENKE, L. ; RAMANUJAM, P.S. ; HVILSTED, S.: Determination of the response time of photoanisotropy in azobenzene side-chain polyesters. In: *Opt. Comm.* 182 (2000), S. 155
- [31] BARRETT, C. J. ; NATANSOHN, A. L. ; ROCHON, P. L.: Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 8836

- 
- [32] LEFIN, P. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.M.: Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. In: *Pure Appl. Opt.* 7 (1998), S. 71
- [33] PEDERSEN, T. G. ; JOHANSEN, P. M. ; HOLME, N. C. R. ; RAMANUJAM, P. S. ; HVILSTED, S.: Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Nr. 1, S. 89
- [34] KUMAR, J. ; LI, L. ; JIANG, X. L. ; KIM, D. Y. ; LEE, T. S. ; TRIPATHY, S.: Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. In: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), Nr. 17, S. 2096
- [35] BUBLITZ, D. ; HELGERT, M. ; FLECK, B. ; WENKE, L. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: Photoinduced deformation of azobenzene polyester films. In: *Appl. Phys. B* 70 (2000), S. 863
- [36] BIAN, S. ; WILLIAMS, J. M. ; KIM, D. Y. ; LI, L. ; BALASUBRAMANIAN, S. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S.: Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 8, S. 4498
- [37] VAN KREVELEN, D.W.: *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 1990
- [38] HOLME, N. C. R. ; NIKOLOVA, L. ; RAMANUJAM, P. S. ; HVILSTED, S.: An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), Nr. 12, S. 1518
- [39] BARRETT, C. J. ; ROCHON, P. L. ; NATANSOHN, A. L.: Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 1505
- [40] JANOSSY, I.: Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals. In: *Phys. Rev. E* 49 (1994), Nr. 4, S. 2957
- [41] KULINNA, C. ; HVILSTED, S. ; HENDANN, C. ; SIESLER, H. W. ; RAMANUJAM, P. S.: Selectively Deuterated Liquid Crystalline Cyanoazobenzene Side-Chain Polyesters. 3. Investigations of Laser-Induced Segmental Mobility by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 7, S. 2141

- [42] HELGERT, M. ; FLECK, B. ; WENKE, L. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P.S.: An improved method for seperating the kinetics of the induction of anisotropic and topographic gratings in side-chain azobenzene polyesters. In: *Appl. Phys. B* 70 (2000), S. 803
- [43] FORSTER, O.: *Analysis 2*. Vieweg Studium, 1984

# Formelzeichen und Abkürzungen

$A$	Flächeninhalt der Polymerstirnfläche
$a, b$	Halbachsen der Feldstärkeellipse
$a_s, b_s$	Substitutionsparameter
$\alpha$	Koppelkonstante der Lichtwelle an die Anzahl der Nebenketten in einer Raumrichtung
AFM	Atomkraftmikroskop
$\beta$	Konstante zur Beschreibung der Ausdehnungscharakteristik der Polymere
$c$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$c_i$	Integrationskonstante
$\chi, \hat{\chi}$	Suszeptibilität (skalar, tensoriell)
$d$	Polymerdicke
$\Delta$	gleichmäßige beliebige Verformung zur Berechnung der Integrationskonstante
$E_l$	Elastizitätsmodul
$E_{rot}$	Rotationsenergie der Nebenkette
$E_{therm}$	mittlere thermische Energie pro Freiheitsgrad
$\Delta E$	Energieeintrag für trans-cis-Isomerisation
$E_x, E_y, E_z, \vec{E}$	elektrische Feldstärke (skalare Komponenten, vektoriell)
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\Delta\varepsilon$	Modulation der relativen Dielektrizitätskonstante des Mediums
$\varepsilon$	relative Dielektrizitätskonstante des unbeleuchteten Mediums
$\hat{\varepsilon}$	Dielektrizitätstensor
$\varepsilon_e, \varepsilon_q$	relative Längenänderungen in Richtung einer Kraftwirkung bzw. quer zur Kraftwirkung
$\varepsilon_{dx}$	relative Längenänderung eines differentiell breiten Schichtbereichs
$\vec{f}(\vec{r})$	im Medium induzierte Kraftdichte
$\vec{F}$	resultierende auf den Polymerfilm wirkende Kraft
$\gamma$	Winkel zwischen x-Achse und Feldstärkerichtung
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\Delta H$	relative Relieftiefe

