

**Hocheffiziente photorefraktive Gläser auf Basis eines
nicht aggregierenden elektrooptischen Chromophors**

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
eingereichte

DISSERTATION

(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Mesfin Redi-Abshiro
aus Sidamo/Äthiopien

Betreuer: Prof. Dr. R. Wortmann
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.04.2003

Kaiserslautern 2003

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wortmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis April 2003 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. R. Wortmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Wortmann gilt mein herzlicher Dank für die interessante Themenstellung, für zahlreiche Anregungen, seine Diskussionsbereitschaft und wohlwollende Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner den Herrn Dipl.-Chem. M. Goebel, den Herrn Dipl.-Chem. U. Rösch und den Herrn Dipl.-Chem. für vielfältige Gespräche und Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Außerdem möchte ich mich bei der Friedrich-Ebert-Stiftung für die finanzielle und ideelle Förderung während meiner Studien- und Promotionszeit bedanken.

für Rihanna und Nebil

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Der photorefraktive Effekt	4
2.2 Standardmodell der Photorefraktivität	7
2.3 Photorefraktivität in organischen Polymeren	11
2.3.1 Ladungsträgererzeugung	11
2.3.2 Ladungstransport	15
2.4 Kurze Übersicht über die Theorie der nichtlinearen Optik	17
2.4.1 Suszeptibilitäten	17
2.4.2 Molekulare Polarisierbarkeiten	21
2.4.3 Lokale Felder	22
2.5 Wellenmischung in photorefraktiven Medien	25
2.5.1 Zweistrahlkopplung in photorefraktiven Medien	26
2.5.2 Vierwellenmischung in photorefraktiven Medien	28
2.5.3 Anisotropie der Wellenmischungen	31
2.6 Mikroskopische Interpretation des PR-Kerr-Effekts	33
2.7 Optimierung der Chromophore	36
2.8 Dimerisierungsanalyse organischer PR-Materialien	39
3. Experimenteller Teil	41
3.1 Vorstellung der Moleküle und der Lösungsmittel	41
3.2 Herstellung der Probe	44
3.3 Die Messzelle	45
3.4 Holographische Messungen	46
3.4.1 Zweistrahlkopplung	47
3.4.1.1 Messprinzip	47
3.4.1.2 Messanordnung	47

3.4.2 Vierwellenmischung	50
3.4.2.1 Messprinzip	50
3.4.2.2 Messanordnung	51
3.4.3 Aufbau der Messapparatur für Zweistrahlkopplungs- und Vierwellenmischungsexperimente	52
3.5 Ellipsometrie	53
3.5.1 Messprinzip	53
3.5.2 Aufbau der Apparatur für ellipsometrische Experimente	55
3.6 Kerr-Messungen	56
3.6.1 Messprinzip	56
3.6.2 Aufbau der Apparatur für Kerr-Messungen	58
3.7 Optische Absorptionsmessungen	59
3.8 Elektrooptische Absorptionsmessungen	60
3.8.1 Messprinzip	60
3.8.2 Aufbau der Apparatur für elektrooptische Messungen	62
3.9 Cyclovoltametrische Experimente	63
3.10 DSC-Messungen	65
4. Ergebnisse und Diskussion	68
4.1 Charakterisierung der Chromophore in Lösung	68
4.2 Charakterisierung der Materialeigenschaften von IDOP20	79
4.2.1 Thermische Eigenschaften von IDOP20	79
4.2.2 Elektrochemische Eigenschaften der verwendeten Substanzen	81
4.2.3 Photoelektrische Eigenschaft von IDOP20	83
4.3 Optimierung der PR-Systeme: Vergleich von IDOP20- und ATOP1-Gläsern	87

4.4 Optimierung der PR-Gläser anhand zweier Chromophor-Systeme	91
4.4.1 Zweistrahlkopplungsexperimente	92
4.4.2 Kerr-Experimente	96
4.4.3 Ellipsometrische Experimente	99
4.4.4 Vierwellenmischungsexperimente	101
4.5 Optimierung der PR-Systeme anhand des multifunktionalen IDOP20-Chromophors	105
4.5.1 Zweistrahlkopplungsexperimente	105
4.5.2 Vierwellenmischungsexperimente	109
4.5.3 Ellipsometrische Experimente	112
4.5.4 Dynamische Messungen	115
4.5.4.1 Ergebnisse der zeitabhängigen Experimente	116
4.5.4.2 Ergebnisse der zeit- und temperaturabhängigen ellipsometrischen Experimente	119
5. Schlussbetrachtung	121
6. Literaturverzeichnis	124

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue hocheffiziente photorefraktive Gläser auf Basis des Chromophors IDOP20 entwickelt. Der Chromophor wurde zunächst anhand der Kerr-Gütezahl auf seine Eignung für PR-Anwendungen überprüft. Es konnte eine relativ große Kerr-Gütezahl bestimmt werden. Durch die sterisch anspruchsvollen 3,3'-Dimethylmethylengruppen wird in diesem Chromophor die Neigung zur Dimerenbildung weitgehend unterdrückt.

Für mehrere photorefraktive Gläser mit IDOP20 als elektrooptischem Chromophor konnten sehr hohe Verstärkungskoeffizienten Γ erzielt werden. Für das Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:DPP:TPD:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% wurde mit einer Nettoverstärkung von $\Gamma_{\text{net}} = 178 \text{ cm}^{-1}$ ein der bisher größten Werte bei einer Feldstärke von $E = 45 \text{ V}/\mu\text{m}$ erzielt. Weiterhin konnte der Polymeranteil in den photorefraktiven Gläsern vollständig durch glasbildende Co-Chromophore ersetzt werden. Dadurch wurde die Phasenseparation und Kristallbildung in den photorefraktiven Gläsern unterdrückt und die Stabilität und die optische Qualität der Gläser verbessert.

Die glasbildenden Eigenschaften von IDOP20 wurden durch dynamische Differenz-Kalorimetrie-Messungen nachgewiesen werden. Der Chromophor bildet einen Charge-Transfer-Komplex mit dem Sensibilisator TNFM. Weitere quasistationäre und zeitabhängige holographische und ellipsometrische Messungen wurden an einem Glas mit zugesetztem Weichmacher DPP (zur Herabsetzung der Glasübergangstemperatur) der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% durchgeführt. Dabei konnte eine Brechungsindexmodulation von $\Delta n = 0.009$ bei einer Feldstärke $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ ermittelt werden. In zeitabhängigen Messungen wurde ein monoexponentieller Verlauf des photorefraktiven Gitteraufbaus beobachtet. Weiterhin wurde eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Antwortzeiten festgestellt und die Dynamik der Molekülorientierung als zeitbestimmender Prozess identifiziert. Die photorefraktive Leistung der IDOP20-Gläser wurde im Vergleich zu ATOP1-Gläsern diskutiert.

1. Einleitung

Der photorefraktive (PR) Effekt wurde erstmals im Jahre 1966 als störender Nebeneffekt bei der Frequenzverdopplung von Laserlicht in Lithiumniobat LiNbO_3 entdeckt [1-3]. Heute werden vielfältige Anwendungen dieses Effekts diskutiert. Die Motivation der weltweiten Forschungsaktivität an photorefraktiven Materialien resultiert aus dem breiten Spektrum denkbarer und zum Teil bereits realisierter Applikationen, die sich über die optische Signal- und Bildverarbeitung, optische Phasenkonjugation, Echtzeitholographie bis hin zur holographisch-optischen Datenspeicherung erstrecken [4, 5]. Die hohe Geschwindigkeit und der hohe Grad an Parallelität des optischen Signalflusses machen photorefraktive Materialien attraktiv für Anwendungen im Bereich der Photonik.

Der PR-Effekt entsteht durch eine Kombination verschiedener Teilprozesse. Zunächst werden durch Absorption von Photonen im Interferenzgitter zweier überlagerter kohärenter Laserstrahlen freie Ladungsträger (meist Löcher) erzeugt, die dann durch Drift oder Diffusion in die Dunkelbereiche des Interferenzgitters wandern. Auf diese Weise wird ein periodisch moduliertes Raumladungsfeld aufgebaut, das im Falle von Lithiumniobat mit der Pockels-Suszeptibilität $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ [elektrooptischer Effekt erster Ordnung] wechselwirkt und dadurch eine Modulation des Brechungsindex erzeugt. Das Brechungsindexgitter ist relativ zum Interferenzgitter um $\pi/2$ phasenverschoben. Es wirkt dann als Bragg-Gitter für die das Interferenzgitter erzeugenden Schreibstrahlen. Durch Interferenz der gebeugten Strahlen mit den Schreibstrahlen kommt es zu den charakteristischen photorefraktiven Phänomenen, wie z. B. dem asymmetrischen Energieaustausch (asymmetrische Zweistrahlkopplung).

Die Photorefraktivität wurde bei organischen PR-Materialien erst 1990 festgestellt, obwohl man dieses Phänomen seit mehr als 30 Jahren bei anorganischen Verbindungen beobachtet hat [6, 7]. Ein Jahr später konnte die Photorefraktivität in organischen PR-Polymeren demonstriert werden [8]. Organische PR-Materialien bestehen typischerweise aus mehreren Komponenten wie einem Sensibilisator, Ladungstransportmolekülen oder Ladungstransportpolymeren, elektrooptischen Chromophoren, Weichmachern und eventuell polymeren Bindern. Mit diesen Komponenten werden die für PR-Materialien geforderten Funktionalitäten wie Ladungsträgererzeugung und -transport und die Brechungsindexmodulation verwirklicht.

Seit der ersten Beobachtung des PR-Effekts in organischen Polymeren wurden bemerkenswerte Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt. Es konnte eine Vielzahl Materialien mit außerordentlicher Leistungsfähigkeit vorgestellt werden [9, 10]. Es gelang in den wenigen Jahren seit ihrer ersten Beschreibung die wesentlichen Kennzahlen organischer PR-Materialien um mehrere Zehnerpotenzen zu steigern, so dass sie heute anorganischen Kristallen in den meisten Belangen überlegen sind. Beugungseffizienzen η nahe 100 % und Verstärkungskoeffizienten Γ von einigen 200 cm^{-1} wurden für organische PR-Materialien von mehreren Gruppen berichtet [10, 11]. PR-Polymere mit Antwortzeiten unterhalb einer Sekunde [12, 13] wurden beschrieben. Nichtdestruktives Auslesen gespeicherter Hologramme [14] und holographisch-optische Speicherung digitaler Information wurde bei einer flächenbezogenen Speicherdichte im Bereich von Mbit/cm^2 demonstriert [15, 16]. Volumenbezogen liegt die potentiell erreichbare Speicherdichte im Bereich von einigen Gbyte bis Tbyte/ cm^3 [17, 18]. Ein neuer Meilenstein in der Entwicklung organischer PR-Materialien ist die Demonstration spontaner Oszillation und selbstgepumpter Phasenkonjugation in einem optischen Verstärker [19] sowie optischen Kohärenz-Tomographie [20] basierend auf photorefraktiven Polymer.

Bei permanent gepolten Polymeren mit hoher Glasübergangstemperatur T_g ist die Pockels-Suszeptibilität für die Übertragung des Raumladungsgitters in das Brechungsindexgitter verantwortlich. Die molekularen Beiträge der Chromophore zu der Pockels-Suszeptibilität sind hier proportional zum Produkt $\mu_g \cdot \beta(-\omega; \omega, 0)$. Um diese Suszeptibilität zu optimieren, sollten die Chromophore einen großen Grundzustandsdipol μ_g und eine große Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β besitzen. Nach diesen Kriterien wurden die ersten PR-Chromophore entworfen.

Bei organischen Materialien mit einer Glasübergangstemperatur T_g nahe der Raumtemperatur bestimmt jedoch die Kerr-Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ [elektrooptischer Effekt 2. Ordnung] die nichtlineare Antwort des Mediums gegenüber dem Raumladungsfeld. Die hierbei beobachteten Brechungsindexmodulationen sind in der Regel weitaus größer als bei permanent gepolten Polymeren, was in der Literatur üblicherweise als „Orientierungsverstärkung“ [21] bezeichnet wird. Zur Optimierung der Chromophore wurde daher eine neue Gütezahl F_0^{Kerr} (figure-of-merit, FOM) eingeführt, welche den Doppelbrechungsbeitrag $(\mu_g)^2 \delta\alpha$ und den elektrooptischen Beitrag $\mu_g \beta$ berücksichtigt [13].

Trotz der eindrucksvollen Erfolge gibt es eine Vielzahl bisher nur unvollständig beantworteter Fragen. Zu den anstehenden Optimierungsproblemen gehören beispielsweise die Maximierung der Geschwindigkeit der PR-Antwort, die Verbesserung der Langzeitstabilität der Hologramme, die optische Qualität der Materialien, die Reduktion der Absorptionsverluste, die Verminderung der zur Operation erforderlichen Feldstärke und damit verknüpft die Vergrößerung der nutzbaren Schichtdicken, das Vermeiden von Streuverlusten, das Ausschalten der Kristallisationsneigung und Entmischung bei Mehrkomponentensystemen, die Realisierung organischer Zweifarbensysteme oder die Kontrolle der Ladungsfallen. Dabei stehen je nach der gewünschten Anwendung unterschiedliche Fragen im Vordergrund.

Gegenstand dieser Dissertation ist die Entwicklung hocheffizienter, photorefraktiver (PR) Gläser aus niedermolekularen organischen Komponenten. Dieses Thema umfasst den Aufbau der Apparaturen, die Optimierung der einzelnen Komponenten sowie die Ausarbeitung theoretischer Ansätze zum besseren Verständnis der photorefraktiven Mechanismen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden verschiedene optische und elektrochemische Untersuchungsmethoden angewendet. Diese umfassen holographische Zweistrahlkopplung, Vierwellenmischung und Transmissionsellipsometrie, Cyclovoltametrie, UV/Vis, EOA (Elektrooptische Absorption), Kerr und Strom-Spannung ($I - U$) Messungen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Der photorefraktive Effekt

Der PR-Effekt kann in bestimmten Materialien auftreten, die Photoleitfähigkeitseigenschaften und Abhängigkeit des optischen Brechungsindex vom elektrischen Feld zeigen. Die Bestandteile, die für die Herstellung eines PR-Materials notwendig sind daher: Ein Sensibilisator zur Ladungserzeugung, ein Ladungstransportmittel, Abfangstellen der freien Ladungen (Falle) und Chromophore, die eine Abhängigkeit des Brechungsindex vom Raumladungsfeld zeigen.

Der erste physikalische Prozess, der für den PR-Effekt benötigt wird, ist die Erzeugung von beweglichen Ladungsträgern als Antwort auf die räumlich modulierte Beleuchtung. Abb. 2.1a zeigt eine stehende Welle eines Intensitätsmusters, welches aus der Überlagerung zweier kohärenter Lichtstrahlen entsteht. Dieses zeitunabhängige, aber räumlich modulierte Intensitätsmuster besteht aus hellen und dunklen Bereichen der Überlagerungsregionen, welche durch eine Gitterkonstante Λ_G gekennzeichnet wird. Λ_G ist gegeben durch [5]:

$$\Lambda_G = \frac{\lambda_L}{2n \sin[(\theta_{2,\text{int}} - \theta_{1,\text{int}})/2]}, \quad (2.1)$$

wobei n Brechungsindex des Materials, λ_L Wellenlänge des Lasers sowie $\theta_{1,\text{int}}$ und $\theta_{2,\text{int}}$ die Einfallswinkel der zwei Schreibstrahlen im Medium bedeuten. In organischen PR-Materialien werden durch Absorption von optischer Strahlung gebundene Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen) gebildet. Die Erzeugung der freien Ladungsträger kann als die Trennung von Elektronen und Löchern betrachtet werden. Dieser Prozess ist in organischen PR-Materialien stark feldabhängig. In anorganischen Kristallen führt die Absorption von Photonen zur Erzeugung von freien Ladungsträgern (Elektronen). Die Effizienz der Ladungsträgererzeugung ist in anorganischen PR-Kristallen nahe zu eins und wird als feldunabhängig betrachtet [22].

Das zweite Element für den PR-Effekt ist der Transport der erzeugten Ladungsträger, bei dem ein Ladungsträger beweglicher ist, als der andere. In Abb. 2.1b werden die Löcher als beweglicher dargestellt, was den allgemeinen Fall in organischen PR-Materialien

repräsentiert. Wenn beide Ladungsträger gleichmäßig beweglich sind, kann die resultierende Verteilung der Raumladung kein internes Feld aufbauen und folglich entsteht kein PR-Effekt.

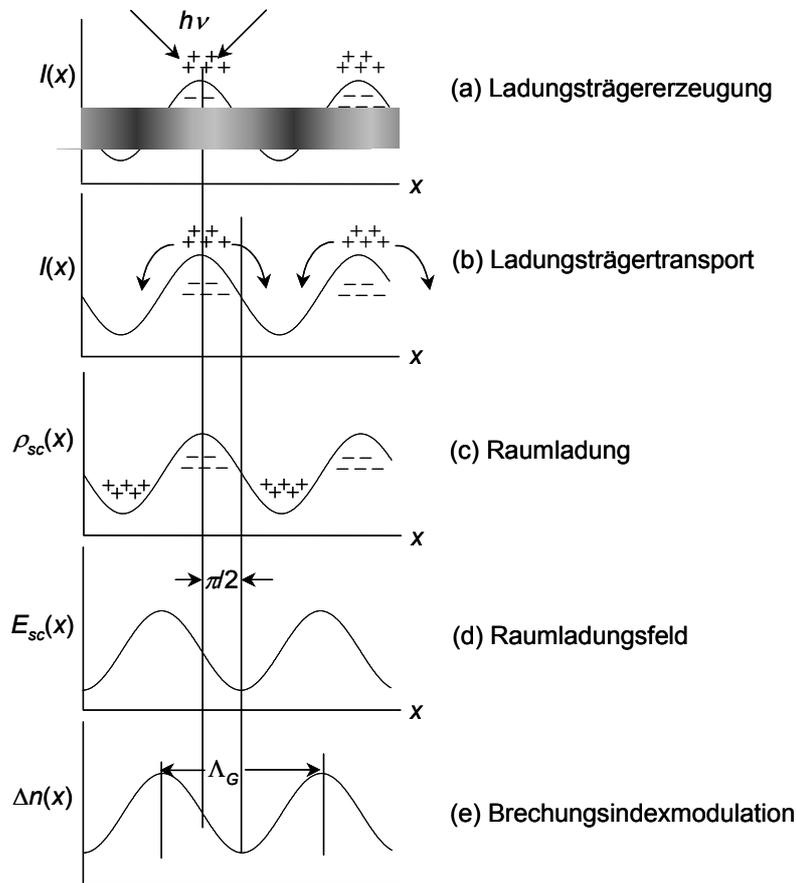


Abb. 2.1 Mechanismus der Photorefraktivität. Durch Absorption der sinusförmig modulierten Intensität werden Ladungsträger erzeugt (a). Diese Ladungen werden durch Diffusion oder Drift in die Dunkelbereiche transportiert (b) und dort abgefangen. Daraus resultieren Raumladungen (c). Durch die Raumladung (d) aufgebautes Raumladungsfeld moduliert den Brechungsindex (e).

Die physikalischen Prozesse, die für den Transport der Ladungsträger verantwortlich sind zum einen die Diffusion (aufgrund eines Konzentrationsgradienten) und zum anderen die Drift (durch das angelegte elektrische Feld). Da die meisten Polymermaterialien mit ausreichender optischer Transparenz relativ gute Isolatoren sind, ist die Möglichkeit zur Diffusion begrenzt. In der Regel ist Drift der dominierende Mechanismus für den Transport

der Ladungsträger in organischen PR-Materialien. Bei diesem Mechanismus „hüpfen“ die Ladungsträger von Transportmolekül zu Transportmolekül.

Das dritte Element für den PR-Effekt ist das Vorhandensein von Ladungsträgerfallen, welche die beweglichen Ladungsträger abfangen. Obwohl in einigen Arbeiten die Sensibilisatoranionen als als Falle wirkende Spezies angegeben werden [23, 24], ist in PR-Materialien die genaue Identität der Ladungsträgerfallen selten im Detail bekannt. Im Allgemeinen ist die Falle ein Bereich des Materials, in dem die Teilnahme der beweglichen Ladungsträger am Transportprozess für eine gewisse Zeit verhindert wird. Beim Hüpfmechanismus (siehe Abb. 2.7) kann ein Bereich mit niedrigerer Gesamtenergie als eine Falle für die Ladungsträger dienen. Die Lebensdauer der Ladungsträger in der Falle wird durch die relative Tiefe der Falle (im Vergleich zur thermischen Energie) festgelegt.

Durch die Separation der Ladungsträger entsteht eine Raumladungsdichte (Abb. 2.1c). Gemäß der Poisson-Gleichung der Elektrostatik produziert eine solche Ladungsverteilung ein sinusförmiges Raumladungsfeld (Abb. 2.1d). Da die Poisson-Gleichung den räumlichen Gradienten des elektrischen Feldes durch die Ladungsverteilung beschreibt, ist das resultierende Raumladungsfeld um $\pi/2$ im Verhältnis zu den aufgefangenen Ladungen verschoben.

Wenn sich der Brechungsindex des Materials als Antwort auf das Raumladungsfeld ändert, resultiert eine räumliche Modulation des Brechungsindex (Abb. 2.1e). In kristallinen Materialien erfolgt die Brechungsindexmodulation Δn über den linearen elektrooptischen Effekt, es gilt [25]:

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{\text{eff}} E_{\text{sc}}, \quad (2.2)$$

mit n dem mittleren Brechungsindex des Materials und r_{eff} dem effektiven elektrooptischen Koeffizienten. r_{eff} ist eine Kombination von unterschiedlichen elektrooptischen Tensorelementen und hängt von der Symmetrie und von der Orientierung des Materials ab. Die Tensorelemente können mit der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ verknüpft werden.

2.2 Standardmodell der Photorefraktivität

Die Photorefraktivität wird allgemein durch das von Kukhtarev *et al.* [26-30] entwickelte Bandmodell der Photorefraktivität beschrieben. Obwohl dieses Modell zur Beschreibung der Photorefraktivität in anorganischen Kristallen entwickelt wurde und einige Einschränkungen enthält, wird es zur qualitativen Beschreibung des photorefraktiven Verhaltens in organischen Polymeren weiterhin verwendet. In Abb. 2.2 ist die Grundidee für die Entstehung des Raumladungsfeldes veranschaulicht.

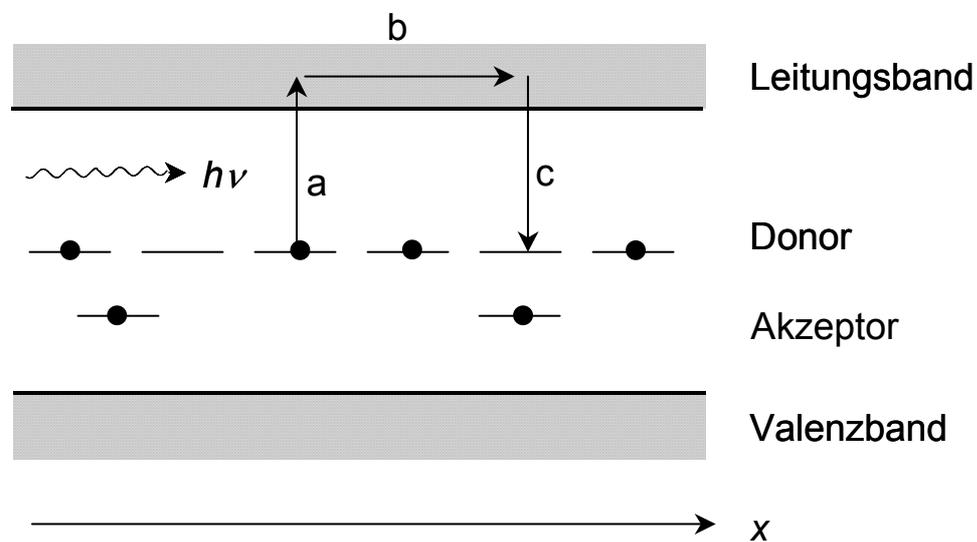


Abb. 2.2 Bandmodell für die Photorefraktivität. (a) Ladungserzeugung durch Photoionisierung; (b) Ladungstransport durch Diffusion oder Drift und (c) Rekombination führt zum Raumladungsfeld.