$I$	Intensität
$J_M$	Massenträgheitsmoment der E1aP-Nebenkette
$\mathfrak{J}, J_i$	Jonesmatrix photoanisotroper Materialien und deren Komponenten
$\vec{k}, k_x, k_y, k_z$	Wellenzahlvektor bzw. dessen Komponenten
$K_v$	elastische Konstante zur Beschreibung der Polymerverformung
$K_t$	Kraftkonstante
$k_B$	Boltzmannkonstante
$\kappa_{  }, \kappa_{\perp}$	optische Koppelkonstanten
$l, l_0, l_x, l_{x0}$	Längen
$l_n$	Länge der Nebenkette
$L_p$	1/e-Breite der Fluoreszenzintensität in Küvette
$L_x, L_y, L_z$	normierte lokale Längen im Hauptachsenkoordinatensystem
$L'_x, L'_y, L'_z$	normierte lokale Längen im Laborkoordinatensystem
$L_Z$	Dicke der Polymerschicht unter Berücksichtigung der Transporteffekte
$L$	normierte lokale Länge in Zylinderkoordinaten
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_x$	Gitterperiode
$m$	Masse der Nebenkette
$\vec{m}(\vec{r})$	im Medium induzierte Drehmomentdichte
$\mu$	Poissonsche Querkontraktionszahl
$\vec{\mu}$	elektrisches Übergangsdipolmoment der Azogruppe
$n, \Delta n$	Brechungsindex bzw. dessen Modulation
$n_o, n_e$	Brechzahl des ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahls
$N_{photon}$	pro Sekunde auf den Film einfallende Photonenanzahl
$N_S$	im Polymerfilm enthaltene Nebenkettenanzahl
$N_x, N_y, N_z$	Anzahl der Nebenketten in den drei Raumrichtungen
$\nu$	Lichtfrequenz
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit der Lichtschwingung
$\vec{p}$	Photonenimpuls
$\vec{P}$	Vektor der Polarisation
$\tilde{P}$	Maximum der elektrischen Feldstärkefunktion
$\phi, \Delta\phi$	Phase, Phasenverschiebung
$\vec{r}$	Ortsvektor
$R$	mittlerer Molekülabstand
$r, \varphi$	Zylinderkoordinaten
$s, s_0$	Weglängen in Küvette
$S$	Einhüllende der Intensitätsfunktion

---

$\sigma$	Zugspannung
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
$\mathfrak{S}, \mathfrak{P}$	Einhüllende der Feldstärkefunktion
$T$	Temperatur
$\tau_{ic}$	Zeitkonstante der induzierten Anisotropie
$t_1, t_2$	Zeitkonstanten der Löschung der Anisotropie
$t, t_0, t_d, \tau$	Zeiten bzw. Zeitverschiebungen
$t'_B$	halbe 1/e-Breite der Feldstärkeeinhüllenden bei $\lambda = 532$ nm
$t_B$	halbe 1/e-Breite der Intensitätseinhüllenden bei $\lambda = 532$ nm
$\bar{t}_B$	halbe 1/e-Breite der Feldstärkeeinhüllenden bei $\lambda = 1064$ nm
$\vartheta$	halber Winkel zwischen zwei einfallenden Lichtwellen
$\theta$	Ablenkwinkel des Lichtwellenfeldes infolge der Impulserhaltung
$\bar{v}$	über Dicke gemittelte Polymerverschiebung
$W_0$	halbe 1/e-Breite der Taille eines Gaußstrahls
$dx, \Delta dx$	Breite bzw. Veränderung der Breite eines differentiell schmalen Schichtbereichs

# Lebenslauf

## Angaben zur Person

Name: Daniel Bublitz

Geburtsdatum: 22.04.1975

Geburtsort: Jena

## Ausbildung

1981 – 1989 Polytechnische Oberschule “Erich Weinert“ in Jena

1989 – 1993 Spezialschule “Carl Zeiss“ in Jena

1993 – 1998 Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Abschluß: Diplom

1998 – 2001 Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter  
am Institut für Angewandte Optik  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 22.06.2001

Daniel Bublitz

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung der folgenden Materialien haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen.

S. Hvilsted und P.S. Ramanujam haben die verwendeten Polymere unentgeltlich zur Verfügung gestellt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Entstehung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberatern oder anderen Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorliegenden Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 22.06.2001

Daniel Bublitz

## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Lutz Wenke für die Möglichkeit, diese Dissertation am Institut für Angewandte Optik der Friedrich-Schiller-Universität Jena anfertigen zu können und für die Betreuung dieser Arbeit.

Besonders danke ich Herrn Dr. Burkhard Fleck für die Einführung in das Gebiet der photoanisotropen Polymere, für fachkundige Beratung und die Vermittlung wichtiger Kontakte zu anderen Forschungsgruppen.

Michael Helgert sei für die Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen und Hinweise gedankt. Mein Dank richtet sich an alle Kollegen des Institutes für Angewandte Optik, von denen ich besonders Torsten Baade und Herrn Dr. Armin Kießling nennen möchte.

Mein Dank gilt Herrn Dr. P.S. Ramanujam vom Risø National Laboratory in Roskilde und Herrn Prof. Dr. S. Hvilsted von der Technical University of Denmark für die Bereitstellung der untersuchten Azopolymere und die fachliche Unterstützung bei den gemeinsamen Forschungsprojekten.