In diesem Modell wird angenommen, dass das photorefraktive Medium Donor- und Akzeptorverunreinigungen enthält. Zur Vereinfachung wird weiterhin angenommen, dass alle Donormoleküle gleich sind und die gleiche Energie besitzen. Die Rate der Elektronenerzeugung $G(x)$ ist proportional zu der Dichte der nichtionisierten Donoren N_D und der optischen Intensität $I(x)$ [31]:

$$G(x) = s(N_D - N_D^+)I(x), \quad (2.3)$$

wobei N_D^+ die Dichte des ionisierten Donorsmoleküle und s der Querschnitt der Photoionisierung bedeuten. Die Rekombinationsrate $R(x)$ ist hingegen proportional zu $N_D^+(x)$ und der Elektronendichte $n_e(x)$:

$$R(x) = \gamma_R n_e(x) N_D^+(x). \quad (2.4)$$

γ_R ist eine Proportionalitätskonstante. Im Gleichgewicht ist die Rate der Elektronenerzeugung $G(x)$ gleich die Rekombinationsrate $R(x)$:

$$G(x) = R(x). \quad (2.5)$$

Folglich ist $dN_D^+(x)/dt = 0$. Im allgemeinen gilt:

$$\frac{dN_D^+(x)}{dt} = sI(x)(N_D - N_D^+(x)) - \gamma_R n_e(x) N_D^+(x). \quad (2.6)$$

Durch die Ionisierung werden Elektronen erzeugt, welche wiederum durch die ionisierten Donoren aufgefangen werden. Im Prinzip ist die Rate der Elektronenerzeugung gleich derer der Erzeugung von ionisierten Donoren, mit dem Unterschied, dass Elektronen mobil sind und die ionisierten Donoren nicht. Durch die Elektronenbewegung wird eine Änderung der Elektronendichte verursacht:

$$\frac{dn_e(x)}{dt} = \frac{dN_D^+(x)}{dt} + \frac{1}{e} \frac{d}{dx} J(x), \quad (2.7)$$

wobei $J(x)$ die Stromdichte und e die Elementarladung bedeuten. $J(x)$ besteht aus zwei Beiträgen: Der Drift der Ladungsträger (aufgrund des elektrischen Feldes) und der Diffusion (wegen des Gradienten des Elektronendichte):

$$J(x) = en_e(x)\mu E(x) + k_B T \mu \frac{dn_e(x)}{dx}. \quad (2.8)$$

Hierbei bedeuten μ die Elektronenbeweglichkeit, $E(x)$ das gesamte elektrische Feld (Raumladungsfeld und Maxwell-Feld), k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Das resultierende elektrische Feld wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\frac{dE(x)}{dx} = n_e(x)/\varepsilon = e(N_D^+(x) - n_e(x) - N_A)/\varepsilon, \quad (2.9)$$

wobei ε die Dielektrizitätskonstante des Materials und N_A die Dichte Akzeptormoleküle bedeuten. Im Falle sehr kleiner Modulation sind die räumlichen Änderungen von n_e , N_D^+ , J und E klein und können durch den nullten und ersten harmonischen Term beschrieben werden [32]:

$$n(x) = n_{e0} + \operatorname{Re}\{n_{e1}e^{-iKx}\}, \quad (2.10)$$

$$N_D^+(x) = N_{D0}^+ + \operatorname{Re}\{N_{D1}^+e^{-iKx}\}, \quad (2.11)$$

$$J(x) = J_0 + \operatorname{Re}\{J_1e^{-iKx}\}, \quad (2.12)$$

$$E(x) = E_0 + \operatorname{Re}\{E_1e^{-iKx}\}. \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnen die Indizes 0 und 1 ortsunabhängigen und modulierten Terme. Der stationäre Zustand des Raumladungsfeldes E_1 kann aus Gln. (2.6) – (2.9) abgeleitet werden. Im stationären Zustand ist die komplexe Amplitude der ersten Fourier-Komponente des elektrischen Felds E_1 ist gegeben durch [32]:

$$E_1 = i \frac{mE_d}{1 + \frac{E_d}{E_q}} \left[\frac{1 + i \left(\frac{E_b}{E_d} \right)}{1 + i \left(\frac{E_b}{E_d + E_q} \right)} \right], \quad (2.14)$$

mit

$$m = I_1/I_0, \quad (2.15)$$

$$E_d = K \frac{k_B T}{e} = \frac{2\pi}{\Lambda_G} \frac{k_B T}{e}, \quad (2.16)$$

$$E_q = \frac{eN_T}{\varepsilon K} = \frac{\Lambda_G}{2\pi} \frac{eN_T}{\varepsilon}. \quad (2.17)$$

Hierbei sind I_0 die ortsunabhängige und I_1 die modulierte Intensitäten, m der Modulationsfaktor, E_d das Diffusionsfeld, E_q das Sättigungsfeld, E_b das externe elektrische Feld, K der Betrag

des Gittervektors und Λ_G der Gitterabstand. N_T ist die effektive Dichte der Ladungsträgerfallen und ist gegeben durch:

$$N_T = \frac{N_D N_A}{N_D - N_A}. \quad (2.18)$$

In Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes ist die Amplitude des Raumladungsfeldes E_1 immer kleiner als E_d und E_q und erreicht das Maximum bei $E_d = E_q$. Folglich wird der Maximalwert des Raumladungsfeldes durch die experimentelle Geometrie K , die Fallendichte N_T und die Dielektrizitätskonstante des Materials ε eingestellt.

Der Einfluss des externen elektrischen Feldes auf das Raumladungsfeld ist gering für kleine Gitterabständen ($E_q \ll E_d$). Das externe elektrische Feld E_b hat einen großen Effekt auf das Raumladungsfeld, wenn $E_q \gg E_d$ und $E_b \geq E_d$. Die Abhängigkeit der Amplitude des Raumladungsfeldes E_1 vom angelegten elektrischen Feld E_b wird in Abb. 2.3 verdeutlicht, dabei ist für das diffusionsdominierte Feld E_d ein Wert von $0.1\text{V}/\mu\text{m}$ und ein Modulationsfaktor $m = 1$ angesetzt.

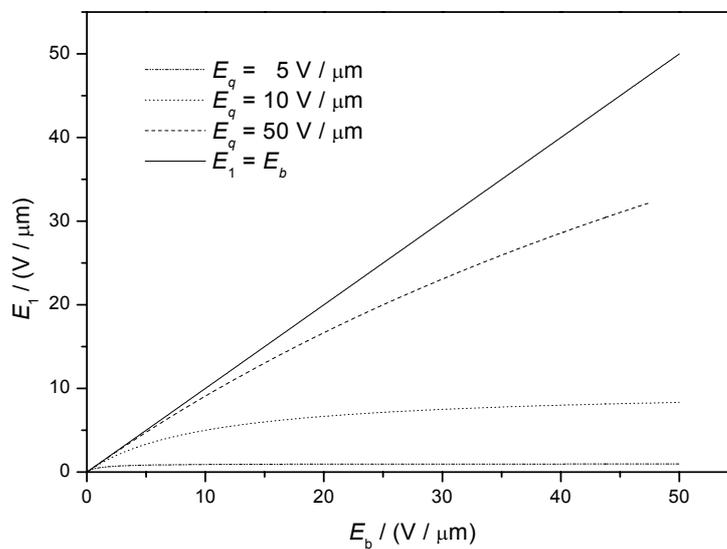


Abb. 2.3 Amplitude des Raumladungsfeldes E_1 als Funktion des angelegten elektrischen Feldes E_b für unterschiedliche Sättigungsfelder E_q .

Für niedrige Werte des angelegten elektrischen Feldes E_b nimmt das Raumladungsfeld linear mit dem Feld zu. Wenn sich E_b dem Sättigungsfeld nähert, sättigt E_1 langsam zu E_q . Gleichzeitig strebt die Phasenverschiebung φ , welche für den Fall reiner Diffusion 90° ist, zu einem

Minimum und asymptotisch zurück zu 90° für $E_b > E_q$ (siehe Gl. (2.21)). Gl. (2.13) beschreibt die Amplitude und die Phase des Raumladungsfeldes im stationären Zustand. Die Zeitabhängigkeit des reellen Teils des Raumladungsfeldes $E_{sc}(t)$ ist gegeben durch [32]:

$$E_{sc}(t) = E_{sc}[1 - e^{-t/\tau}], \quad (2.19)$$

$$E_{sc} = mE_q \left[\frac{E_b^2 + E_d^2}{E_b^2 + (E_d + E_q)^2} \right]^{1/2}, \quad (2.20)$$

$$\varphi = \arctan \frac{(E_d + E_q)E_d + E_b^2}{E_b E_q}, \quad (2.21)$$

wobei E_{sc} den Wert des stationären Zustands, τ die Zeitkonstante und φ die Phase bedeuten.

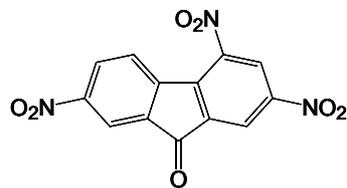
2.3 Photorefraktivität in organischen Polymeren

Obwohl seit der Entdeckung des PR-Effekts in organischen Materialien enorme Fortschritte hinsichtlich der PR-Leistungsfähigkeit erzielt worden sind, ist die theoretische Beschreibung des Mechanismus durch komplexe Wechselwirkungen der physikalischen Effekte schwierig. Die amorphe Natur der Polymere führt zur elektrischen Feld-, optischen Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften, welche in den herkömmlichen anorganischen Kristallen als konstant angenommen werden. In den folgenden Kapiteln werden Modelle zur Beschreibung der Ladungsträgererzeugung und des Ladungstransports in organischen Medien vorgestellt.

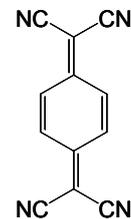
2.3.1 Ladungsträgererzeugung

Da die gewünschte Wirkung des Lichtstrahls die Erzeugung der beweglichen Ladungsträger ist, wird die erste Anforderung an das Material die optische Absorption bei der Arbeitswellenlänge sein. Durch Absorption von Photonen (Abb. 2.6a) werden photogenerierte

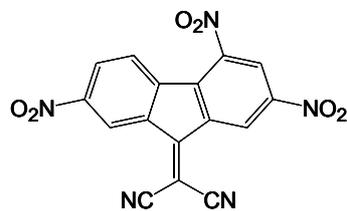
Ladungen (Elektron-Loch-Paare) erzeugt (Abb. 2.6b). Im Allgemeinen absorbieren elektrooptische Chromophore und photoleitende Polymere Licht außerhalb des Wellenlängenbereichs des verwendeten Diodenlasers, welcher typischerweise im Roten bis nahen Infraroten liegt (600–850 nm). Aus diesem Grund werden Photosensibilisatoren verwendet, die durch das Ausbilden eines CT-Komplexes die Sensibilisierung der PR-Polymere in dem gewünschten spektralen Bereich ermöglichen. Sensibilisatoren können Elektron-Donoren oder -Akzeptoren sein, die durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung CT-Komplexe mit den Polymeren bilden. In Abb. 2.4 sind einige häufig in organischen PR-Materialien eingesetzte Photosensibilisatoren dargestellt.



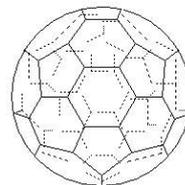
**Trinitrofluorenon
(TNF)**



**Tetracyanoquinodimethan
(TCQN)**



**Trinitrofluorenonmalodinitril
(TNFM)**



**Fulleren
(C₆₀)**

Abb. 2.4 In organischen PR-Materialien verwendete Photosensibilisatoren.

CT-Wechselwirkungen sind schwache Wechselwirkungen. Daher sind die Anregungsenergien des CT-Komplexes geringere als der Ausgangsverbindungen, die zur CT-Komplexbildung führen. Somit sind die CT-Absorptionsbanden gegenüber Absorptionsbanden der Ausgangsmoleküle zu längeren Wellenlängen verschoben. Durch Absorption von optischen Energie werden gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) gebildet.

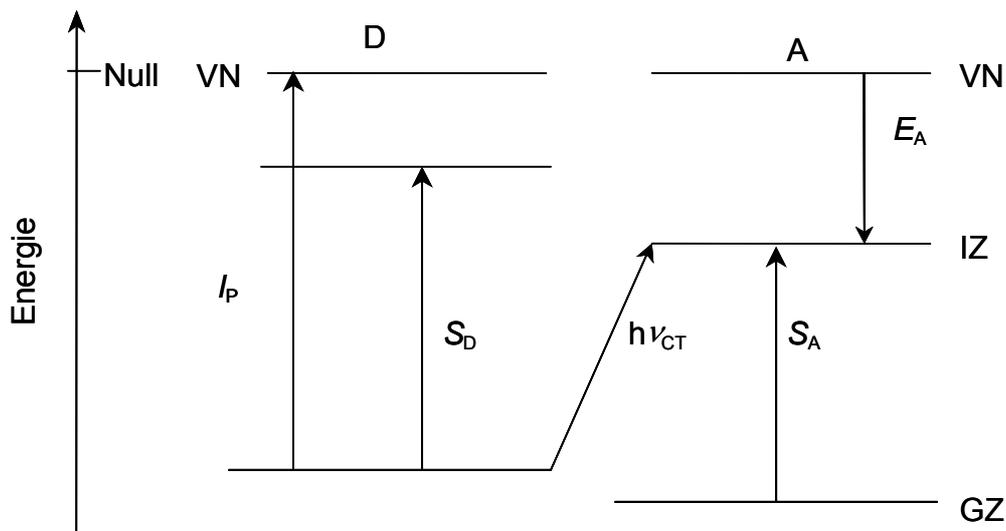


Abb. 2.5 CT-Wechselwirkung in organischen Systemen: I_P Ionisationspotential des Donormoleküls D, E_A Elektronaffinität des Akzeptormoleküls A, $h\nu_{CT}$ CT-Energie, VN Vakuumniveau, GZ und IZ Energieniveau des Grund- und Ionisierungszustände, S_D und S_A Elektronenanregungsenergien des Donors und Akzeptors.

Die gebundenen Elektron-Loch-Paare werden durch thermische oder elektrische Energie zu freien Elektron-Loch-Paaren und somit zu freien Ladungsträgern aktiviert (Abb. 2.6f). Diese werden hauptsächlich durch Drift und Diffusion in die dunklen Bereiche transportiert, aufgefangen und hinterlassen ionisierte Donoren bzw. leere Zustände. Die Trennung der beiden Ladungsträger steht in Konkurrenz zu ihrer Rekombination (Abb. 2.6c). Dieser Prozess begrenzt die Entstehung der freien Ladungsträger und ist somit ein Verlust für die Entstehung der Raumladung. Die Effizienz der Ladungsträgererzeugung ist abhängig von der Anregungswellenlänge, der Intensität der verwendeten Lichtquelle, der Temperatur und dem elektrischen Feld E . Eine theoretische Beschreibung zur Dissoziation von Ionen-Paaren in Anwesenheit eines elektrischen Feldes liefert das auf der Onsager-Theorie basierende Diffusionsmodell [33].

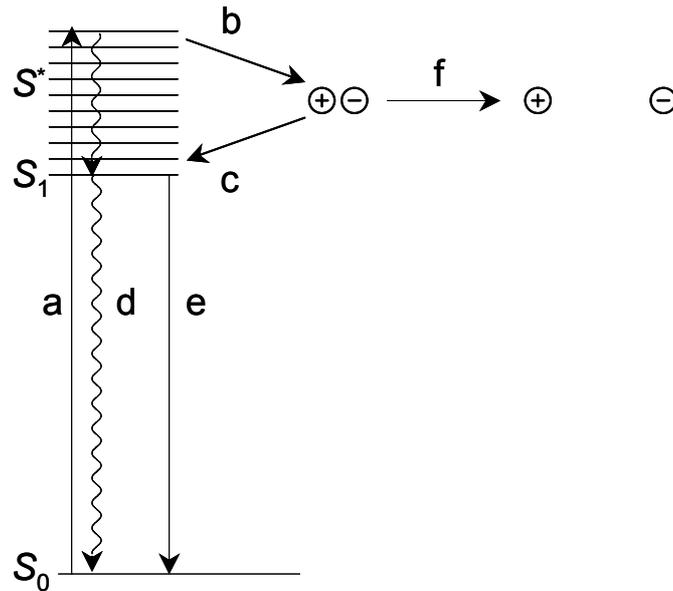


Abb. 2.6 Schematische Darstellung der Erzeugung freier Ladungsträger nach dem Onsager-Modell.

Die Onsager-Theorie gibt einen Ausdruck für die Quantenausbeute $\phi(r_0, E)$ bei der Photoerzeugung von freien Ladungsträgern. $\phi(r_0, E)$ wird benutzt, um die Effizienz der Ladungserzeugung zu beschreiben. Eine numerische Näherung der Quantenausbeute ϕ wurde von Mozumder *et al.* in Form einer unendlichen Summation eingeführt [34].

$$\phi(r_0, E) = \phi_0 \left[1 - \zeta^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\eta) A_n(\zeta) \right], \quad (2.22)$$

mit

$$\eta = r_c / r_0, \quad (2.23)$$

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}, \quad (2.24)$$

$$\zeta = e r_0 E / k_B T, \quad (2.25)$$

Für den rekursiven Ausdruck A_{n-1} gilt:

$$A_n(x) = A_{n-1}(x) - \frac{x^n \exp(-x)}{n!}, \quad (2.26)$$

$$A_0(x) = 1 - \exp(-x). \quad (2.27)$$

Hierbei sind ϕ_0 die Anfangsquantenausbeute bei gegebener Temperatur (der Anteil von absorbierten Photonen, der gebundene Elektron-Loch-Paare erzeugt) ohne Feld E , r_0 die Anfangsseparation zwischen gebundenem Elektron und Loch, r_c der Coloumb-Abstand (unter der Annahme, dass die thermische Energie gleich der Coloumb-Energie ist). Die Dissoziation der Ladungsträger ist einfacher, wenn die Anfangsseparation r_0 groß genug bzw. die Coloumb-Wechselwirkung schwächer ist. Dieses Modell eignet sich gut für einige organische Photoleiter wie PVK [35, 36]. Komplizierte Ladungsträgererzeugungsprozesse beschreibt das Modell jedoch nicht.

2.3.2 Ladungstransport

Nachdem die freien Ladungsträger erzeugt wurden, ist ihr Transport von den hellen in die dunklen Bereiche des Interferenzmusters der nächste Schritt im Aufbau des Raumladungsfeldes. Im Gegensatz zu anorganischen, photorefraktiven Kristallen mit periodischer Struktur besitzen organische photorefraktive Polymere nahezu amorphe Struktur. Die lokale Struktur jedes Moleküls und Polymerteils wird durch seine nicht gleichförmige Umgebung beeinflusst. Wegen der Unordnung in den amorphen Photoleitern, die die Leitungsbänder der molekularen Kristalle in eine Verteilung der lokalisierten elektronischen Zustände aufspalten, kann der Transportmechanismus der Ladungsträger nicht vollständig durch die Standardbandmodelle der Photorefraktivität nach Kukhtarev *et al.* beschrieben werden und wird intermolekularem „Hüpfen“ der Ladungsträger zwischen benachbarten Molekülen oder Teilen zugeordnet [37]. Der Hüpf-Mechanismus kann als Folge von Redoxreaktionen zwischen Ladungstransportmaterialien (CTA) gesehen werden, in deren Verlauf Elektronen sich zwischen den einzelnen Transportzentren in Richtung der von einem externen Feld erzeugten Kraft bewegen.

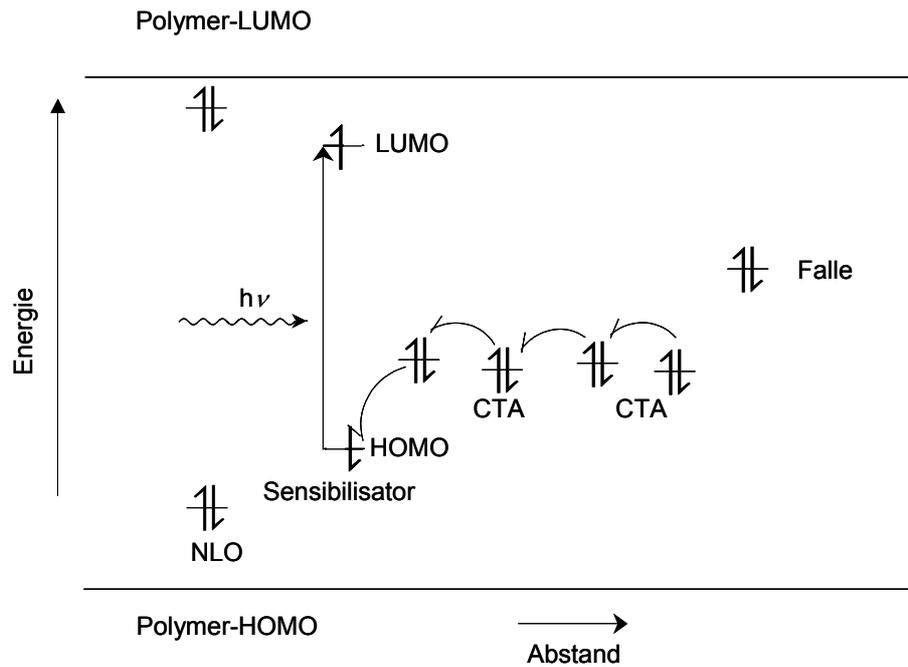


Abb. 2.7 Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms der Komponenten und Mechanismus von Ladungserzeugung und -transport. (CTA = Ladungstransportmoleküle). Der Sensibilisator besitzt die energetisch niedrigste Anregungsenergie als die NLO-Chromophore, die Ladungstransportmoleküle und der Polymergerüst.

Um diesen Hüpf-Mechanismus zu erklären, sind verschiedene Modelle vorgeschlagen worden [38, 39], jedoch wurden Diskrepanzen zu diesen Modellen experimentell gefunden. In den neuesten Modellen wird eine Gaußverteilung der Dichte der Zustände (engl.: density of states, DOS) angenommen. Die Ladungsträger werden innerhalb der Verteilung zufällig erzeugt und relaxieren während ihrer Hüpfbewegung zu den energetisch niedrigsten Zuständen.

Der zentrale Parameter zur Beschreibung des Ladungstransports ist die Photoleitfähigkeit, σ_{ph} [40]:

$$\sigma_{\text{ph}} = n_{\text{p}} e \mu = (\phi \alpha I \tau_{\text{eff}} / h \nu) e \mu, \quad (2.28)$$

mit der Dichte der beweglichen Ladungsträger n_{p} , der Lichtintensität I , der Ladungsträgerbeweglichkeit μ , der Quantenausbeute der Ladungserzeugung ϕ , dem Absorptionskoeffizienten α und der effektiven Lebensdauer τ_{eff} . Die Gl. (2.28) zeigt an, dass die Photoleitfähigkeit σ_{ph} eine lineare Funktion der Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist. In anorganischen photo-refraktiven Kristallen ist die Beweglichkeit der Ladungsträger unabhängig vom externen Feld

E , während in photorefraktiven Polymeren die Beweglichkeit vom externen Feld und der Temperatur abhängt, wobei die Mobilität in vielen Fällen mit $\log E^{1/2}$ ansteigt [41, 42]:

$$\mu(E) \sim \exp\left[-(E_A(E) - \beta_T E^{1/2})/k_B T\right]. \quad (2.29)$$

Hierbei sind E_A die Aktivierungsenergie und β_T eine Proportionalitätskonstante.

Bessere Leitfähigkeit bedeutet eine längere Lebensdauer der Ladungsträger und in der Regel einen besseren Ladungstransport. Daher ist bei Ladungstransportpolymeren mit größerem μ eine bessere Effizienz zu erwarten. Als Ladungstransportmoleküle werden meist Polymere eingesetzt, wobei Polyvinylcarbazol (PVK) am häufigsten verwendet wird.

2.4 Kurze Übersicht über die Theorie der nichtlinearen Optik

Unter dem photorefraktiven Effekt versteht man die Änderung des Brechungsindex eines Materials durch das hindurchtretende Licht. Diese Änderung der Materialeigenschaften basiert auf der Wechselwirkung der nichtlinearen optischen Suszeptibilitäten des Materials mit den statischen und optischen Anteilen des elektrischen Feldes. In diesem Kapitel werden einige der wichtigsten Eigenschaften der elektromagnetischen Welle und ihre Ausbreitung in elektrooptischen Medien dargestellt.

2.4.1 Suszeptibilitäten

In einem homogenen Medium wird als lokale Antwort auf ein einwirkendes elektrisches Feld $\mathbf{E}(t)$ eine makroskopische Polarisation $\mathbf{P}(t)$ erzeugt. $\mathbf{P}(t)$ kann als Summe verschiedener Ordnungen aufgefasst werden [43, 44]:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots, \quad (2.30)$$

mit den Polarisationstermen n -ter Ordnung

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int d\tau_1 \dots d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1 \dots \tau_n) | \mathbf{E}(t - \tau_1) \dots \mathbf{E}(t - \tau_n). \quad (2.31)$$

Der vertikale Strich symbolisiert eine n -fache Tensorkontraktion. $R_{\mu\alpha_1\dots\alpha_n}^{(n)}(\tau_1\dots\tau_n)$ sind die zeitliche Antwortfunktionen n -ter Ordnung. Diese verschwinden für negative Zeiten τ_k (Kausalitätsbedingung), sind reell, da \mathbf{P} und \mathbf{E} reell sind (Realitätsbedingung) und können durch die Forderung nach Invarianz bezüglich der $n!$ Permutationen der n -Zeit-Index-Paare $(\alpha_1, \tau_1), (\alpha_2, \tau_2), (\alpha_n, \tau_n)$ (intrinsische Permutationssymmetrie) eindeutig gewählt werden. Ersetzung der Felder $\mathbf{E}(t)$ in Gl. (2.31) durch ihre Fouriertransformierten $\mathbf{E}(\omega)$:

$$\mathbf{E}(t) = \int d\omega \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t), \quad (2.32)$$

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt \mathbf{E}(\tau) \exp(-i\omega\tau), \quad (2.33)$$

führt zur Darstellung der Polarisierungen n -ter Ordnung:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int d\omega_1 \dots d\omega_n \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\Omega t), \quad (2.34)$$

durch die Suszeptibilitätstensoren n -ter Ordnung:

$$\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \int d\tau_1 \dots d\tau_n R^{(n)}(\tau_1 \dots \tau_n) \exp(i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j), \quad (2.35)$$

mit der Summenfrequenz:

$$\Omega = \sum_{j=1}^n \omega_j. \quad (2.36)$$

Aufgrund der Realitätsbedingung und der intrinsischen Permutationssymmetrie für die Funktion $\mathbf{R}^{(n)}$ folgt aus Gl. (2.35), dass die komplexe Konjugation der Suszeptibilität äquivalent zum Vorzeichenwechsel aller Frequenzargumente ist

$$[\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)]^* = [\chi^{(n)}(\Omega; -\omega_1 \dots -\omega_n)] \quad (2.37)$$

und dass die Suszeptibilitätstensoren symmetrisch bezüglich der Permutation aller Index-Frequenz-Paare $(\alpha_1, \omega_1) \dots (\alpha_n, \omega_n)$ sind [45]

$$\chi_{\mu\alpha_1\dots\alpha_i\dots\alpha_k\dots\alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_i \dots \omega_k \dots \omega_n) = \chi_{\mu\alpha_1\dots\alpha_k\dots\alpha_i\dots\alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_k \dots \omega_i \dots \omega_n). \quad (2.38)$$

Für die Betrachtung der Wechselwirkung eines Mediums mit einer Superposition monochromatischer Felder der Amplitude \mathbf{E}^Ω sei:

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} [\mathbf{E}^\Omega \exp(-i\Omega t) + (\mathbf{E}^\Omega)^* \exp(-i\Omega t)]. \quad (2.39)$$

In diesem Fall ist auch die Polarisation als Überlagerung monochromatischer Anteile gegeben [43]:

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} [\mathbf{P}^\Omega \exp(-i\Omega t) + (\mathbf{P}^\Omega)^* \exp(-i\Omega t)], \quad (2.40)$$

mit

$$\mathbf{P}^\Omega = \mathbf{P}^{(0)\Omega} + \mathbf{P}^{(1)\Omega} + \mathbf{P}^{(2)\Omega} + \mathbf{P}^{(3)\Omega} + \dots \quad (2.41)$$

Diese Zerlegung ist nicht eindeutig, da in einer Ordnung verschiedene Frequenzkombinationen zur selben Summenfrequenz beitragen können. Daher ist zur eindeutigen Zerlegung die Separierung in Beiträge verschiedener Frequenzkombinationen notwendig.

$$\mathbf{P}^{(n)\Omega} = \sum_{\omega} \mathbf{P}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n), \quad (2.42)$$

mit

$$P_{\mu}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots E_{\alpha_n}^{\omega_n}. \quad (2.43)$$

Die Größe K ist ein numerischer Faktor und berücksichtigt unter anderem die Entartung. Für ein Medium, das mit einer Superposition monochromatischer Felder wechselwirkt, kann nach Gl. (2.43) der Suszeptibilitätstensor n -ter Ordnung definiert werden durch:

$$\chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \frac{1}{\varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)} \frac{\partial^n P_{\mu}^{(n)\Omega}}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}}. \quad (2.44)$$

Für die Superposition eines statischen Feldes \mathbf{E}^0 und eines optischen Feldes mit Frequenz ω und Amplitude \mathbf{E}^ω gilt:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^0 + \frac{1}{2} [\mathbf{E}^\omega e^{-i\omega t} + (\mathbf{E}^\omega)^* e^{i\omega t}]. \quad (2.45)$$

Damit erhält man für die Polarisationsterme folgende Ausdrücke:

$$P_{\mu}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(0;0) E_{\alpha}^0 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\alpha}^{\omega} e^{-i\omega t} + \text{c.c.}], \quad (2.46)$$

$$P_{\mu}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0;0,0) E_{\alpha}^0 E_{\beta}^0 + \frac{1}{4} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0; -\omega, \omega) (E_{\alpha}^{\omega})^* E_{\beta}^0 + \text{c.c.}] \\ + \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] + \frac{1}{4} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} e^{-i2\omega t} + \text{c.c.}], \quad (2.47)$$

$$P_{\mu}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0;0,0,0) E_{\alpha}^0 E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \frac{3}{4} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0; -\omega, \omega, 0) (E_{\alpha}^{\omega})^* E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 + \text{c.c.}] \\ + \frac{3}{2} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] \\ + \frac{3}{8} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) (E_{\alpha}^{\omega})^* E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] \\ + \frac{3}{4} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 e^{-i2\omega t} + \text{c.c.}] \\ + \frac{1}{8} \varepsilon_0 [\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} e^{-i3\omega t} + \text{c.c.}]. \quad (2.48)$$

Für reelle Suszeptibilitäten und Feldamplituden lassen sich die Gln. (2.46) – (2.48) wie folgt vereinfacht werden:

$$P_{\mu}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(0;0) E_{\alpha}^0 + \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\alpha}^{\omega} \cos(\omega t), \quad (2.49)$$

$$P_{\mu}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0;0,0) E_{\alpha}^0 E_{\beta}^0 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0; -\omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 \\ + 2\varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} \cos(2\omega t), \quad (2.50)$$

$$P_{\mu}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0;0,0,0) E_{\alpha}^0 E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0; -\omega, \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 \\ + 3\varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 \cos(\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} \cos(\omega t) \\ + \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 \cos(2\omega t) + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} \cos(3\omega t). \quad (2.51)$$

Die griechischen Indices α , β , und γ kennzeichnen hierbei die verschiedenen kartesischen Komponenten. Die Basis zur Bestimmung linearen und nichtlinearen optischen Verhaltens bilden die Suszeptibilitäten.

Die Basis zur Bestimmung linearen und nichtlinearen optischen Verhaltens bilden die Suszeptibilitäten. Die für diese Arbeit relevanten Suszeptibilitäten sind nachfolgend aufgelistet:

$\text{Im}\{\chi^{(1)}(-\omega, \omega)\}$ für die optischen Absorptionsmessungen,

$\text{Im}\{\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)\}$ für die elektrooptischen Absorptionsmessungen,

$\text{Re}\{\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)\}$ für die Kerr- und ellipsometrischen Messungen,

Die linearen $\chi^{(1)}$ -Terme entsprechen den linearen optischen Eigenschaften des Mediums. Diese schließen den Brechungsindex und die optische Absorption ein. In einem linearen Medium beeinflussen sich Lichtwellen gegenseitig nicht. Die $\chi^{(2)}$ -Terme beschreiben nichtlineare Phänomene wie Frequenzverdopplung, optische Gleichrichtung und Pockels-Effekt. Diese Effekte treten nur in den Materialien auf, die kein Inversionszentrum besitzen. Die $\chi^{(3)}$ -Effekte treten unabhängig davon auf, ob ein Material ein Inversionszentrum besitzt oder nicht. Die Frequenzverdreifung, die Vierwellenmischung und der Kerr-Effekt sind Beispiele für $\chi^{(3)}$ -Prozesse.

Die Suszeptibilitäten n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$ sind Tensoren der Stufe $n + 1$ und besitzen 3^{n+1} Komponenten. Somit ist $\chi^{(1)}$, ein Tensor zweiter Stufe mit 9 Komponenten, $\chi^{(2)}$ ein Tensor dritter Stufe mit 27 Komponenten und $\chi^{(3)}$ ein Tensor vierter Stufe mit 81 Komponenten. Die Zahl der von Null verschiedenen Tensorkomponenten wird stark reduziert, wenn das in Betracht gezogene Medium einer Punktgruppe höherer Symmetrie zugeordnet werden kann. In isotropen Medien sind aufgrund des Inversionszentrums alle Tensoren der ungeraden Stufen gleich Null. Der Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\chi^{(1)}$ besitzt 3 von Null verschiedene Komponenten. Davon ist die Zahl der unabhängigen Komponenten 1.

2.4.2 Molekulare Polarisierbarkeiten

Ein zeitlich veränderliches Feld $\mathbf{E}(t)$ induziert in einem Molekül den zeitlich veränderlichen Dipol $\mathbf{p}(t)$. Er setzt sich aus Beiträgen verschiedener Ordnung zusammen [43]:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}^{(0)} + \mathbf{p}^{(1)} + \mathbf{p}^{(2)} + \mathbf{p}^{(3)} + \dots \quad (2.52)$$

Dieses Antwortverhalten des Moleküls gegenüber dem elektrischen Feld $\mathbf{E}(t)$ kann durch molekulare Polarisierbarkeiten n -ter Ordnung $\gamma^{(n)}$ beschrieben werden. Analog zur Polarisierung n -ter Ordnung werden die molekularen Polarisierbarkeiten als Fourier-Transformierte molekularer Antwortfunktion definiert durch:

$$\mathbf{p}^{(n)}(t) = (1/n!) \int d\omega_1 \dots d\omega_n \gamma^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\Omega t). \quad (2.53)$$

Analog wie bei den Polarisierbarkeiten werden für die Superposition eines statischen Feldes \mathbf{E}^0 und eines optischen Feldes der Frequenz ω und der Amplitude \mathbf{E}^ω folgende Ausdrücke für die induzierten Momente erhalten:

$$\mathbf{p}_r^{(1)}(t) = \alpha_{rs}(0;0) E_s^0 + \frac{1}{2} [\alpha_{rs}(-\omega; \omega) E_s^\omega e^{-i\omega t} + \text{c.c.}], \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_r^{(2)}(t) = & \frac{1}{2} \beta_{rst}(0;0,0) E_s^0 E_t^0 + \frac{1}{8} [\beta_{rst}(0;-\omega, \omega) (E_s^\omega)^* E_t^\omega + \text{c.c.}] \\ & + \frac{1}{2} [\beta_{rst}(-\omega; \omega, 0) E_s^\omega E_t^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] + \frac{1}{8} [\beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega e^{-i2\omega t} + \text{c.c.}], \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_r^{(3)}(t) = & \frac{1}{6} \gamma_{rstu}(0;0,0,0) E_s^0 E_t^0 E_u^0 + \frac{1}{8} [\gamma_{rstu}(0;-\omega, \omega, 0) (E_s^\omega)^* E_t^\omega E_u^0 + \text{c.c.}] \\ & + \frac{1}{4} [\gamma_{rstu}(-\omega; \omega, 0, 0) E_s^\omega E_t^0 E_u^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] + \frac{1}{16} [\gamma_{rstu}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) (E_s^\omega)^* E_t^\omega E_u^\omega e^{-i\omega t} + \text{c.c.}] \\ & + \frac{1}{8} [\gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_s^\omega E_t^\omega E_u^0 e^{-i2\omega t} + \text{c.c.}] + \frac{1}{48} [\gamma_{rstu}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega E_u^\omega e^{-i3\omega t} + \text{c.c.}]. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Die durch Gln. (2.54) bis (2.56) gegebenen Definitionen sind konsistent mit der üblichen Taylor-Reihenentwicklung des durch ein statisches Feld im Molekül induzierten Dipols [46]:

$$\mathbf{p}(t) = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}^0 + \frac{1}{2!} \boldsymbol{\beta} : \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 + \frac{1}{3!} \boldsymbol{\gamma} : \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 + \dots \quad (2.57)$$

2.4.3 Lokale Felder

In kondensierten Medien unterscheidet sich das lokal am Ort eines Moleküls wirkende elektrische Feld \mathbf{E}^L von dem mittleren äußeren Maxwell-Feld \mathbf{E} . Zur Beschreibung des am Molekülort herrschenden Feldes existieren verschiedene Modelle. Für praktische Anwendungen geeignet sind die Modelle von Lorentz und Onsager.

Im Onsager-Modell wird das Molekül als polarisierbarer Punktdipol im Inneren eines Hohlraums betrachtet und die Lösungsumgebung als isotropes, homogenes, dielektrisches Kontinuum approximiert. Das lokale elektrische Feld $\mathbf{E}^{\text{L}\Omega}$ bei den Frequenzen $\Omega = 0, \omega$ und 2ω am Ort des gelösten Moleküls wird beschrieben durch [47]:

$$\mathbf{E}^{\text{L}\Omega} = \mathbf{E}^{\text{H}\Omega} + \mathbf{E}^{\text{R}\Omega}. \quad (2.58)$$

Das Hohlraumfeld $\mathbf{E}^{\text{H}\Omega}$ der Frequenz Ω wird durch das äußere elektrische Feld \mathbf{E}^Ω im Medium erzeugt:

$$\mathbf{E}^{\text{H}\Omega} = \mathbf{f}^{\text{H}\Omega} \cdot \mathbf{E}^\Omega. \quad (2.59)$$

Der gesamte Dipol \mathbf{p}^Ω des Moleküls in Lösung induziert in der Lösungsumgebung eine Polarisation, welche auf das gelöste Molekül rückwirkt. Dieser Effekt wird durch das Reaktionsfeld $\mathbf{E}^{\text{R}\Omega}$ beschrieben:

$$\mathbf{E}^{\text{R}\Omega} = \mathbf{f}^{\text{R}\Omega} \cdot \mathbf{p}^\Omega. \quad (2.60)$$

Für einen ellipsoidförmigen Hohlraum mit den Halbachsen a_r , $r = x, y, z$ sind der Hohlraum- und der Reaktionsfeldtensor $\mathbf{f}^{\text{H}\Omega}$ und $\mathbf{f}^{\text{R}\Omega}$ gegeben durch:

$$f_r^{\text{H}\Omega} = f_r^{\text{H}}(-\Omega; \Omega) = \frac{\varepsilon^\Omega}{\varepsilon^\Omega - \kappa_r(\varepsilon^\Omega - 1)}, \quad (2.61)$$

$$f_r^{\text{R}\Omega} = f_r^{\text{R}}(-\Omega; \Omega) = \frac{3\kappa_r(1 - \kappa_r)(\varepsilon^\Omega - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a_x a_y a_z (\varepsilon^\Omega - \kappa_r(\varepsilon^\Omega - 1))}, \quad (2.62)$$

mit ε^Ω der frequenzabhängigen relativen Permittivität des Lösungsmittels und den Depolarisationsfaktoren κ_r ,

$$\kappa_r = \frac{1}{2} a_x a_y a_z \int_0^\infty ds \left[(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2) \right]^{-1/2} (s + a_y^2)^{-1}. \quad (2.63)$$

Die Depolarisationsfaktoren genügen der Bedingung $\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z = 1$. Für einen sphärischen Hohlraum mit $a_x + a_y + a_z = a$ lassen sich die Feldfaktoren vereinfacht darstellen:

$$f^{\text{H}\Omega} = f_x^{\text{H}\Omega} = f_y^{\text{H}\Omega} = f_z^{\text{H}\Omega} = \frac{3\varepsilon^\Omega}{2\varepsilon^\Omega + 1}, \quad (2.64)$$

$$f^{R\Omega} = f_x^{R\Omega} = f_y^{R\Omega} = f_z^{R\Omega} = \frac{2(\varepsilon^\Omega - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^\Omega + 1)}, \quad (2.65)$$

$$\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \frac{1}{3}. \quad (2.66)$$

Es wird folgende abkürzende Schreibweise verwendet:

$$F_r^{R\Omega} = F_r^R(-\Omega; \Omega) = \frac{1}{1 - f_r^{R\Omega} \alpha_{rr}(-\Omega; \Omega)}. \quad (2.67)$$

Die Größen α_{rr} sind die Diagonalkomponenten des Polarisierbarkeitstensors erster Ordnung. Besitzt das Molekül hinreichende Symmetrie, so dass die molekularen Achsen mit den Halbachsen des Ellipsoidhohlraums zusammenfallen, können die Tensoren $f^{H\Omega}$, $f^{R\Omega}$ und der Polarisierbarkeitstensor α im gleichen Hauptachsensystem diagonal gewählt werden, woraus auch die Diagonalität von $F^{R\Omega}$ folgt.

Für ein unpolares Lösungsmittel kann $F^{R\Omega}$ unter Verwendung der Clausius-Mosotti-Gleichung wie folgt angegeben werden [43, 48]:

$$F^{R\omega} = \frac{(2\varepsilon^\Omega + 1)(\varepsilon^\Omega + 2)}{9\varepsilon^\Omega}. \quad (2.68)$$

Das Produkt der beiden Faktoren $f^{H\Omega}$ und $F^{R\Omega}$ liefert den üblichen Lorenzfaktor L^Ω :

$$f^{H\Omega} F^{R\Omega} = \frac{\varepsilon^\Omega + 2}{3} = L^\Omega. \quad (2.69)$$

Für den statischen Feldfaktor ($\Omega = 0$) im Lorenz-Modell kann Gl. (2.69) nur im Falle unpolare Lösungsmittel Anwendung finden. Für polare Lösungsmittel ergibt sich der modifizierte Faktor

$$L^0 = \frac{\varepsilon^0(\varepsilon^\infty + 2)}{2\varepsilon^0 + \varepsilon^\infty}, \quad (2.70)$$

wobei ε^∞ die auf unendliche Wellenlänge (statische Frequenz) extrapolierte relative optische Permittivität bedeutet. Für die Superposition eines statischen und eines optischen Feldes der Frequenz ω lassen sich für die Fourierkomponenten $E^{L\Omega}$ des lokalen elektrischen Feldes im molekülfesten Koordinatensystem für die Frequenzen 0, ω die folgenden Beziehungen herleiten [49]:

$$E_r^{L0} = f_r^{H0} F_r^{R0} E_r^0 + f_r^{H0} F_r^{R0} \mu_r, \quad (2.71)$$

$$E_r^{L\omega} = f_r^{H\omega} F_r^{R\omega} E_r^\omega. \quad (2.72)$$

Dabei wurden die Fourierkomponenten des molekularen Dipols p^Ω nur in erster Ordnung verwendet. Die Gln. (2.71) und (2.72) bilden die Grundlage für die quantitative Bestimmung der molekularen Polarisierbarkeiten aus den experimentellen Daten.

2.5 Wellenmischung in photorefraktiven Medien

Durch Überlagerung von zwei kohärenten Lichtstrahlen im photorefraktiven Medium wird ein photorefraktives Gitter erzeugt. Bei Abwesenheit einer durch Absorption verursachten Anisotropie erfüllen die zwei Schreibstrahlen 1 und 2 die Bragg-Bedingung automatisch. Dadurch werden der Strahl 1 zum Strahl 2 und Strahl 2 zum Strahl 1 hin gebeugt. Dies führt zu den sogenannten Zweistrahlkopplungs- und Selbstbeugungs-Prozessen. Die beiden Prozesse beruhen auf einem asymmetrischen Energieaustausch zwischen den beiden Strahlen. Dabei wird ein Strahl verstärkt und gleichzeitig der andere Strahl abgeschwächt. Abb. 2.8 zeigt das Modell eines holographischen Gitters, welches für die Analyse verwendet wird. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltungsgesetz muss für den Gittervektor \mathbf{K} die Bedingung $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2$ erfüllt sein.

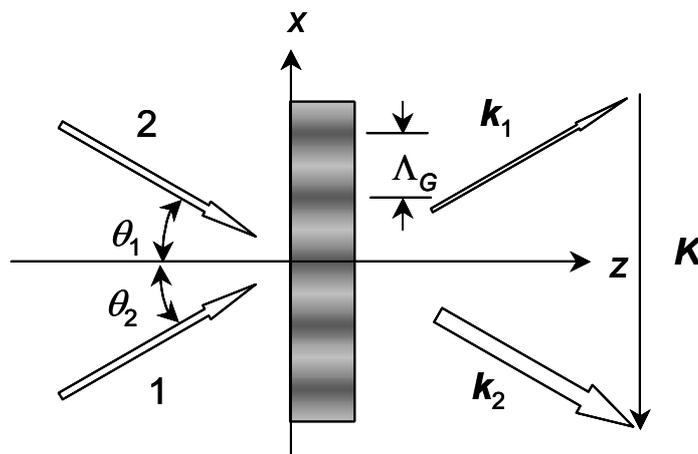


Abb. 2.8 Diagramm des Schreibprozesses eines Hologramms mit zwei interferierenden Lichtstrahlen. k_1 und k_2 sind die Wellenvektoren des Lichtstrahls 1 und 2.

2.5.1 Zweistrahlkopplung in photorefraktiven Medien

Betrachtet wird die Wechselwirkung zweier ebener, monochromatischer Wellen entlang der z -Achse $E_1(z, t)$ und $E_2(z, t)$ mit der gleichen Kreisfrequenz ω in einem photorefraktiven Medium. Die elektrischen Feldstärken der beiden Lichtwellen sind gegeben durch [31]:

$$E_j(z, t) = E_j(z) \exp[i(\omega t - k_j z)]; \quad j = 1, 2. \quad (2.73)$$

Hierbei sind $E_j(z)$ komplexe Größen und enthalten somit Informationen über die Amplitude und die Phase der Wellen. Wenn die Veränderungen von $E_j(z)$ (Amplitude und Phase) mit dem Abstand (in z -Richtung) hinreichend langsam sind, kann

$$\left| \frac{d^2}{dz^2} E_j(z) \right| \ll \left| k_{j,z} \frac{d}{dz} E_j(z) \right| \quad (2.74)$$

angenommen werden. $k_{j,z}$ in Gl.(2.74) repräsentiert die z -Komponente des Gittervektors. Unter Annahme einer langsam variierenden Amplitude (Gl. (2.74)) können die gekoppelten Differentialgleichungen wie folgt angegeben werden [32]:

$$\frac{d}{dz} E_1 = -\frac{1}{2} \gamma |E_2|^2 E_1 - \frac{\alpha}{2} E_1, \quad (2.75)$$

$$\frac{d}{dz} E_2 = \frac{1}{2I_0} \gamma^* |E_1|^2 E_2 - \frac{\alpha}{2} E_2, \quad (2.76)$$

mit dem Absorptionskoeffizient α , der Gesamtintensität I_0 :

$$I_0 = I_1 + I_2 = |E_1|^2 + |E_2|^2, \quad (2.77)$$

und der komplexen Kopplungskonstante γ .

$$\gamma = i \frac{2\pi \Delta n}{\lambda \cos \theta_B} e^{-i\varphi}, \quad (2.78)$$

Dabei bedeuten φ die photorefraktive Phasenverschiebung und θ_B der Bragg-Winkel. Die komplexe Kopplungskonstante γ kann in einem Realteil Γ und Imaginärteil \mathcal{G} zerlegt werden:

$$\gamma = \Gamma + 2i\mathcal{G}, \quad (2.79)$$

mit

$$\Gamma = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda_L \cos\theta_B} \sin\varphi, \quad (2.80)$$

$$\mathcal{G} = \frac{\pi\Delta n}{\lambda_L \cos\theta_B} \cos\varphi. \quad (2.81)$$

Γ wird in der Regel als der Verstärkungskoeffizient bezeichnet. Nun können Gln. (2.75) und (2.76) in die Form

$$\frac{d}{dz} I_1 = -\Gamma \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} - \alpha I_1 \quad (2.82)$$

$$\frac{d}{dz} I_2 = \Gamma \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} - \alpha I_2 \quad (2.83)$$

und

$$\frac{d}{dz} \psi_1 = \mathcal{G} \frac{I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.84)$$

$$\frac{d}{dz} \psi_2 = \mathcal{G} \frac{I_1}{I_1 + I_2} \quad (2.85)$$

überführt werden. Dabei sind ψ_1 und ψ_2 die Phasen der komplexen Amplituden E_1 und E_2 . Die Zusammenhänge zwischen $E_{1,2}$, $I_{1,2}$, und $\psi_{1,2}$ sind gegeben durch:

$$E_1 = \sqrt{I_1} \exp(-i\psi_1), \quad (2.86)$$

$$E_2 = \sqrt{I_2} \exp(-i\psi_2). \quad (2.87)$$

Wenn die Strahlkopplung größer als der Absorptionsverlust ist, nimmt die Intensität des einen Strahls in Abhängigkeit des Vorzeichens von Γ zu, während die des anderen abnimmt. Die Richtung des Energieaustauschs wird durch das Vorzeichen von Γ bestimmt. Als Funktion der optischen Weglänge erhält man für die Intensitäten die folgenden Ausdrücke:

$$I_1(z) = I_1(0) \frac{1+m^{-1}}{1+m^{-1}e^{-\Gamma z}} e^{-\alpha z}, \quad (2.88)$$

$$I_2(z) = I_2(0) \frac{1+m^{-1}}{1+m^{-1}e^{-\Gamma z}} e^{-(\Gamma-\alpha)z}. \quad (2.89)$$

Hierbei ist $m = I_1(0)/I_2(0)$ das Verhältnis der Eingangsintensitäten. Unter Vernachlässigung des Absorptionsverlustes wird aus Gln. (2.88) und (2.89) für Γ [32]

$$\Gamma = \frac{1}{d} \left\{ \ln \left[\frac{I_2(z=d)}{I_2(z=0)} \right] - \ln \left[\frac{I_1(z=d)}{I_1(z=0)} \right] \right\} \quad (2.90)$$

erhalten. Experimentell hat es sich als sinnvoller erweisen, die Intensitäten der Strahlen, nachdem sie durch die Probe getreten sind, zu messen und einen Quotienten der Intensitäten mit und ohne angelegtem Feld zu bilden. Daher kann Γ als [50]

$$\Gamma = \frac{1}{d} \left\{ \ln \left[\frac{I_2(E_b \neq 0)}{I_2(E_b = 0)} \right] - \ln \left[\frac{I_1(E_b \neq 0)}{I_1(E_b = 0)} \right] \right\} \quad (2.91)$$

definiert werden.

2.5.2 Vierwellenmischung in photorefraktiven Medien

In Vierwellenmischungsexperimenten wird die Beugung des Lesestrahls 3 an dem durch die Schreibstrahlen 1 und 2 erzeugten Gitter gemessen. Der Lesestrahls wird annähernd im Bragg-Winkel und senkrecht zu den Schreibstrahlen polarisiert auf das Gitter gestrahlt. Dabei wird angenommen, dass keine Energiekopplung zwischen dem Lesestrahls 3 und den Schreibstrahlen 1 und 2 stattfindet.

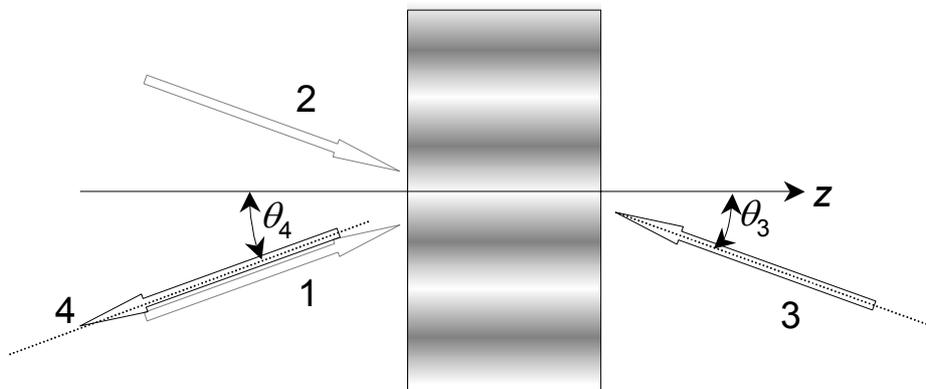


Abb. 2.9 Diagramm des Leseprozesses eines Hologramms.

Die skalare Wellengleichung zur Beschreibung der Energiekopplung zwischen diesen Wellen ist gegeben durch [32]:

$$\frac{dE_3}{dz} = -i\kappa_{34}E_3 \exp(-i\Delta\alpha z), \quad (2.92)$$

$$\frac{dE_4}{dz} = -i\kappa_{43}E_3 \exp(-i\Delta\alpha z), \quad (2.93)$$

mit den Kopplungskonstanten κ_{34} und κ_{43} :

$$\kappa_{34} = \frac{\pi\Delta n}{\lambda_L \cos\theta_3}, \quad (2.94)$$

$$\kappa_{43} = \frac{\pi\Delta n}{\lambda_L \cos\theta_4}, \quad (2.95)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_3 - \alpha_4 = \frac{2\pi}{\lambda_L} n(\sin\theta_4 - \sin\theta_3). \quad (2.96)$$

In Gl. (2.96) stellt $\Delta\alpha$ eine Phasenfehlanpassung dar. Kopplung und Energieaustausch zwischen den Lichtstrahlen hängen von der Phasenfehlanpassung ab. Es wird hier der Fall der perfekten Phasenanpassung betrachtet $\Delta\alpha = 0$. In diesem Fall gilt:

$$\theta_3 = -\theta_4 = \theta_B = \pm \sin^{-1}\left(\frac{\lambda_L}{2n\Lambda}\right). \quad (2.97)$$

Ist der Einfallswinkel gleich dem Bragg-Winkel θ_B , so lassen sich die Gln. (2.92) und (2.93) wie folgt vereinfachen [32, 51]:

$$\frac{dE_3}{dz} = -i\kappa E_4, \quad (2.98)$$

$$\frac{dE_4}{dz} = -i\kappa E_3, \quad (2.99)$$

mit

$$\kappa = \frac{\pi\Delta n}{\lambda_L \cos\theta_B}. \quad (2.100)$$

Die Lösungen lauten [51]:

$$E_3(z) = E_3(0) \cos \kappa z - iE_4(0) \sin \kappa z, \quad (2.101)$$

$$E_4(z) = E_4(0) \cos \kappa z - iE_3(0) \sin \kappa z. \quad (2.102)$$

Dabei sind $E_3(0)$ und $E_4(0)$ die Amplituden bei $z = 0$. Im speziellen Fall einer einzelnen Welle, d. h. $E_4(0) = 0$, können die Gln. (2.101) und (2.102) umgeformt werden:

$$E_3(z) = E_3(0) \cos \kappa z, \quad (2.103)$$

$$E_4(z) = -iE_3(0) \sin \kappa z, \quad (2.104)$$

mit

$$|E_3(z)|^2 + |E_4(z)|^2 = |E_3(0)|^2. \quad (2.105)$$

Wenn die Wechselwirkungsabstände zwischen den zwei Lichtstrahlen d so sind, dass κd gleich $\pi/2$ ist, dann wird die gesamte Energie des einfallenden Lichtstrahls in den gebeugten Lichtstrahl übertragen. Das Verhältnis der Energie des einfallenden Strahls zum gebeugten Lichtstrahl im Abstand d ist gegeben durch [52]:

$$\eta = \frac{|E_4(d)|^2}{|E_3(0)|^2} = \sin^2 \kappa d = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n}{\lambda_L \cos \theta_B} d \right), \quad (2.106)$$

wobei η die Beugungseffizienz ist. Diese Gleichung gilt für s - und p -polarisiertes Auslesen.

Im Gegensatz zu anorganischen Kristallen, in denen sich die nichtlineare Antwort durch Pockels-Suszeptibilität beschreiben lässt, zeigen organische PR-Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur eine quadratische vom Feld abhängige, elektrooptische Antwort. Folglich muss Gl. (2.2) durch [44]:

$$\Delta n = n_2 |E|^2, \quad (2.107)$$

ersetzt werden. Der nichtlineare Brechungsindex n_2 ist definiert durch [4]:

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{2n}. \quad (2.108)$$

Hierbei bedeutet $\chi^{(3)}$ die Kerr-Suszeptibilität.

2.5.3 Anisotropie der Wellenmischungen

In PR-Experimenten besteht das gesamte elektrische Feld \mathbf{E} aus einer Überlagerung eines langsam variierenden Feldes \mathbf{E}^0 und eines optischen Feldes \mathbf{E}^ω der Frequenz ω . Die Zeitabhängigkeit des gesamten elektrischen Feldes \mathbf{E} ist gegeben durch:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^0 + \frac{1}{2}[\mathbf{E}^\omega e^{-i\omega t} + (\mathbf{E}^\omega)^* e^{i\omega t}], \quad (2.109)$$

Das langsam variierende Feld \mathbf{E}^0 setzt sich aus dem angelegten statischen Feld \mathbf{E}_b und dem Raumladungsfeld \mathbf{E}_{sc} zusammen:

$$\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}_b + \mathbf{E}_{sc} \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.110)$$

wobei \mathbf{K} den Gittervektor bedeutet. Die Fourier-Komponente der Polarisation bei Frequenz ω , welche durch das Feld $\mathbf{E}(t)$ induziert wird, ist gegeben durch [13]:

$$P_\mu^{(\omega)} = [\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) + \Delta\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega)]E_\alpha^\omega, \quad (2.111)$$

wobei

$$\Delta\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) = 2\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E_\beta^0 + 3\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)E_\beta^0 E_\gamma^0 + \dots \quad (2.112)$$

die durch das langsam variierende Feld \mathbf{E}^0 induzierte Änderung der Suszeptibilität erster Ordnung ist. Dabei bezeichnen die griechischen Indizes die kartesischen Tensorkomponenten im raumfesten Koordinatensystem. Die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ verursacht den Pockels-Effekt in nichtpunktsymmetrischen Materialien. In isotropen, punktsymmetrischen Materialien verschwindet $\chi^{(2)}$ und die nichtlineare Antwort des Mediums wird ausschließlich durch die Kerr-Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ bestimmt. Die Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ hat im isotropen Medium 21 nicht verschwindende Tensorkomponenten. Davon sind nur drei Komponenten von einander unabhängig. Die allgemeine Symmetriebeziehung zwischen diesen Komponenten kann unter Verwendung des Kronecker-Symbols δ in kompakter Form beschrieben werden [43]:

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \chi_{ZZXX}^{(3)}\delta_{\mu\alpha}\delta_{\beta\gamma} + \chi_{ZXZX}^{(3)}\delta_{\mu\beta}\delta_{\alpha\gamma} + \chi_{ZXXZ}^{(3)}\delta_{\mu\gamma}\delta_{\alpha\beta}. \quad (2.113)$$

Im Falle von $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ sind die Komponenten $\chi_{ZZXZ}^{(3)} = \chi_{ZZXZ}^{(3)}$ und es gilt:

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \chi_{ZZXX}^{(3)} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} (\chi_{ZZZZ}^{(3)} - \chi_{ZZXZ}^{(3)}) \times (\delta_{\mu\beta} \delta_{\alpha\gamma} + \delta_{\mu\gamma} \delta_{\alpha\beta}). \quad (2.114)$$

Unter Verwendung der Gln. (2.110), (2.112) und (2.114) ist es möglich, die Beugungseffizienz η in Vierwellenmischungsexperimenten für verschiedene Geometrie- und Polarisationsbedingungen zu berechnen. Die Geometrie des Vierwellenmischungsexperiments wird in Abb. 3.3 verdeutlicht. Die Beugungseffizienz η für die Bragg-Bedingung kann wie folgt angegeben werden:

$$\eta = [H(\mathbf{e}_3^* \cdot \Delta\chi^{(1)} \cdot \mathbf{e}_4)], \quad (2.115)$$

mit

$$H = \frac{\pi d}{2n\lambda_l \cos\theta_B}. \quad (2.116)$$

Hierbei sind \mathbf{e}_3 und \mathbf{e}_4 die Einheitsvektoren für den Lesestrah 3 und gebeugten Strahl 4. Für die angegebene Geometrie resultiert für einen s - und p -polarisierten Lesestrah:

$$\eta_s = \sin^2[H\Delta\chi_{YY}^{(1)}], \quad (2.117)$$

$$\eta_p = \sin^2[H \cos(\theta_1 - \theta_2)(\cos\theta_1 \cos\theta_2 \Delta\chi_{XX}^{(1)} + \sin(\theta_1 + \theta_2) \Delta\chi_{XZ}^{(1)} + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \Delta\chi_{ZZ}^{(1)})]. \quad (2.118)$$

Die relevanten Tensorkomponenten können mittels Gln. (2.110), (2.112) und (2.114) erhalten werden und enthalten die räumlichen Fourierkomponenten bei $0\mathbf{K}$, $1\mathbf{K}$ und $2\mathbf{K}$. Für die $1\mathbf{K}$ -Komponente gilt:

$$\Delta\chi_{XX}^{(1)} = \Delta\chi_{YY}^{(1)} = 6\chi_{ZZXX}^{(3)} E_b E_{sc} \cos\theta_G, \quad (2.119)$$

$$\Delta\chi_{XZ}^{(1)} = \Delta\chi_{ZX}^{(1)} = 3(\chi_{ZZZZ}^{(3)} - \chi_{ZZXX}^{(3)}) E_b E_{sc} \sin\theta_G, \quad (2.120)$$

$$\Delta\chi_{ZZ}^{(1)} = \chi_{ZZZZ}^{(3)} E_b E_{sc} \cos\theta_G. \quad (2.121)$$

Die vorangehenden Gleichungen können verwendet werden, um die Polarisationsanisotropie bei niedrigen Beugungseffizienzgrenzen zu berechnen [13]:

$$\frac{\eta_p}{\eta_s} = \cos^2(\theta_1 - \theta_2) \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \frac{\chi_{ZZZZ}^{(3)}}{\chi_{ZZXX}^{(3)}} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_{ZZZZ}^{(3)}}{\chi_{ZZXX}^{(3)}} - 1 \right) \tan \theta_G \sin(\theta_1 + \theta_2) \right]^2. \quad (2.122)$$

2.6 Mikroskopische Interpretation des PR-Kerr-Effekts

Bei organischen Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g nahe der Raumtemperatur bestimmt die Kerr-Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ die nichtlineare Antwort des Mediums gegenüber dem Raumladungsfeld \mathbf{E}_{sc} . In Materialien mit niedriger T_g können beide Felder \mathbf{E}_b und \mathbf{E}_{sc} zur Orientierung der PR-Chromophore beitragen. Die Modulation des Brechungsindex Δn resultiert aus der Wechselwirkung des Feldes \mathbf{E}^0 ($\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}_{sc} + \mathbf{E}_b$) mit der Kerr-Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ [13]:

$$\Delta n = \frac{3}{2n} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) : \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0. \quad (2.123)$$

Auf molekularer Ebene entspricht der makroskopischen Größe der Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ die molare Polarisierbarkeit $\zeta^{(n)}$. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Komponenten der beiden Tensoren ergibt sich unter der Annahme, dass sich die Größen additiv verhalten, wie folgt [13]:

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_J \zeta_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) c_J. \quad (2.124)$$

Die Summation erfolgt über alle Teilchenarten J , deren Konzentrationen durch c_J gegeben sind. ε_0 ist die Permittivität des Vakuums. Die Größen $\zeta_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ können wie folgt angegeben werden:

$$\zeta_{J\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{3} \lim_{|E| \rightarrow 0} \frac{\partial^3}{\partial E_\alpha^{(\omega)} \partial E_\beta^{(\omega)} \partial E_\gamma^{(\omega)}} \langle w_J P_{J\mu}^{(\omega)} \rangle, \quad (2.125)$$

mit

$$\begin{aligned}
p_{J\mu}^{(\omega)} &= \bar{\mu}_{J\mu} \delta^{\Omega 0} + \bar{\alpha}_{J\mu\alpha}(-\omega; \omega) E_\alpha^\omega + \bar{\beta}_{J\mu\alpha\beta}(-\omega; \omega, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^0 \\
&+ \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{J\mu\alpha\beta\gamma}(-\omega; \omega, 0, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^0 E_\gamma^0 + \dots,
\end{aligned} \tag{2.126}$$

wobei $\zeta_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ die partielle molare Polarisierbarkeit des Moleküls des Typs J , und N_A die Avogadro-Konstante bedeuten. $\langle \rangle$ bezeichnet den statistischen-mechanischen Mittelwert, welcher durch die Orientierungsverteilungsfunktion (Gl. (2.133)) berechnet wird. $\bar{\mu}_{J\mu}$, $\bar{\alpha}_J$, $\bar{\beta}_J$ und $\bar{\gamma}_J$ sind die effektiven Polarisierbarkeiten erster, zweiter und dritter Ordnung der Moleküle vom Typ J im Medium [13]:

$$\bar{\alpha}_J(-\omega; \omega) = L^\omega \alpha_J(-\omega; \omega), \tag{2.127}$$

$$\bar{\beta}_J(-\omega; \omega, 0) = L^\omega L^0 \beta_J(-\omega; \omega, 0), \tag{2.128}$$

$$\bar{\gamma}_J(-\omega; \omega, 0, 0) = L^\omega (L^0)^2 \gamma_J(-\omega; \omega, 0, 0). \tag{2.129}$$

Hierbei sind L^ω und L^0 die Lorentz-Feldfaktoren, die in Gln. (2.69) und (2.70) definiert sind. Die Energie des permanenten Dipols μ_J und der statischen Polarisierbarkeit erster Ordnung $\alpha_J(0;0)$ hängen im statischen externen Feld von der Orientierung ab:

$$\Delta W_J(\mathbf{E}^0) = -\bar{\bar{\mu}}_{J\gamma} E_\gamma^0 - \frac{1}{2} \bar{\bar{\alpha}}_{J\beta\gamma}(0;0) E_\beta^0 E_\gamma^0 - \dots, \tag{2.130}$$

mit

$$\bar{\bar{\mu}}_J = \frac{\varepsilon^0(\varepsilon^\infty + 2)}{2\varepsilon^0 + \varepsilon^\infty} \mu_J, \tag{2.131}$$

$$\bar{\bar{\alpha}}_J(0;0) = \frac{3\varepsilon^0(\varepsilon^\infty + 2)}{(2\varepsilon^0 + 1)(2\varepsilon^0 + \varepsilon^\infty)} \alpha_J(0;0). \tag{2.132}$$

In Gl. (2.130) ist $\Delta W_J(\mathbf{E}^0)$ die Wechselwirkungsenergie und kann zur Beschreibung der kanonischen Orientierungsverteilungsfunktion

$$\begin{aligned}
w_J(\tau) &= \frac{\exp(-\Delta W_J / k_B T)}{\langle \exp(-\Delta W_J / k_B T) \rangle}, \\
&= 1 + \frac{1}{k_B T} \bar{\bar{\mu}}_{J\gamma} E_\gamma^0 + \dots
\end{aligned} \tag{2.133}$$

bis zur ersten Ordnung in E^0 verwendet werden. Hierbei sind k_B die Boltzmann-Konstante und τ die Koordinaten des Orientierungsconfigurationsraums. Orientierungsmittelung ergibt mit Gln. (2.125), (2.126) und (2.133) Ausdrücke für die zwei unabhängigen Komponenten der molaren Polarisierbarkeit dritter Ordnung erhalten [43]:

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{90} \left\{ \bar{\gamma}_{Jrrt} + \frac{6}{k_B T} \bar{\mu}_{Jr} \bar{\beta}_{Jrt} + \frac{1}{3(k_B)^2 T^2} [6 \bar{\mu}_{Jr} \bar{\mu}_{Jt} \bar{\alpha}_{Jrt} - 2 \bar{\mu}_{Jr} \bar{\mu}_{Jr} \bar{\alpha}_{tt}] - \frac{1}{3k_B T} [6 \bar{\alpha}_{Jrt} \bar{\alpha}_{rt} - 2 \bar{\alpha}_{Jrr} \bar{\alpha}_{tt}] \right\}. \quad (2.134)$$

$$\zeta_{JZZXX}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{90} \left\{ \bar{\gamma}_{Jrrt} + \frac{2}{k_B T} \bar{\mu}_{Jr} \bar{\beta}_{Jrt} + \frac{1}{3(k_B)^2 T^2} [3 \bar{\mu}_{Jr} \bar{\mu}_{Jt} \bar{\alpha}_{Jrt} - \bar{\mu}_{Jr} \bar{\mu}_{Jr} \bar{\alpha}_{tt}] - \frac{1}{3k_B T} [3 \bar{\alpha}_{Jrt} \bar{\alpha}_{rt} - \bar{\alpha}_{Jrr} \bar{\alpha}_{tt}] \right\}. \quad (2.135)$$

Hierbei bezeichnen die lateinischen Indizes die kartesischen Tensorkomponenten im molekülfesten Koordinatensystem. Für die Tensoren β und γ wird Permutationssymmetrie angenommen. Vier molekulare Terme γ , $\mu\beta$, $\mu^2\alpha$, und $\alpha\alpha$ tragen folglich zum PR-Effekt bei. Diese entstehen aus den vier unterschiedlichen Orientierungsbeiträgen in Gl. (2.133). Die Gln. (2.134) und (2.135) stellen eine exakte Beschreibung des Kerr-Effektes in verdünnten Lösungen dar. In PR-Chromophoren sind die Beiträge von γ und $\alpha\alpha$ in der Regel sehr klein im Vergleich zu den Beiträgen von $\mu\beta$ und $\mu^2\alpha$ und werden somit vernachlässigt. Durch diese Näherungen können die Gln. (2.134) und (2.135) vereinfacht werden:

$$\zeta_{ZZZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \approx \frac{N_A}{90} \left\{ \frac{6}{k_B T} \bar{\mu} \bar{\beta}(-\omega; \omega, 0) + \frac{4}{3(k_B)^2 T^2} \bar{\mu}^2 \delta \bar{\alpha}(-\omega; \omega) \right\}, \quad (2.136)$$

$$\zeta_{ZZXX}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \approx \frac{N_A}{90} \left\{ \frac{2}{k_B T} \bar{\mu} \bar{\beta}(-\omega; \omega, 0) - \frac{2}{3(k_B)^2 T^2} \bar{\mu}^2 \delta \bar{\alpha}(-\omega; \omega) \right\}. \quad (2.137)$$

Dabei wurde vereinfachend der Index für die Substanz J und die kartesischen Indizes für die molekularen Tensoren weggelassen. Es wird in Gln. (2.136) und (2.137) angenommen, dass der Dipol in Richtung der z -Achse orientiert ist. Ferner soll die Hauptachse der Polarisierbarkeitsellipsoide und der Vektoranteil der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung in

Richtung der Dipolachse liegen. Die Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung $\delta\alpha_K(-\omega; \omega)$ ist gegeben durch:

$$\delta\alpha_K = \alpha_{zz} - \frac{1}{2}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}). \quad (2.138)$$

Ausgehend von Gl. (2.136) kann nun eine Gütezahl F^{Kerr} zur Klassifizierung der photo-refraktiven Materialien definiert werden [13]:

$$F^{\text{Kerr}} \approx \frac{270k_B T}{2N_A M} \zeta_{zzzz}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \approx \frac{1}{M} \left(9\bar{\mu}\bar{\beta}(-\omega; \omega, 0) + \frac{2\bar{\mu}^2 \delta\bar{\alpha}(-\omega; \omega)}{k_B T} \right). \quad (2.139)$$

2.7 Optimierung der Chromophore

Zur Optimierung der Chromophore wird die auf unendliche Wellenlänge extrapolierte, molare Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} verwendet, welche sich aus Gl. (2.139) ableitet. Dabei werden aus Gründen der Veranschaulichung die lokalen Feldkorrekturen vernachlässigt [13, 53]

$$F_0^{\text{Kerr}} = \frac{1}{M} \left(9\mu_g \beta_0 + 2\mu_g^2 \frac{\delta\alpha_0}{k_B T} \right). \quad (2.140)$$

Hierbei bedeuten $\delta\alpha_0 = \delta\alpha(0;0)$ die Anisotropie der statischen Polarisierbarkeit erster Ordnung und $\beta_0 = \beta(0;0,0)$ die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Mit Hilfe der Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} werden die Chromophore für organische PR-Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur charakterisiert.

Zur Entwicklung von Strategien zur Optimierung solcher Chromophore hat sich ein einfaches Modell bewährt. Bei eindimensionalen π -konjugierten Systemen mit einfacher Donor(D)-Akzeptor(A)-Substitution können $\delta\alpha_0$ und β_0 in guter Näherung störungstheoretisch durch ein Zweiniveaumodell beschrieben werden [13, 54, 55]:

$$\delta\alpha_0^{\text{ZNM}} = 2\mu_{\text{ag}}^2 \lambda_{\text{ag}} / (hc), \quad (2.141)$$

$$\beta_0^{\text{ZNM}} = 6\mu_{\text{ag}}^2 \Delta\mu \lambda_{\text{ag}}^2 / (hc)^2, \quad (2.142)$$

wobei μ_{ag} das Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu$ die Änderung des Dipolmoments durch Anregung, λ_{ag} die Anregungswellenlänge, h die Planck-Konstante und c die Geschwindigkeit des Lichtes im Vakuum bedeuten. In den beschriebenen DA-Systemen dominiert in der Regel ein isolierter elektronischer Übergang vom Grundzustand $|g\rangle$ in dem angeregten Zustand $|a\rangle$. Diese Zustände können näherungsweise als Linearkombinationen einer neutralen (Abb. 2.10a) und einer zwitter-ionischen Resonanzstruktur (Abb. 2.10b) betrachtet werden.

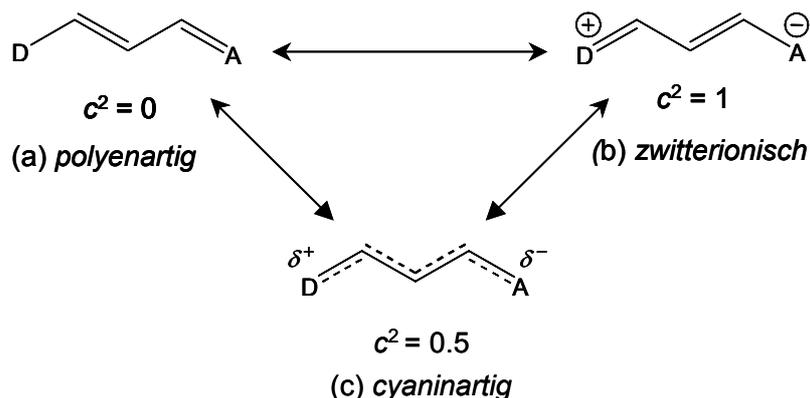


Abb. 2.10 Grenzstrukturen konjugierter „push-pull“- π -Systeme.

Sie werden durch den Resonanzparameter c^2 charakterisiert, welcher eine einfache Klassifizierung der Merocyanin-Chromophore ermöglicht [13, 56, 57].

Für ein Zweizentren-CT-System können die relevanten Gleichungen wie folgt angegeben werden [58]:

$$\mu_{\text{ag}} = c(1 - c^2)^{1/2} \Delta\mu_{\text{max}} \quad (2.143)$$

$$\Delta\mu = (1 - 2c^2) \Delta\mu_{\text{max}} \quad (2.144)$$

$$c^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \Delta\mu (4\mu_{\text{ag}}^2 + \Delta\mu^2)^{-1/2} \right] \quad (2.145)$$

wobei $\Delta\mu_{\text{max}}$ die Dipoldifferenz zwischen der neutralen und der zwitterionischen Struktur ist.

Eine Analyse der Beiträge im Rahmen dieses einfachen CT-Modells an repräsentativen Chromophoren zeigte, dass der Term $(\mu_g)^2 \delta\alpha_0$ einen weitaus größeren Beitrag zur Gütezahl leistet als der Term $\mu_g \beta_0$ [13]. Des weiteren stellte sich heraus, dass beide Terme nicht unabhängig optimiert werden können. Das Übergangsdipolmoment μ_{ag} wird maximal an dem

Punkt, wo die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und damit die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β_0 Null wird. Dieser Punkt wird Cyaninlimit (Abb. 2.10c) genannt. In diesem Grenzfall sind die Beiträge vonneutraler und zwitterionischer Struktur gleich 50 % (Abb. 2.10 c) [59, 60]. Chromophore nahe am Cyaninlimit zeigen aufgrund des optimierten Übergangsdipols große Anisotropien ihrer linearen Polarisierbarkeiten und damit auch besonders große PR-Gütezahlen.

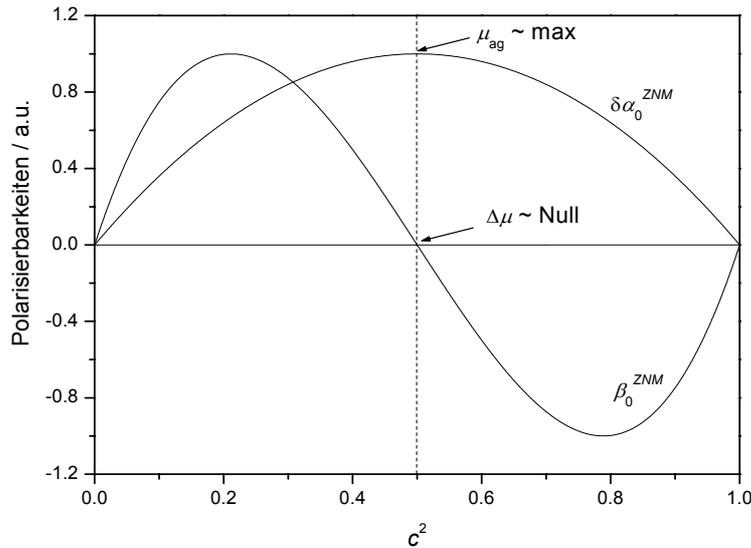


Abb. 2.11 Relative ZNM-Polarisabilitäten $\delta\alpha_0^{\text{ZNM}}$ und β_0^{ZNM} als Funktion des Resonanzparameters c^2 .

Die Kurve in Abb. 2.11 ist eine Analyse der Beiträge im Rahmen des einfachen CT-Modells. Die Größen λ_{ag} , μ_{ag} , μ_{g} und $\Delta\mu$ sind experimentell zugänglich. $\delta\alpha_0$ und β_0 können durch die Zweiniveaumodell (ZNM)-Gleichungen (2.146) – (2.148) angenähert werden [47, 48]:

$$\delta\alpha^{\text{ZNM}}(-\omega; \omega) = \delta\alpha_0^{\text{ZNM}} \frac{(\omega_{\text{ag}}^2)}{(\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)}, \quad (2.146)$$

$$\beta(-\omega; \omega, \omega) = \beta_0^{\text{ZNM}} \frac{\omega_{\text{ag}}^2 (3\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)}{3(\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)^2}, \quad (2.147)$$

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_0^{\text{ZNM}} \frac{\omega_{\text{ag}}^4}{(\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ag}}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.148)$$

Hierin bedeuten $\delta\alpha_0^{\text{ZNM}}$ und β_0^{ZNM} die Zweiniveaumodell-Näherungen für die statische Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung $\delta\alpha$ und die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β .

Daneben kann auch die Gütezahl unmittelbar über die Kramers-Kronig-Relation ermittelt werden. $\zeta_{zzzz}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ ist eine reelle Größe und wird über Kramers-Kronig-Transformation aus dem Imaginärteil, welcher aus der EOAM zugänglich ist, ermittelt. Die Theorie der Kramers-Kronig-Transformation ist in der Literatur ausführlich beschrieben [44, 61, 62]. Es gilt:

$$\text{Re}\{\zeta(\omega')\} = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega \text{Im}\{\zeta(\omega)\}}{\omega^2 - (\omega')^2}. \quad (2.149)$$

$\zeta(\omega)$ steht für $\zeta^{(1)}(-\omega; \omega)$ bzw. $\zeta^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$. Somit ist es möglich die Kerr-Gütezahlen auf zwei unterschiedlichen Wegen zu bestimmen.

2.8 Dimerisierungsanalyse organischer PR-Materialien

Wegen der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Chromophormolekülen neigen EO-Chromophore zur Dimerenbildung [50, 63, 64]. Die Neigung der Chromophore zur Dimerenbildung wird anhand der Dimerisierungskonstanten K_{dim} bestimmt. Für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht



ist die Dimerisierungskonstante K_{dim} gegeben durch

$$K_{\text{dim}} = \frac{c_{\text{D}}}{c_{\text{M}}^2}. \quad (2.151)$$

Hierbei stehen die Indizes M und D für das Monomer und das Dimer. Die Dimerisierungskonstante hängt stark von der Lösungsmittelpolarität ab. Daher ist die Angabe des verwendeten Lösungsmittels von großer Wichtigkeit im Zusammenhang mit K_{dim} . Zur Bestimmung von K_{dim} wird die optische Absorption der Chromophore bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Unter Verwendung des Lambert-Beer-Gesetzes lassen sich die

molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε aus den experimentell ermittelten Extinktionswerten berechnen:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad (2.152)$$

wobei c die Konzentration, E die Extinktion und d die optische Weglänge bedeuten. Der mittlere Absorptionskoeffizient ε setzt sich aus den Beiträgen der dekadischen Absorptionskoeffizienten des Monomers ε_M und des Dimers ε_D zusammen:

$$\varepsilon = \frac{1}{c_0} \varepsilon_M c_M + \left(1 - \frac{c_M}{c_0}\right) \varepsilon_D c_D, \quad (2.153)$$

mit der Einwaagekonzentration c_0 . Aus den Gln. (2.151) und (2.153) folgt [64]:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{8K_{\text{dim}}c_0 + 1} - 1}{4K_{\text{dim}}c_0} (\varepsilon_M - \varepsilon_D) + \varepsilon_D. \quad (2.154)$$

Die Größen K_{dim} , ε_M und ε_D sind vorerst unbekannt. Sie werden durch nichtlineare Regressionsanalyse ermittelt. Ferner lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit von K_{dim} die Dimerisierungs-enthalpie $\Delta_{\text{dim}}H^\circ$ und die Dimerisierungsentropie $\Delta_{\text{dim}}S^\circ$ ermitteln.

$$\Delta_{\text{dim}}G^\circ = -RT \ln K_{\text{dim}}, \quad (2.155)$$

$$\Delta_{\text{dim}}H^\circ = -R \left(\frac{d \ln K_{\text{dim}}}{d(1/T)} \right)_p, \quad (2.156)$$

$$\Delta_{\text{dim}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{dim}}H^\circ - \Delta_{\text{dim}}G^\circ}{T}. \quad (2.157)$$

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die untersuchten Moleküle und die verwendeten Methoden sowie die experimentellen Aufbauten dargestellt. Dabei wird auf die Messprinzipien ausführlich eingegangen. Anschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Apparatur für die holographischen und ellipsometrischen Experimente sowie die temperierbare Messzelle ausführlich behandelt.

3.1 Vorstellung der Moleküle und der Lösungsmittel

Die Strukturformeln der untersuchten Moleküle sind in den Abb. 3.1 und 3.2 dargestellt. In Tab. 3.1 sind die Bezeichnungen der Moleküle und die daraus abgeleiteten Abkürzungen zusammengefasst.

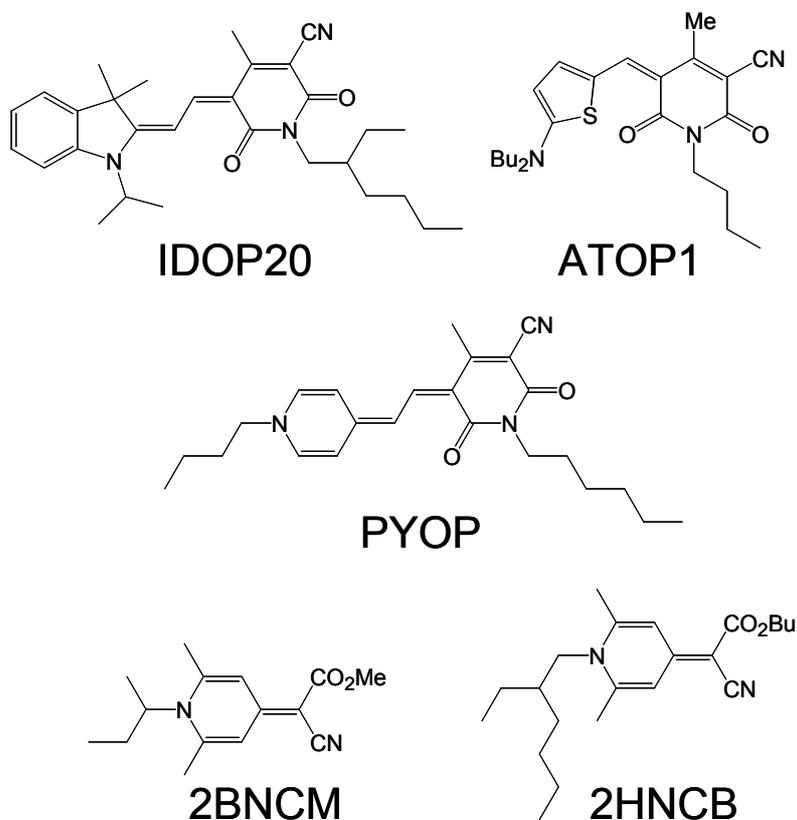


Abb. 3.1 Strukturformeln der Farbstoffmoleküle.

Die Farbstoffe ATOP1, IDOP20 und PYOP wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Würthner, Universität Würzburg, und die Verbindungen 2BNCM und 2HNCS von Prof. Dr. R. J. Twieg, Kent State University, synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die restlichen Verbindungen wurden in unserem Arbeitskreis von Dr. S. Yao synthetisiert. Die Strukturformeln der kommerziell erhältlichen restlichen Komponenten der PR-Gläser sind in der Abb. 3.2. aufgelistet.

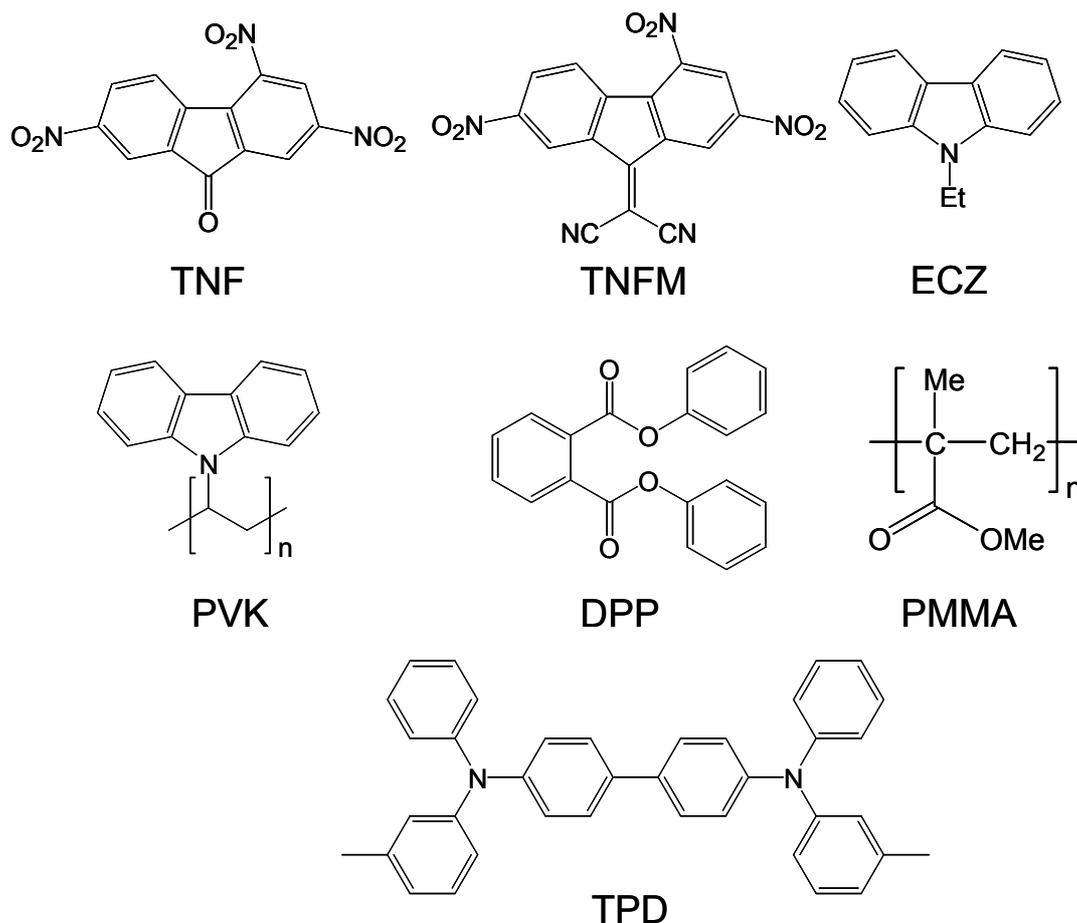


Abb. 3.2 Strukturformeln der für die Herstellung der PR-Gläser verwendeten Moleküle.

Die Verbindungen PVK (secondary standard, $M_w \sim 62000$, $M_n = 31700$) und PMMA (mittlere $M_n \sim 15000$) wurden von der Firma Aldrich bezogen. TPD wurde von Firma SynTec erhalten. Die kommerziell erhaltenen TNF und ECZ wurden säulen-chromatographisch gereinigt und aus Ether umkristallisiert. Anschließend wurde die Reinheit mittels Dünnschichtchromatographie überprüft.

Tab. 3.1 IUPAC-Namen der verwendeten Moleküle mit Abkürzungen.

Abkürzung	Molekülbezeichnung
ATOP1	1-Butyl-5-(5-dibutylamino-thiophen-2-yl-methylen)-4-methyl-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carbonitril
IDOP20	1-(2-Ethyl-hexyl)-5-[2-(1-isopropyl-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-ethyliden]-4-methyl-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carbonitril
2BNCM1	Cyano-[1-(2-ethyl-hexyl)-1 <i>H</i> -pyridin-4-yliden]-essigsäuremethylester
2HNCS	Cyano-[1-(2-ethyl-hexyl)-2,6-dimethyl-1 <i>H</i> -pyridin-4-yliden]-essigsäurebutylester
PYOP	1-Butyl-5-[2-(1-butyl-1 <i>H</i> -pyridin-4-yliden)-ethyliden]-4-methyl-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin-3-carbonitril
TPD	<i>N,N'</i> -Bis-(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -bis-(phenyl)-benzidin
DPP	Diphenylphthalat
TNFM	2-(2,4,7-Trinitro-fluoren-9-yliden)-malonodinitril
TNF	2,4,7-Trinitro-fluoren-9-on
PMMA	Poly(methyl-methacrylat)
ECZ	9-Ethyl-9 <i>H</i> -carbazol
PVK	Poly(9-vinylcarbazol)

Die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel wurden von der Firma Aldrich in spektroskopischer Reinheit bezogen und (außer 1,4-Dioxan) ohne weitere Reinigung zur Untersuchung verwendet. 1,4-Dioxan wurde jeweils unmittelbar vor der Verwendung in einer Umlaufapparatur über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet. Die wichtigsten Eigenschaften der reinen Lösungsmittel sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2 Physikalische Daten der verwendeten Lösungsmittel bei 298 K [65].

	Lösungsmittel	1,4-Dioxan	Aceton	Acetonitril	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
<i>M</i>	/(g/mol ⁻¹)	88.12	58.08	41.05	99.13
ρ	/(kg m ⁻³)	1026.87	785.08	776.49	1025.9
<i>n</i>	($\lambda = 589$ nm)	1.42025	1.35612	1.34163	1.4675
ε		2.209	20.7	35.94	32.2
ε^m [66]		6.0			

3.2 Herstellung der Probe

Bei der Herstellung der Probe wird das Mischungsverhältnis der Komponenten des PR-Polymers so eingestellt, dass das Komposit eine Glasübergangstemperatur im Bereich der Raumtemperatur hat. Um homogene Proben zu erhalten, werden alle Bestandteile in *N*-Methylpyrrolidon gelöst. *N*-Methylpyrrolidon eignet sich wegen seiner höheren Siedetemperatur (Sdp. 206 °C) besonders gut und gewährleistet durch die homogene Verdampfung blasenfreie Filme. Die Probenlösung wird durch einen Filter der Porengröße 0.2 µm (Firma Schleicher & Schuell, REZIST 13/0,2) abfiltriert und tropfenweise auf die mit Indium-Zinn-Oxid (engl.: Indium Tin Oxide, ITO) beschichtete Glasplatte gebracht. Die ITO-Gläser mit den Abmessungen 1.5 cm × 2.5 cm und einem Flächenwiderstand von 100 Ω/cm² wurden von der Firma PGO Präzisions-Glas & Optik GmbH bezogen. Die Probe wird für mindestens 2 Stunden auf 120 °C erhitzt. Dabei verdampft das Lösungsmittel. Anschließend wird diese je nach Schmelzpunkt bei 120 bis 160 °C zum Schmelzen gebracht und durch moderates Drücken zusammengeklebt. Die Proben müssen blasenfrei und homogen sein. Die Homogenität wird durch ein Polarisationsmikroskop kontrolliert. Die Schichtdicken der Proben werden durch Abstandshalter aus Glas bestimmt, die zwischen den ITO-Gläser eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten photorefraktiven Proben besaßen eine einheitliche Schichtdicke von 100 µm.

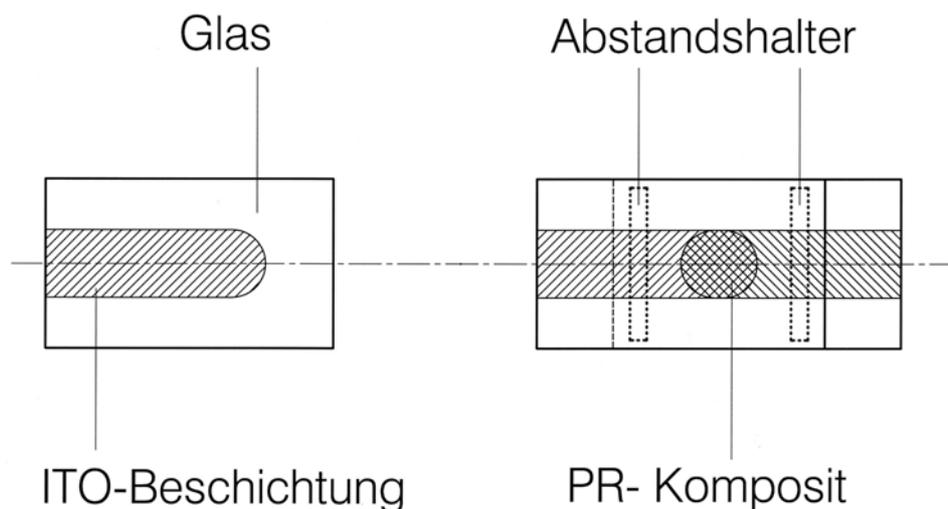


Abb. 3.3 Herstellung der photorefraktiven Gläser.

Um einen vorzeitigen Zusammenbruch durch Spitzenstrom in den Proben zu verhindern, ist eine Strukturierung der ITO-Beschichtung notwendig. Der Teil, in dem die Beschichtung erhalten bleiben soll, wird so geschnitten, dass die Elektrodenüberlappungsflächen einen Kreis bilden. Diese werden, wie in Abb. 3.3 gezeigt, mit einem Klebeband bedeckt. Der Rest bleibt ungeschützt. Zur Ätzung der ungeschützten Bereiche wird das Glas ca. 3 Minuten lang in eine 50 °C warme 50 %-ige Königswasserlösung gelegt. Anschließend wird das Klebeband entfernt und die Platten mehrmals mit destilliertem Wasser und frisch destilliertem Aceton gewaschen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente werden mehrere PR-Gläser mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf die oben geschilderte Art und Weise hergestellt. Folgende Zusammensetzungen wurden untersucht:

Zusammensetzung 1: IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%

Zusammensetzung 2: ATOP1:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

3:Zusammensetzung PYOP:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

Zusammensetzung 4: PYOP:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Zusammensetzung 5: IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Zusammensetzung 6: IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM 30:49:20:1 Gew.-%.

Zusammensetzung 7: IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

3.3 Die Messzelle

Die holographischen Meßmethoden erfordern eine genau definierte, reproduzierbare Positionierung der Proben, da jede kleine Positions- und Winkelungenauigkeit zu stark abweichenden Ergebnissen führen kann. Um eine möglichst genaue Positionierung zu

erreichen, wurde folgender Probenhalter entwickelt. In Abb. 3.4 sind der Querschnitt und die Seitenansicht dargestellt.

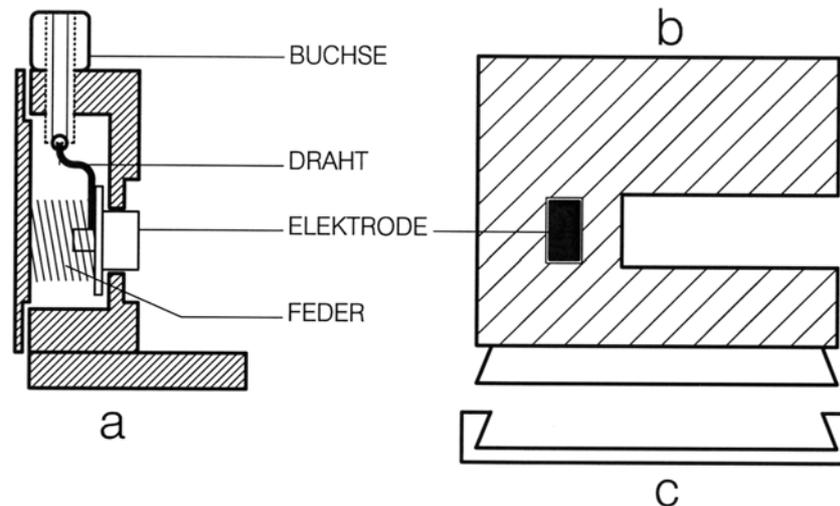


Abb. 3.4 Querschnitt (a), Seitenansicht (b) und Führungsschiene (c) des bei den holographischen, ellipsometrischen und Kerr-Messungen verwendeten Probenhalters.

Die Zelle besteht aus feststehenden und beweglichen Teilen. Der feste Teil wird auf dem Zellsitz festgeschraubt und somit die Position fixiert. Die Probe wird auf das feststehende Teil aufgebracht und durch Einführung des beweglichen Teils in die Führungsschiene befestigt. Ein gut leitender elektrischer Kontakt zur Probenelektrode wird durch Federdruck auf die Zellelektrode erreicht. Um mechanische Spannungen zu vermeiden, wird der Federdruck der Zellelektrode möglichst gering gehalten. Die Zuführung der Hochspannung erfolgt mittels einer HV-Buchse, welche mit einem Kontaktdraht mit der Zellelektrode verbunden ist.

3.4 Holographische Messungen

Zwei holographische Messtechniken werden zur Charakterisierung der PR-Materialien als Standardmethoden verwendet. Hierbei handelt es sich um Zweistrahlkopplung und Vierwellenmischung. Im folgenden werden diese Methoden vorgestellt.

3.4.1 Zweistrahlkopplung

3.4.1.1 Messprinzip

Durch Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen mit den Intensitäten $I_{1,0}$ und $I_{2,0}$ innerhalb eines nichtlinearen Mediums werden Brechungsindexgitter erzeugt. An diesen Gittern werden die einfallenden Strahlen gebeugt. Es kommt zum asymmetrischen Energieaustausch zwischen den beiden Strahlen. Ein Strahl gewinnt an Energie, während der andere den gleichen Betrag an Energie verliert. Der Energieaustausch ist wie folgt zu verstehen: Die Zunahme der Intensität I_1 führt zu einer Zunahme des Aufnahmepatternkontrastes ($\sim(I_1 \cdot I_2)^{1/2}$) und erhöht so die dynamische Brechungsindexmodulation Δn . Diese führt zur weiteren Zunahme der Intensität von I_1 . Die resultierende Verstärkung ist nichtlinear. Die Quantifizierung des asymmetrischen Energieaustausches stellt die Basis des Zweistrahlkopplungsexperiments dar. Diese gelingt durch den Verstärkungskoeffizienten Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{d} \left[\cos \theta_{1,\text{int}} \ln \frac{I_1(E_b)}{I_1(E_b = 0)} - \cos \theta_{2,\text{int}} \ln \frac{I_2(E_b)}{I_2(E_b = 0)} \right], \quad (3.1)$$

wobei Γ der Verstärkungskoeffizient, d der Elektrodenabstand, I_1 und I_2 die Intensitäten der Strahlen 1 und 2, $\theta_{1,\text{int}}$ und $\theta_{2,\text{int}}$ die Einfallswinkel der Strahlen 1 und 2 in der Probe und E die Feldstärke bedeuten. Die Indizes s und p bezeichnen die Polarisation des auf die Probe einfallenden Lichtes. Ohne externes Feld ist kein Energieaustausch zu registrieren. Bei der Messung wird das Feld stufenweise um einen Wert von $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ erhöht. Es wird nach jeder eingestellten Feldstärke gewartet, bis ein quasistationärer Zustand erreicht ist.

3.4.1.2 Messanordnung

In Zweistrahlkopplungsexperimenten werden zwei kohärente Strahlen (Referenz- und Signalstrahl) von der selben Lichtquelle mit gleicher Anfangsintensität und Polarisation auf der photorefraktiven Probe überlappt. Die Schreibstrahlen können parallel oder senkrecht polarisiert sein. Als Lichtquelle wurde ein Diodenlaser (Firma Kirchhoff & Schäfter) mit der Wellenlänge 780 nm verwendet. Die Messgeometrie ist in Abb. 3.5 dargestellt.

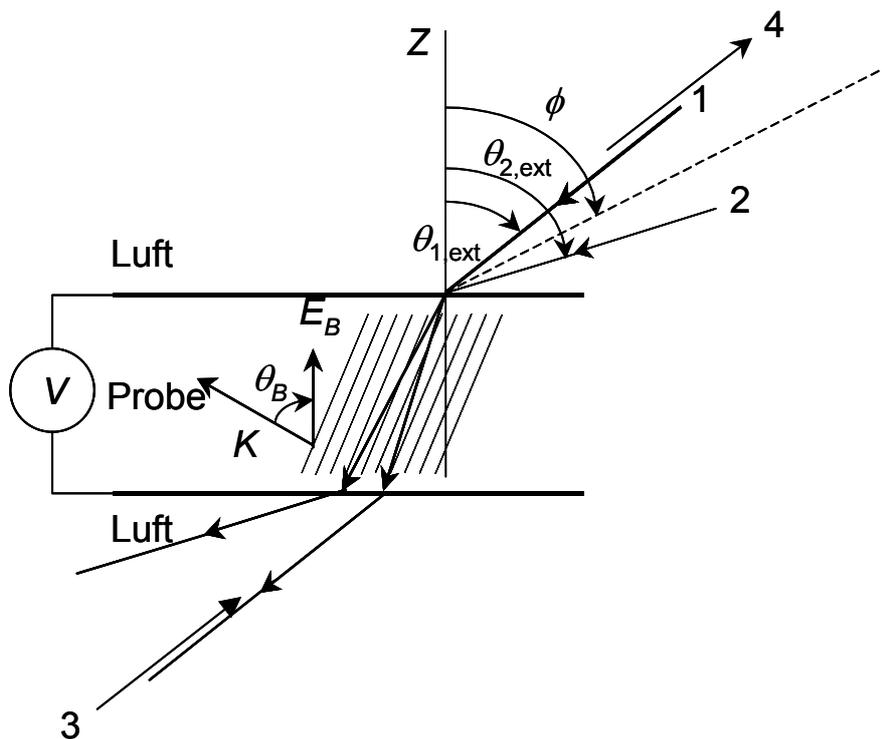


Abb. 3.5 Geometrie für Zweistrahlkopplungsmessungen: Referenz (1) und Signal (2) kennzeichnen die Strahlen des Lasers. $\theta_{1,\text{ext}}$ und $\theta_{2,\text{ext}}$ sind die Einfallswinkel des Referenz- und Signalstrahls. ϕ ist der Neigungswinkel der Probe gegenüber der Winkelhalbierenden der beiden Strahlen.

Die Einfallswinkel relativ zur Probennormalen sind für den Referenzstrahl $\theta_{1,\text{ext}} = 50^\circ$ und für den Signalstrahl $\theta_{2,\text{ext}} = 70^\circ$. Durch die Annahme eines Brechungsindex für die photorefraktive Probe von $n = 1.7$ wie bei den ATOP1-Gläsern [50] ergibt sich für die inneren Winkel $\theta_{1,\text{int}}$ und $\theta_{2,\text{int}}$ 26.8° und 33.6° sowie $\Lambda_G = 3.8 \mu\text{m}$ für die Gitterkonstante. Die Entstehung eines asymmetrischen Energieaustausches in photorefraktiven Medien erfordert, dass der Neigungswinkel $\phi \neq 90^\circ$ ist, so dass das externe elektrische Feld eine nicht verschwindende Komponente in paralleler Richtung zum Gittervektor besitzt. Diese Bedingung ist für die lokalen Mechanismen der Brechungsindexmodulation, wie Photochromie, nicht erforderlich.

Bei Zweistrahlkopplungsmessungen tritt eine Ungleichmäßigkeit der photorefraktiven Verstärkung in Bezug auf die Richtung des anliegenden elektrischen Feldes auf, d.h. die Probe zeigt eine große photorefraktive Verstärkung, wenn das externe Feld eine negative Polarität zur z -Richtung aufweist.

Sie zeigt eine kleine Verstärkung, wenn die Polarität des externen Feldes umgekehrt wird. Dieses asymmetrische Verhalten wird in Abb. 3.6 illustriert.

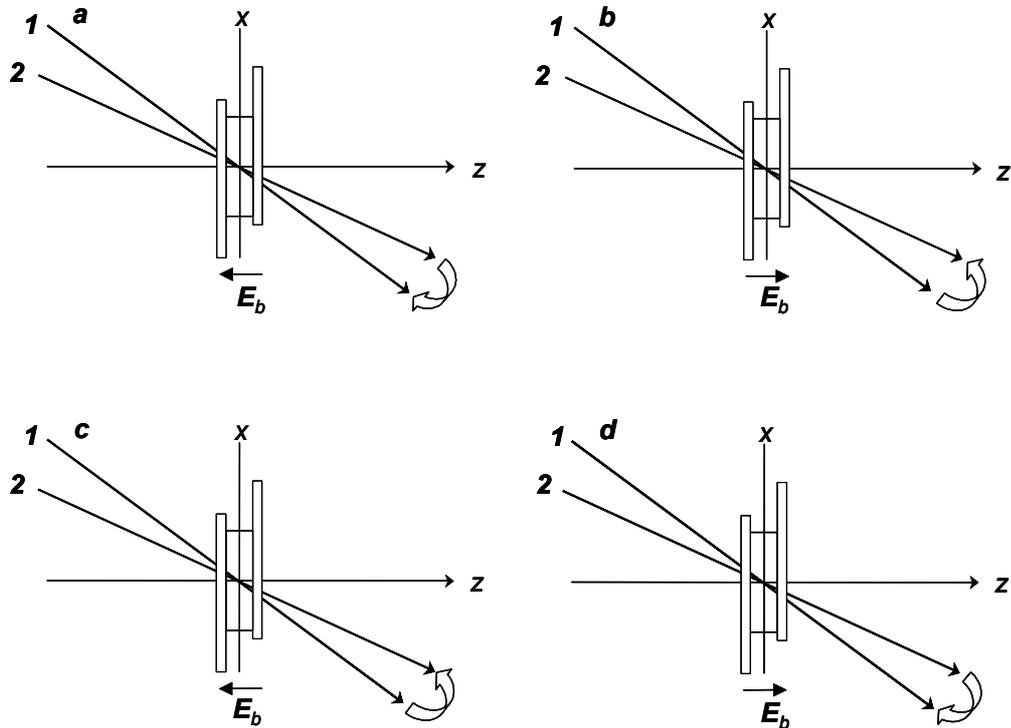


Abb. 3.6 Asymmetrie des Energieaustausches in Abhängigkeit der Richtung des angelegten externen Feldes für p (a und b)- und s (c und d)-Polarisation: Der Pfeil zeigt die beobachtete Richtung der Energiezunahme. Referenz- und Signalstrahl sind dabei mit (1) und (2) gekennzeichnet.

Als wahrscheinlichste Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten gilt die asymmetrische Verstärkung von Streulicht, welches als Strahlauffächerung (engl.: “Beam Fanning”) bezeichnet wird. Dieses Phänomen ist bei photorefraktiven Materialien mit größerer Verstärkung $\Gamma d > 1$ bekannt [67, 68]. Strahlauffächerung entsteht durch Energiekopplung zwischen den eingestrahnten und gestreuten Lichtstrahlen. Sie tritt ein, wenn ein Lichtstrahl ein photorefraktives, optisch inhomogenes Medium durchläuft. Da das eingestrahlte Licht einen endlichen Querschnitt hat, überlappt dieser mit dem aufgefächerten Strahl. In Abhängigkeit von der Orientierung des photo-refraktiven Mediums werden die räumlichen Komponenten des aufgefächerten Strahls durch den eingestrahnten Lichtstrahl mittels Zweistrahlkopplung verstärkt oder abgeschwächt. Die Verstärkung bzw. Abschwächung des aufgefächerten Strahls kann zu unphysikalischen Ergebnissen führen [68]. Dies ist in Übereinstimmung mit unserer Beobachtung. Daher wurden für parallel polarisierte Schreibstrahlen (Referenz und Signal) negative

und für senkrecht polarisierte Schreibstrahlen positive elektrische Felder für alle Messungen angewendet. Es wurde für negative Felder eine positive Elektrode und für positive Felder eine negative Elektrode den Lichtstrahlen gegenüber gestellt.

3.4.2 Vierwellenmischung

3.4.2.1 Messprinzip

Für die Vierwellenmischungsexperimente wird ein ähnlicher Aufbau wie für die Zweistrahlkopplungsexperimente verwendet. Der Lesestrahl besitzt eine vergleichsweise geringere Intensität und wird in entgegengesetzter Richtung zu dem Referenzstrahl eingestrahlt. Zur Vermeidung unerwünschter Energiekopplungen zwischen den Schreib- und Lesestrahlen werden sie orthogonal zueinander polarisiert. Durch zwei Schreibstrahlen wird das Beugungsgitter erzeugt. Der Lesestrahl wird an dem durch die Schreibstrahlen erzeugten Gitter gebeugt. Die gebeugten und transmittierten Leistungen des Lesestrahls werden durch zwei unabhängige Photodetektoren aufgenommen. Ohne externes Feld wird keine Leistung des gebeugten Strahls am Photodetektor detektiert. Anschließend wird das Feld stufenweise um $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ erhöht. Es wird nach jeder eingestellten Feldstärke gewartet, bis ein quasi-stationärer Zustand erreicht wird. Bei parallel polarisierten Schreibstrahlen wird ein senkrecht polarisierter Lesestrahl verwendet, während bei senkrechter Polarisation der Schreibstrahlen ein parallel polarisierter Lesestrahl verwendet wird. Um einen weiteren Aufbau eines neuen Gitters durch die Wirkungen des Lesestrahls vernachlässigen zu können, wird eine viel schwächere Intensität des Lesestrahls verwendet. In entarteten Vierwellenmischungsexperimenten wird die gleiche Wellenlänge für Lese- und Schreibstrahlen verwendet. Es kann auch ein Lesestrahl mit verschiedenen Wellenlängen verwendet werden. In beiden Fällen wird der Lesestrahl so eingestellt, dass die Bragg-Bedingung erfüllt wird. In Vierwellenmischungsexperimenten werden die Intensitäten der transmittierten und gebeugten Strahlen in der Abhängigkeit der angelegten externen elektrischen Feldstärke gemessen. Daraus wird die Beugungseffizienz η ermittelt [69]:

$$\eta = \frac{I_{\text{diff}}}{I_{\text{diff}} + I_{\text{transm}}} . \quad (3.2)$$

Hierbei bedeutet I_{diff} die gebeugte und I_{transm} die transmittierte Intensität. Diese Definition beseitigt die feldabhängigen Absorptions- und Reflektionsverluste und erlaubt somit eine direktere Auswertung der Daten. η ist nach der „coupled wave theory“ mit der Brechungsindexänderung Δn verknüpft durch [52]:

$$\eta \approx \sin^2(C_{\text{VWM}} \cdot \Delta n). \quad (3.3)$$

Mit der Geometriekonstanten C_{VWM} :

$$C_{\text{VWM}} = \frac{\pi d}{\lambda_L \cos((\theta_{1,\text{int}} + \theta_{2,\text{int}})/2)}. \quad (3.4)$$

3.4.2.2 Messanordnung

In Vierwellenmischungsexperimenten ist eine sehr genaue Einstellung des Lesestrahls erforderlich, damit die Bragg-Bedingung zur konstruktiven Beugung erfüllt wird. Die Einstellung des Einfallswinkels θ_{VWM} hängt von der Wellenlänge des verwendeten Lesestrahls ab. In Abb. 3.7 ist die Messgeometrie für das Vierwellenmischungsexperiment dargestellt. Für den Fall der entarteten Vierwellenmischung (Fall (a)) verläuft der Lesestrahls genau in entgegengesetzter Richtung zum Schreibstrahl 1 und dadurch ist die erforderliche Phasen Anpassung erfüllt.

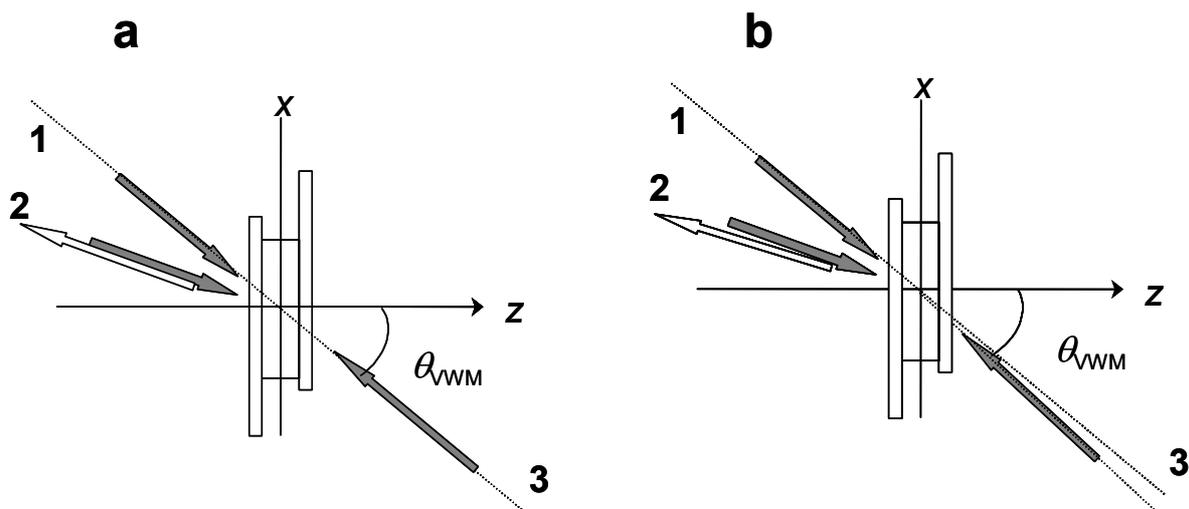


Abb. 3.7 Anordnung der Lesestrahlen gegenüber den Schreibstrahlen (a) in der entarteten und (b) der nichtentarteten VWM in der Bragg-Anordnung.

3.4.3 Aufbau der Messapparatur für Zweistrahlkopplungs- und Vierwellenmischungsexperimente

Die Periode des optischen Interferenzmusters liegt in den Zweistrahlkopplungs- und Vierwellenmischungsexperimenten im μm -Bereich. Die Phasen der beiden sich überlappenden Schreibstrahlen müssen deshalb äußerst stabil sein, so dass die Gitterstruktur auf der Probe nicht verwischt werden. Dies setzt eine hohe mechanische Stabilität des gesamten experimentellen Aufbaus voraus. Um dies zu garantieren, werden die optischen Komponenten auf einem aktiv schwingungsgedämpften optischen Tisch (RS 4000, Firma Newport) aufgebaut. Der Tisch wird durch eine Plexiglas-konstruktion abgedeckt. Diese Konstruktion vermeidet Luftwirbel während der Messung. Außerdem wird die Verschmutzung der sehr empfindlichen optischen Bauteile durch Staub verringert.

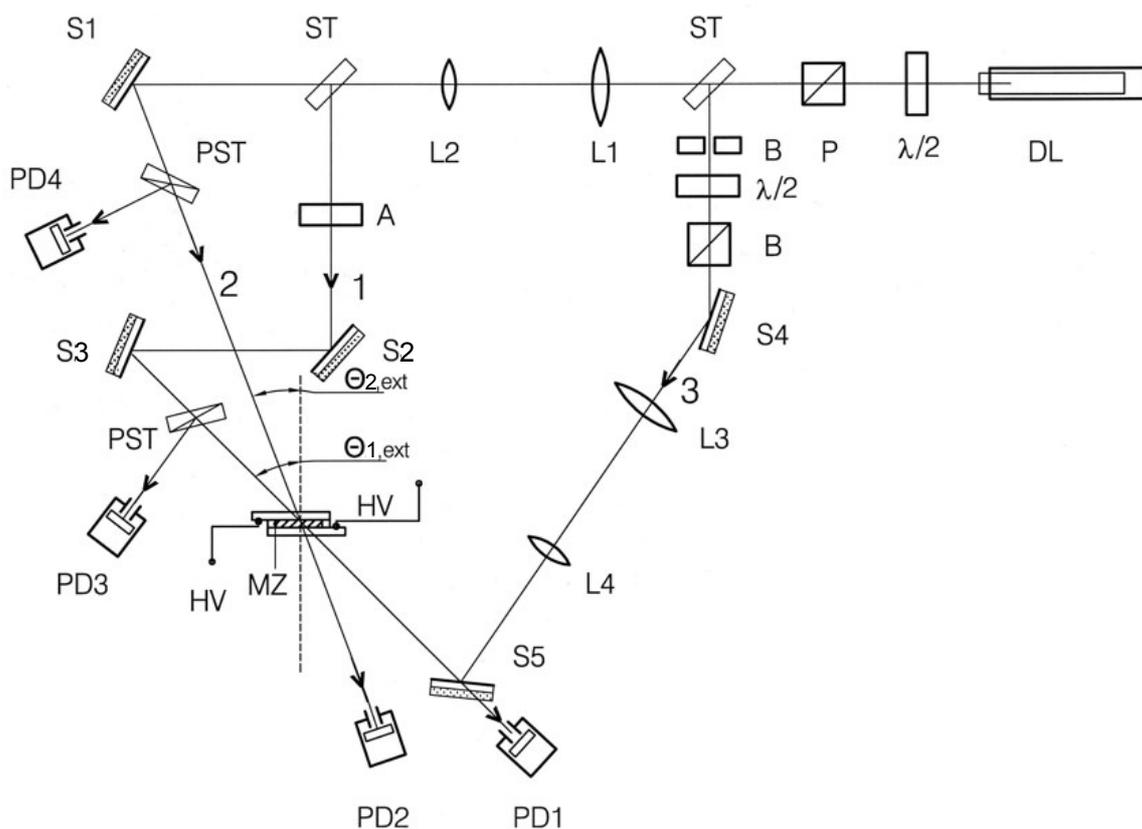


Abb. 3.8 Experimenteller Aufbau zu den Zweistrahlkopplungs- und Vierwellenmischungsexperimenten. LD: Diodenlaser, P: Polarisator, ST: nicht-polarisierender Strahlteiler, L1–L4: Linsen, S1–S5: Spiegel, A: Abschwächer, B: Blende, MZ: Messprobe, PD1–PD4: Photodetektoren, PST: polarisierender Strahlteiler. $\theta_{1,\text{ext}}$ und $\theta_{2,\text{ext}}$: Winkel zwischen Strahl 1 bzw. Strahl 2 und der Probenormale.

Durch ein schwarzes Tuch wird die Messapparatur gegen Restlicht optisch isoliert. Die holographischen Versuche werden in einem klimatisierten Raum durchgeführt. In Abb. 3.8 wird der experimentelle Aufbau zu den holographischen Messungen schematisch dargestellt. Dabei werden nur die wichtigsten Strahlengänge und optischen Komponenten gekennzeichnet. Zur Polarisation des Lichts wird eine $\lambda/2$ -Platte und ein Polarisator hintereinander aufgestellt. Dann wird dieser Strahl durch einen Strahlteiler ST mit 5% Reflektivität (bei einem Strahleinfallswinkel von 45°) zu Strahl 3 reflektiert, welcher durch eine $\lambda/2$ -Platte- und eine entsprechende Polarisatorkombination linear polarisiert wird. Der polarisierte Laserstrahl wird durch die Spiegel S4 und S5 umgelenkt und mittels der Linsen L3 und L4 auf die Probe fokussiert. Durch die Linsenkombination L1 und L2 wird der gewünschte Strahldurchmesser des Strahls mit 95 % Intensität eingestellt. Dieser wird durch einen Strahlteiler mit 50% Reflexion (bei einem Strahleinfallswinkel von 45°) in die Strahlen 1 und 2 aufgeteilt. Diese werden durch die Spiegel S1, S2 und S3 auf die Messzelle MZ gelenkt. Die Einfallswinkel relativ zur Probennormalen sind für den Strahl 1 $\theta_{1,\text{ext}} = 50^\circ$ und für den Strahl '2' $\theta_{2,\text{ext}} = 70^\circ$. Durch den Einsatz des Abschwächers A wird die Anfangsleistung der Strahlen 1 und 2 auf den gleichen Wert eingeregelt. In Zweiwellenmischungsexperimenten wird die Laserleistung von Strahl 1 und 2 nach dem Probendurchgang durch die Photodetektoren PD1 und PD2 aufgenommen und auf einem Rechner gespeichert. Hierbei wird der Strahl 3 durch eine Blende blockiert und die Spiegel S4 und S5 abgebaut. In Vierwellenmischungsexperimenten wird die Blende B geöffnet und die Spiegel S4 und S5 werden wieder eingebaut. Es werden die Leistungen der transmittierten und gebeugten Strahlen durch die Photodetektoren PD3 und PD4 gemessen und im Rechner gespeichert. Um die temperaturabhängigen Untersuchungen zu ermöglichen, wurde die Messzelle mit einem Heizblock aus Messing versehen.

3.5 Ellipsometrie

3.5.1 Messprinzip

Bei der Ellipsometrie wird die Lichtdurchlässigkeit der Messprobe für die parallel und senkrecht zum äußeren elektrischen Feld polarisierten Komponenten des Lichtvektors

gemessen. Das Licht ist vor der Probe linear polarisiert mit einem Winkel von $+45^\circ$ zwischen der Feldrichtung und der Polarisationssebene des Lichts. Hinter der Probe ist ein Polarisator, welcher als Analysator dient, mit einer Orientierung von -45° aufgestellt, so dass die beiden Polarisatoren senkrecht zueinander stehen. In dieser gekreuzten Stellung tritt kein Licht durch den Analysator hindurch. Die Einstellung des Analysators ist vor jeder Messung ohne Messprobe zu kontrollieren. Um die nicht durch die Probe hervorgerufenen Phasenverschiebungen zu kompensieren, wird eine $\lambda/4$ -Platte zwischen die Probe und den Analysator gestellt. Für die ellipsometrische Messung wird nur ein Strahl verwendet. Diese Methode erfordert im Gegensatz zu den holographischen Methoden keine sehr hohe mechanische Stabilität, da keine Intensitätsmodulation und kein Raumladungsfeld entsteht.

In PR-Gläsern mit niedriger Glasübergangstemperatur wird beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes eine Phasenverschiebung durch die Orientierung der Moleküle in eine bevorzugte Richtung verursacht. Diese dreht die Polarisationssebene des Lichtes. Aufgrund der Drehung der Polarisationssebene tritt das Licht, welches ohne ein elektrisches Feld die gekreuzten Polarisatoren nicht passiert, durch den zweiten Polarisator (Analysator) hindurch. Die Intensität des durchtretenden Lichts wird in Abhängigkeit der Feldstärke gemessen. Die Transmission T_{ELP} lässt sich aus den Messgrößen ermitteln:

$$T_{\text{ELP}} = \frac{I_{\text{transm}}}{I_{\text{max}}}. \quad (3.5)$$

Hierbei sind I_{transm} und I_{max} die transmittierte und die maximale Intensität. T_{ELP} ist mit der Brechungsindexänderung $\Delta n'$ verknüpft:

$$T_{\text{ELP}} = \sin^2(C_{\text{ELP}} \cdot \Delta n'), \quad (3.6)$$

mit $\Delta n' = n_p - n_s$ der Geometrie-Konstanten C_{ELP} :

$$C_{\text{ELP}} = \frac{\pi d}{\lambda_L \cos(\theta_{\text{int}})}, \quad (3.7)$$

wobei $n_{s,p}$ die Brechungsindizes des p - und s -polarisierten Lichts, d die Dicke der Probe, θ_{int} der Winkel in der Probe und λ_L die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts bedeuten.

3.5.2 Aufbau der Apparatur für ellipsometrische Experimente

Der Aufbau der Apparatur zu ellipsometrischen Messungen ist in Abb. 3.9 schematisch dargestellt. Der externe Winkel $\theta_{\text{ext}} = 60^\circ$ wird für alle ellipsometrischen Messungen eingestellt. Mit einer $\lambda/2$ -Platte ist die optische Leistung des Diodenlasers LD einstellbar. Der Laserstrahl wird durch einen Polarisator PL geleitet, so dass die Schwingungsebene um $+45^\circ$ zum elektrischen Feld E_b in der Messzelle MZ gedreht wird. AN ist ein zweiter Polarisator, welcher gegenüber PL gekreuzt ist. Um die nicht durch die Probe hervorgerufene Phasenverschiebungen zu kompensieren, wird eine $\lambda/4$ -Platte zwischen die Probe und den Analysator gestellt. Solange kein elektrisches Feld angelegt wird, bleibt das aus MP austretende Licht linear polarisiert und kann AN nicht passieren. Legt man eine hohe Spannung an, wird die Polarisationssebene des Lichts gedreht und es kann Licht durch den Analysator hindurchtreten.

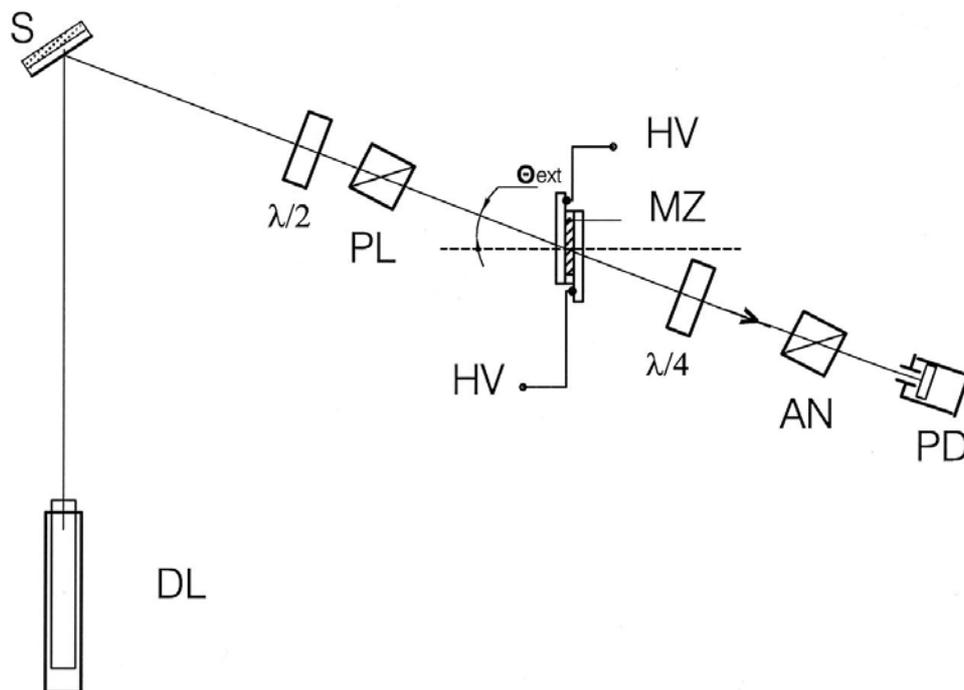


Abb. 3.9 Blockdiagramm der Apparatur für ellipsometrische Messungen. LD: Diodenlaser, S: Spiegel, $\lambda/2$ und $\lambda/4$: Verzögerungsplatten, PL: Polarisator, MZ: Messzelle, AN: Analysator, PD: Photodetektor.

Dieses Licht wird mit dem Photodetektor PD detektiert. Bei den Messungen wird eine Laserleistung von ca. 1.8 mW eingestellt und das elektrische Feld um jeweils $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ erhöht. Die Aufnahme der Intensität des durchtretenden Lichts erfolgt nach einer Zeit von 15

min. Die maximal messbare Intensität wird bei $\pi/2$ -Phasenverschiebung zwischen dem p - und dem s -polarisierten Licht oder paralleler Anordnung der zwei Polarisatoren erreicht.

3.6 Kerr-Messungen

3.6.1 Messprinzip

Nach dem von Kerr im Jahre 1875 entdeckten Effekt verhält sich Materie beim Anlegen einer Spannung doppelbrechend [70]. Schickt man durch ein Medium linear polarisiertes Licht senkrecht zur Richtung eines angelegten homogenen elektrischen Feldes, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel oder senkrecht zum elektrischen Feld schwingt, verschieden. Die beiden Komponenten unterscheiden sich nach Durchlaufen einer vom elektrischen Feld E_b beeinflussten Strecke d um einen Gangunterschied Δ_λ , der sich durch das Kerr-Gesetz ausdrücken lässt:

$$\Delta_\lambda = Bd(E_b)^2, \quad (3.8)$$

wobei B die Kerr-Konstante bedeutet. Führt man verschiedene Brechungsindizes n_p und n_s für Licht ein, dessen elektrischer Vektor parallel oder senkrecht zum elektrischen Feld schwingt, so folgt:

$$\Delta_\lambda = \frac{d}{\lambda_L} \Delta n'. \quad (3.9)$$

mit

$$\Delta n' = n_p - n_s. \quad (3.10)$$

Unter der Voraussetzung, dass das Medium nicht absorbierend ist, existiert ein einfacher Zusammenhang zwischen dem zu messenden Wert δ , dem Gangunterschied Δ_λ und der Brechungsindexänderung $\Delta n'$ [71]:

$$\Delta_\lambda = 2\delta / 360^\circ = \frac{d / \cos \theta_{\text{int}}}{\lambda_L} \Delta n'. \quad (3.11)$$

Dabei bedeutet θ_{int} der Einfallswinkel in die Probe. Die durch das äußere elektrische Feld induzierte Brechungsindexänderung $\Delta n'$ ist die primäre Messgröße, welche durch die parallele und senkrechte Komponente der Kerr-Suszeptibilität $\chi_{ZZZZ}^{(3)}$ bzw. $\chi_{YYZZ}^{(3)}$ beschrieben werden kann [48]:

$$\Delta n' = \frac{3}{2n} (\Delta \chi^{(3)}) (E_b)^2, \quad (3.12)$$

mit

$$\Delta \chi^{(3)} = \chi_{ZZZZ}^{(3)} - \chi_{YYZZ}^{(3)}, \quad (3.13)$$

wobei n die Brechzahl ohne Feld bedeutet. Für Moleküle, mit C_{2v} -Symmetrie, in denen nur eine Komponente der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β_{zzz} bedeutsam ist, können die Suszeptibilitäten durch die zugehörigen molaren Polarisierbarkeiten wie folgt dargestellt werden [48]:

$$\zeta_{ZZZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{90} \left\{ \frac{6}{k_B T} \bar{\mu}_z^g \bar{\beta}_{zzz}(-\omega; \omega, 0) + \frac{4}{3(k_B T)^2} (\bar{\mu}_z^g)^2 \delta \bar{\alpha}_z(-\omega; \omega) \right\}, \quad (3.14)$$

$$\zeta_{YYZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{90} \left\{ \frac{2}{k_B T} \bar{\mu}_z^g \bar{\beta}_{zzz}(-\omega; \omega, 0) - \frac{2}{3(k_B T)^2} (\bar{\mu}_z^g)^2 \delta \bar{\alpha}_z(-\omega; \omega) \right\}, \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \Delta \zeta^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) &= \zeta_{ZZZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) - \zeta_{YYZZ}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \\ &= \frac{N_A}{90} \left\{ \frac{4}{k_B T} \bar{\mu}_z^g \bar{\beta}_{zzz}(-\omega; \omega, 0) + \frac{6}{3(k_B T)^2} (\bar{\mu}_z^g)^2 \delta \bar{\alpha}_z(-\omega; \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Beim Kerr-Effekt wird die Phasendifferenz φ , die zwischen der parallel und senkrecht zum äußeren elektrischen Feld polarisierten Komponente des Lichtvektors nach dem Durchgang durch die Kerr-Zelle besteht, gemessen. Das Licht ist vor der Kerr-Zelle linear polarisiert mit einem Winkel von 45° zwischen Feldrichtung und Polarisationssebene. Nach der Zelle ist das Licht elliptisch polarisiert. Die Elliptizität ist ein Maß für den Gangunterschied. Unter der Vorbedingung, dass das Medium in der Kerr-Zelle nicht absorbiert, kann sie nach der Methode von Senarmont gemessen werden. Das elliptisch polarisierte Licht passiert eine $\lambda/4$ -Platte (hier einen Kompensator nach Soleil-Babinet), deren optische Achse parallel zu der Hauptachse der Ellipse liegt. Nach der $\lambda/4$ -Platte ist das Licht wieder linear polarisiert, aber

um einen Winkel δ aus der ursprünglichen Polarisationssebene verdreht. Der Winkel δ ist ein Maß für die Elliptizität und damit für die Phasendifferenz φ . Bestimmt man also den Drehwinkel des polarisierten Lichtes einmal ohne und einmal mit angelegtem Feld an der Kerr-Zelle, so ergibt sich aus der Differenz der Phasenverschiebung der Drehwinkel δ und damit der Gangunterschied Δ_λ .

3.6.2 Aufbau der Apparatur für Kerr-Messungen

Eine genaue Beschreibung der Messapparatur findet sich in verschiedenen Arbeiten [72, 73] und wird deshalb in Abb. 3.10 nur im Überblick dargestellt.

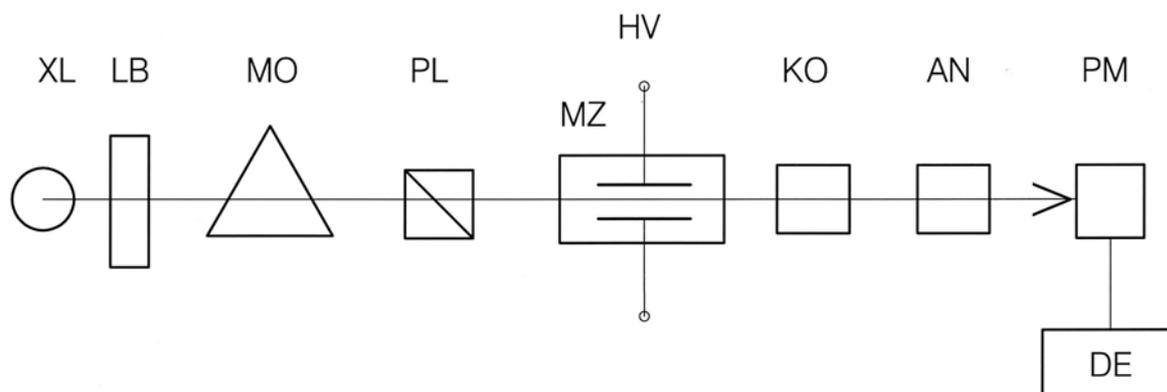


Abb. 3.10 Blockschaltbild der Apparatur für Kerr-Messungen. XL: Xenon-Lampe, MO: Monochromator, LB: Linsen-Blenden-Kombination, PL: Polarisator, MZ: Messzelle, HV: Hochspannung, KO: Kompensator, AN: Analysator, PM: Photomultiplier, DE: Detektionselektronik.

Ein Lichtstrahl aus der Xenonlampe XL wird durch eine Linsen-Blenden-Kombination LB parallel gerichtet. Im Monochromator MO wird dann die gewünschte Wellenlänge selektiert. Diese wird durch ein Glan-Thompson-Prisma (Polarisator) PL geleitet, so dass das Licht 45° zum elektrischen Feld E_b in der Messzelle MZ polarisiert wird. AN ist ein zweites Glan-Thompson-Prisma (Analysator), welches gegenüber PL gekreuzt steht. Solange kein Feld angelegt wird, bleibt das aus MZ austretende Licht linear polarisiert und wird durch AN abgeblockt. Legt man eine hohe Spannung an, tritt das Licht elliptisch polarisiert aus und passiert AN. KO ist ein Kompensator nach Soleil-Babinet und dient dazu, die Elliptizität in eine optische Drehung der Polarisationssebene zu wandeln. PM ist ein Photovervielfacher. DE ist die Detektionselektronik. Zunächst wird vor jeder Messung mit einer bestimmten Wellen-

länge ohne Probe die Einstellung des Analysators und Soleil-Babinet-Kompensators bestimmt, bei der die Anzeige des Lock-In-Verstärkers den Nullabgleich zeigt. Dann wird ohne den Kompensator die Probe in die Messanordnung gebracht. Wenn kein linearer Dichroismus vorhanden ist, darf keine Drehung festzustellen sein. Nun wird der Kompensator und die Probe in den Strahlengang gebracht. Dann wird die Hochspannung eingeschaltet und der Analysator gedreht bis der Lock-In-Verstärker den Nullwert anzeigt. Dieser Drehwinkel δ ist die primäre Messgröße bei der Kerrmessung.

3.7 Optische Absorptionsmessungen

Die Suszeptibilität $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ ist hier eine komplexe Größe, da im Resonanzbereich des Mediums gemessen wird. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der molaren Größe $\zeta^{(1)}(-\omega; \omega)$ und dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\omega)$ der gelösten Komponente [43]:

$$\frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} = \frac{2\pi}{\ln(10)nc_0\varepsilon_0} \operatorname{Im}\{\zeta_2^{(1)}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})\}, \quad (3.17)$$

mit

$$\operatorname{Im}\{\zeta_2^{(1)}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})\} = \frac{N_A}{3} \operatorname{sp}[\operatorname{Im}\{\bar{\alpha}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})\}]. \quad (3.18)$$

$\varepsilon(\tilde{\nu})$ erhält man nach dem Lambert-Beer-Gesetz aus der gemessenen Extinktion der Lösung. Durch Integration des Absorptionsspektrums über einen isolierten Übergang $|a\rangle \leftarrow |g\rangle$ resultiert der Betrag des Übergangsdipolmoments:

$$\int_{\text{Bande}} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A}{3 \ln(10) hc \varepsilon_0} |\mu_{ag}|^2. \quad (3.19)$$

Die optischen Absorptionsmessungen wurden mit einem Lambda 900 UV/Vis/NIR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Hersteller gibt die Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung mit ± 0.08 und ± 0.32 nm für die UV/Vis- und NIR-Bereiche sowie die Reproduzierbarkeit mit 0.008 und 0.04 nm für die UV/Vis- und NIR-Bereiche als Standardabweichung von jeweils zehn Messungen an. Als Messzellen wurden SuprasilQuarz-küvetten in verschiedenen Schichtdicken verwendet. Es wird eine photometrische Genauig-

keit von ± 0.003 bei einer Extinktion von 1 vom Hersteller angegeben. Die Messungen erfolgten bei einer spektralen Bandbreite von 0.2 nm und in Schritten von 0.2 nm. Zur Herstellung geeigneter Konzentrationen (10^{-5} bis 10^{-6} mol l $^{-1}$) wurden Einwaagen im Bereich von unter 100 μg benötigt. Dafür wurde eine Mikrowaage der Firma Sartorius (Modell SC2) verwendet. Der Hersteller gibt die Reproduzierbarkeit mit ≤ 0.25 μg Standardabweichung an.

3.8 Elektrooptische Absorptionsmessungen

3.8.1 Messprinzip

Bei elektrooptischen Absorptionsmessungen wird die relative Abhängigkeit des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ von einem statischen elektrischen Feld E_b bestimmt, die durch die Größe L beschrieben wird [74]:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon^E(\varphi, \tilde{\nu}) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{(E_b)^2}, \quad (3.20)$$

wobei $\varepsilon^E(\varphi, \tilde{\nu})$ die molare dekadische Absorptionskoeffizient im elektrischen Feld, φ den Winkel zwischen der Richtung des angelegten Feldes und dem Polarisationsvektor des eingestrahlten Lichts beschreibt. Der Winkel φ besitzt den Wert 90° für die senkrechte und 0° für die parallele Anordnung. Die makroskopische Suszeptibilität ist von dritter Ordnung $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$, da eine optische und zwei statische Feldkomponenten mit dem Medium wechselwirken. Die Beziehung zwischen der Größe L und dem Imaginärteil der molaren Polarisierbarkeit dritter Ordnung, $\text{Im}\{\zeta^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)\}$, kann wie folgt dargestellt werden [75]:

$$\frac{L_{\mu\alpha\beta\gamma}(\tilde{\nu})\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} = \frac{3}{\ln(10)n c \varepsilon_0} \text{Im}\{\zeta_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu}, 0, 0)\}. \quad (3.21)$$

Die Messgröße L ist eine Funktion der Wellenzahl, die wie folgt dargestellt werden kann:

$$L = L(\varphi, \tilde{\nu}) = Dr + \frac{1}{6}Es + Frt + Gst + Hru + Isu, \quad (3.22)$$

wobei r und s Funktionen des Winkels φ zwischen statischem und optischem elektrischen Feld sind, die aus der Quantifizierung des Orientierungseffekts resultieren:

$$r = r(\varphi) = \frac{1}{5}(2 - \cos^2 \varphi), \quad (3.23)$$

$$s = s(\varphi) = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \varphi - 1). \quad (3.24)$$

Die Funktionen t und u enthalten die erste und zweite Ableitung des Absorptionsspektrums. Die elektrooptischen Koeffizienten D , E , F , G , H und I hängen folgendermaßen mit den molekularen Größen zusammen:

$$D = \frac{1}{k_B T} \mathbf{R}^{(1)} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g + S^{(1)}, \quad (3.25)$$

$$E = \frac{1}{(k_B T)^2} [3(\mathbf{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g)^2 - (\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g)^2] + \frac{1}{k_B T} [3(\mathbf{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g \cdot \mathbf{m}) - \text{sp}(\bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g)] \\ + \frac{3}{k_B T} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g + 3S^{(2)}, \quad (3.26)$$

$$F = \frac{1}{k_B T} (\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}) + \frac{1}{2} \text{sp}(\Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g) + \mathbf{R}^{(1)} \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}, \quad (3.27)$$

$$G = \frac{1}{k_B T} (\mathbf{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g)(\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}) + \frac{1}{2} (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g \cdot \mathbf{m}) + \frac{1}{2} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}, \quad (3.28)$$

$$H = (\Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}})^2, \quad (3.29)$$

$$I = (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}})^2. \quad (3.30)$$

Dabei ist \mathbf{m} der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipols im molekülfesten Koordinatensystem, $\Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}$ die Änderung des effektiven Dipols und $\Delta \bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}$ die Änderung der Polarisierbarkeit beim Übergang in den Anregungszustand ($a \leftarrow g$). Die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsdipols μ_{ag} wird durch die Skalare $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sowie durch die Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ beschrieben:

$$S^{(1)} = |\boldsymbol{\mu}_{ag}|^{-2} [\text{sp}(\tilde{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{ag}) + \boldsymbol{\mu}_{ag} \cdot {}^1 \boldsymbol{\beta}_{ag}], \quad (3.31)$$

$$S^{(2)} = |\boldsymbol{\mu}_{ag}|^{-2} [\text{sp}^2(\boldsymbol{\alpha}_{ag}) + \text{sp}(\boldsymbol{\alpha}_{ag} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{ag}) + 2\boldsymbol{\mu}_{ag} \cdot {}^2 \boldsymbol{\beta}_{ag}], \quad (3.32)$$

$$\mathbf{R}^{(1)} = 2 \left| \mu_{\text{ag}} \right|^{-2} \tilde{\alpha}_{\text{ag}} \cdot \mu_{\text{ag}}, \quad (3.33)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2 \left| \mu_{\text{ag}} \right|^{-2} \left[\alpha_{\text{ag}} + \text{sp}(\alpha_{\text{ag}}) \cdot \mathbf{1} \right] \cdot \mu_{\text{ag}}. \quad (3.34)$$

3.8.2 Aufbau der Apparatur für elektrooptische Messungen

Die verwendete Apparatur für die elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde bereits in [76, 77] ausführlich beschrieben. Eine Skizze der Apparatur ist in Abb. 3.11 gegeben.

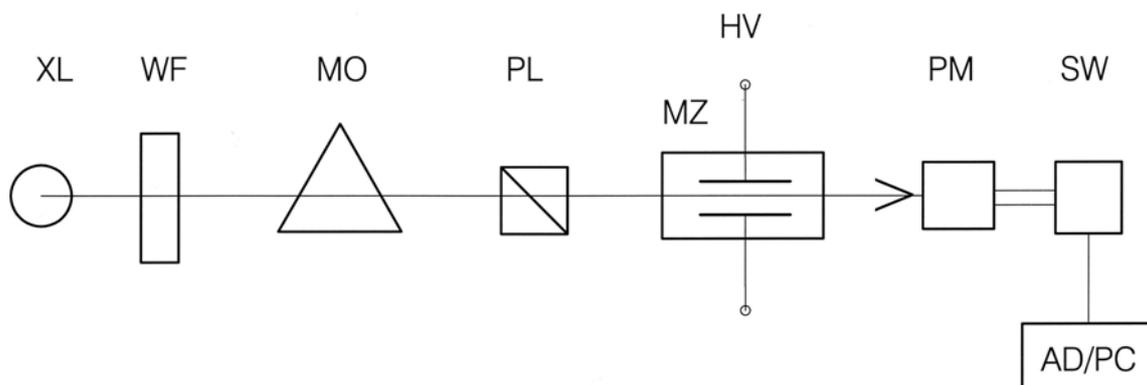


Abb. 3.11 Blockschaltbild der Apparatur der elektrooptischen Absorptionsmessungen. XL: Xenonlampe, WF: Wasserfilter, MO: Monochromator, PL: Polarisator, MZ: Messzelle, HV: modulierte Hochspannung, PM: Photo-multiplier, SW: Stromspannungswandler, AD/PC: Analog-Digital-Wandler/ Personal-Computer.

Der Monochromator MO selektiert die gewünschte Wellenlänge aus dem Licht einer Xenonlampe XL. Um den Monochromator vor der Wärmestrahlung der Xenonlampe zu schützen, wird er von einem Wasserfilter abgeschirmt. Der Polarisator PL lässt nur das Licht der jeweils gewünschten Polarisationsrichtung passieren, das dann die Messzelle MZ durchstrahlt, an der das modulierte Hochspannungsfeld anliegt. Der austretende Photonenstrom wird vom Photo-multiplier PM detektiert und dessen Signal wird dem Stromspannungswandler SW zugeführt. Im Stromspannungswandler SW wird der Photonenstrom in eine Spannung umgewandelt und in einen Gleichspannung- und Wechselspannungsanteil aufgetrennt. Der Wechselspannungsanteil wird an den Lock-In-Verstärker und der Gleichspannungsanteil an den Computer über einen Analog-Digital-Wandler geleitet. Alle elektrooptischen Absorptionsmessungen, die in dieser Arbeit beschrieben sind, wurden bei 298 K durchgeführt. Die Konzentration der

vermessenen Lösungen wurde so gewählt, dass die maximale Extinktion im betrachteten Wellenlängenbereich zwischen 0.8 und 1.2 lag. Die Messzeit pro Punkt betrug je nach Güte des Signals 0.2 bis 1 Minute. Die zugehörigen Absorptionsspektren wurden wie in Kap. 3.7 beschrieben ist aufgenommen.

3.9 Cyclovoltametrische Experimente

Eine elektrochemische Zelle besteht aus mindestens zwei Elektroden, weil das Potential einer gegebenen Elektrode (Arbeitselektrode) nur im Verhältnis zu einer anderen Elektrode (Bezugselektrode) gemessen werden kann. Das Potential der Referenzelektrode muss möglichst konstant sein. Ein Elektrolyt sorgt in einer elektrochemischen Zelle für eine bessere und ungehinderte Ionenbewegung. In einem Cyclovoltametrieexperiment wird ein externes Potential an die Zelle angelegt. Zur besseren Steuerung des extern angelegten Potentials wird eine dritte Elektrode (Hilfselektrode) verwendet. Die Arbeitselektrode ist die Elektrode, an der die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Die zweite Funktionselektrode ist die Bezugselektrode. Das Potential dieser Elektrode ist konstant genug, um es als Bezugsstandard für die anderen beiden Elektroden verwenden zu können. Der Messaufbau ist in Abb. 3.12 dargestellt.

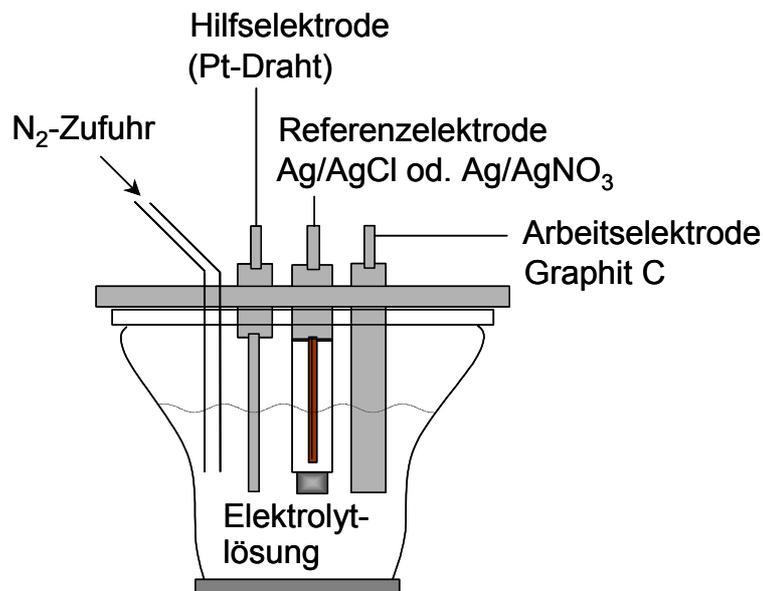


Abb. 3.12 Elektrochemische Zelle für cyclovoltametrische Messungen.

Bei einem Experiment wird die Spannung zuerst am Ausgangspotential gehalten, in dem die zu untersuchende Substanz ganz in der reduzierten Form vorliegt und keine Elektrolyse

auftritt. Folglich fließt kein Strom. Die Spannung wird kontinuierlich in die positive Richtung erhöht, bis die reduzierte Substanz an der Elektrodenoberfläche komplett oxidiert ist. Dann wird in der gleichen Art und Weise in die umgekehrte Richtung die Spannung erhöht bis das Ausgangspotential erreicht ist. Sobald die Spannung den Ausgangswert erreicht, ist das Experiment beendet. Typische Cyclovoltogramme für reversible und irreversible Systeme sind in Abb. 3.13 und 3.14 dargestellt.

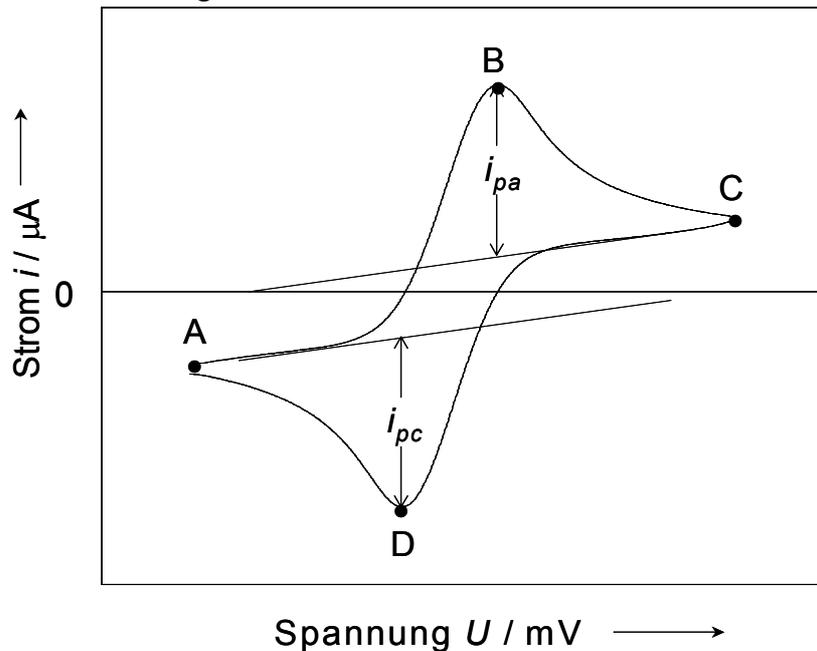


Abb. 3.13 Cyclovoltammogramm eines reversiblen Systems.

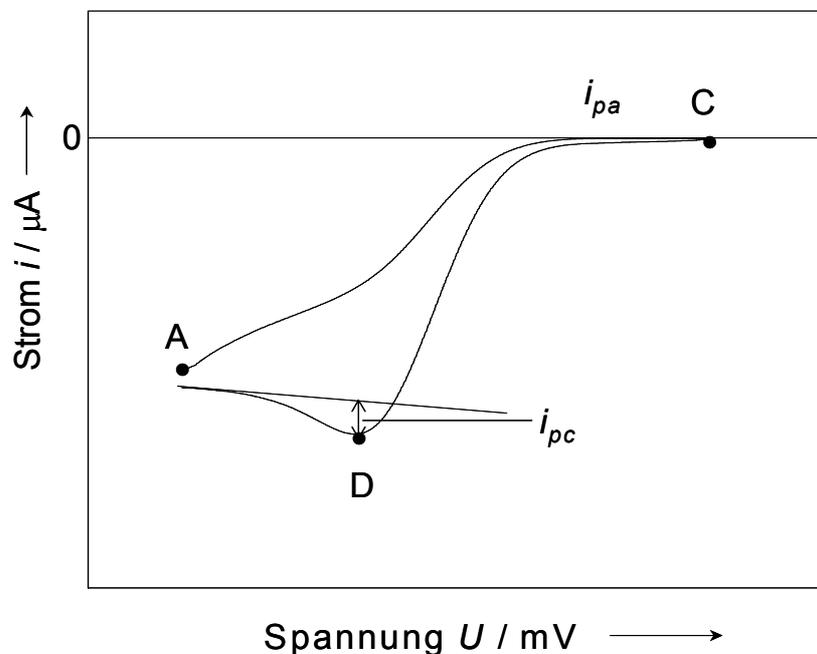


Abb. 3.14 Cyclovoltammogramm eines irreversiblen Systems.

Am Anfang des Experimentes, enthält die Maßlösung nur die reduzierte Form R. Am Punkt A geschieht noch keine Nettoumwandlung von R in die oxidierte Form O. Bei einer Erhöhung des Potentials nähert sich die Spannung dem Redoxpotential und es entsteht ein ansteigender Nettoanodenstrom, der exponentiell mit dem Potential steigt. Am Punkt B ist das Potential groß genug, um die reduzierte Form R komplett in die oxidierte Form O zu oxidieren. Die Oxidation ist am Punkt C vollständig. Nach Kehrerung des Scans am Punkt C nimmt der Strom kontinuierlich ab, bis das Potential das Redoxpotential am Punkt D erreicht hat. Wenn ein Redoxsystem während des ganzen Scans im Gleichgewicht bleibt, dann ist die elektrochemische Reaktion reversibel. Das heißt, das Gleichgewicht erfordert, dass die durch die Nernstsche Gleichung gegebenen Oberflächenkonzentrationen von O und R konstant bleiben. Unter diesen Bedingungen ist das Spitzenstromverhältnis (i_{pa}/i_{pc}) für alle Scangeschwindigkeiten gleich eins. Im Gegensatz dazu ist es in einem irreversiblen System ungleich eins.

3.10 DSC-Messungen

Ohne ein extern angelegtes Feld sind die EO-Moleküle im Polymer zufällig angeordnet. Die Ausrichtung der EO-Moleküle wird erzielt, indem ein starkes elektrisches Feld angelegt wird. Der Grad der Ausrichtung hängt von der Größe des elektrischen Felds, der molekularen Eigenschaft der Chromophore und der Glasübergangstemperatur T_g der PR-Probe ab. Da unterhalb T_g die EO-Moleküle glasartig, d.h. annähernd festeingefroren sind, können sie sich im elektrischen Feld nicht ausrichten. Die Glasübergangstemperatur ist daher ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von PR-Proben. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Probe wird die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry DSC) angewendet. Thermogravimetrische Analyse (TGA) gibt Informationen über die Wärmebeständigkeit des zu analysierenden Materials, während DSC zusätzliche Informationen über Schmelzenthalpie und die Glasbildung liefert. Für die TGA von reinem IDOP20 wurde eine Probenmenge von 10.7 mg verwendet. Die Probe wurde zwischen 30 und 400 °C bei einer Heizrate von 20 K/min gemessen. In DSC-Messungen wird ein kleiner Tiegel mit einer zu analysierenden Probe und eine Referenz (meist leerer Tiegel) mit einer konstanten Leistung aufgeheizt. Zunächst nimmt die Temperatur linear mit der Zeit zu. Der

Temperaturunterschied in den beiden Zellen (Probe und Referenz) wird dabei auf Null kompensiert. Unterliegt die Probe einer Umwandlung, so verändert sich ihre Temperatur. Diese daraus resultierende Temperaturdifferenz wird detektiert und durch eine Zusatzheizung der Temperatursgleich durchgeführt. Die differenzielle Heizleistung wird als Funktion der Zeit aufgenommen und stellt die Grundlage für die Bestimmung der Phasenumwandlungsgrößen dar.

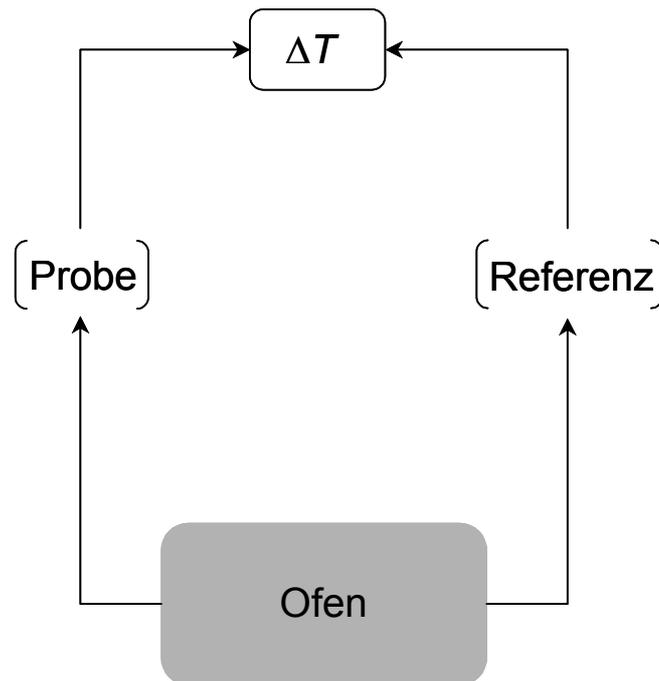


Abb. 3.15 Messanordnung für die Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) zur Messung der Glasübergangstemperatur.

Die benötigte Wärme wird als elektrische Leistung P zugeführt, welche mit der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p der Zelle zusammenhängt.

$$C_p dT = P dt, \quad (3.35)$$

wobei t die Zeit und T die Temperatur bedeutet. Für die differenzielle Wärmekapazität ΔC_p gilt:

$$\Delta C_p = C_{p, \text{Probe}} - C_{p, \text{Referenz}} = (P_{p, \text{Probe}} - P_{p, \text{Referenz}}) \frac{dt}{dT}, \quad (3.36)$$

Die spezifische Phasenumwandlungsenthalpie $\Delta_{tr}H$ ergibt sich aus der Integration von Gl. (3.36)

$$\Delta_{tr}H = \int_{T_A}^{T_E} \Delta C_p dT . \quad (3.37)$$

Das Schmelzen und der Glasübergang sind endotherme Vorgänge, d.h. Energie wird der Probe zugeführt. Beim exothermen Kristallisationsprozess wird Wärme von der Probe in die Umgebung abgegeben. Eine typische DSC-Meßkurve besteht aus einer Auftragung des einwaagebezogenen Wärmeflusses gegen die Temperatur. Einige ausgeprägte Kurvenabschnitte, wie Glasübergang und Schmelzen, sind für die Probe charakteristische Größen, anhand derer das thermische Verhalten bewertet werden kann. Für die DSC-Analyse werden Substanzmengen zwischen 5 und 10 mg verwendet. Die Proben werden in dem Temperaturbereich zwischen -10 und 200 °C mit einer Heiz- und Abkühlrate von 20 und 10 K / min mehrere Male gemessen. Durch das erste Aufheizen wird die thermische Vorgeschichte sowie flüchtige Bestandteile entfernt. Beim zweiten Aufheizen wird die Glasübergangstemperatur T_g , die Schmelztemperatur T_m und die Schmelzenthalpie $\Delta_{fus}H$ bestimmt. Die Abkühlvorgänge ermöglichen die Erkennung und Quantifizierung von Prozessen wie der Kristallisation. Die Einwaagemenge hat einen deutlichen Einfluss auf das Messergebnis. Eine zu kleine Menge führt zu einem geringen Messeffekt und die Messgenauigkeit wird dadurch beeinträchtigt. Eine zu große Einwaage führt zu einem ungleichmäßigen und verzögerten Aufheizen der Probe und die Glasübergangstemperatur nimmt zu. Einen ähnlichen Einfluss wie die Einwaage hat die Aufheizrate. Bei steigender Aufheizrate werden erhöhte Glasübergangswerte erhalten. Bei sehr niedrigen Aufheizraten sind die Glasübergänge oft schlecht oder überhaupt nicht zu erkennen, da sich die Umwandlung kontinuierlich über einen sehr weiten Temperaturbereich erstreckt. Daher wird bei den Messungen dieser Arbeit wurde eine Aufheizrate von 20 K min^{-1} verwendet. Der Glasübergang erstreckt sich je nach den thermophysikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz über einen unterschiedlichen Temperaturbereich.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse vorgestellt. Es wird zuerst die Charakterisierung der EO-Chromophore in Lösung bezüglich ihrer Eignung für photorefraktive Anwendungen anhand der Kerr-Suszeptibilität vorgestellt und die Dimerisierungsanalyse im Zusammenhang mit deren Auswirkungen auf die PR-Eigenschaften der Chromophore diskutiert. Weiterhin wird auf die Materialeigenschaften der Chromophore und der PR-Komponenten eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse der holographischen, ellipsometrischen sowie der Kerr-Messungen dargestellt und ausführlich diskutiert.

4.1 Charakterisierung der Chromophore in Lösung

Die Eignung der Chromophore für PR-Anwendungen wurde anhand der Kerr-Gütezahl bestimmt. Die zur Berechnung der Kerr-Gütezahl benötigten molekularen Größen sind durch optische und elektrooptische Experimente zugänglich. Aus den optischen Absorptionmessungen wurden die Wellenlängen λ_{ag} des Absorptionsmaximums des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs und der zugehörige Wert des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε_{max} bestimmt (Abb. 4.1 und 4.2).

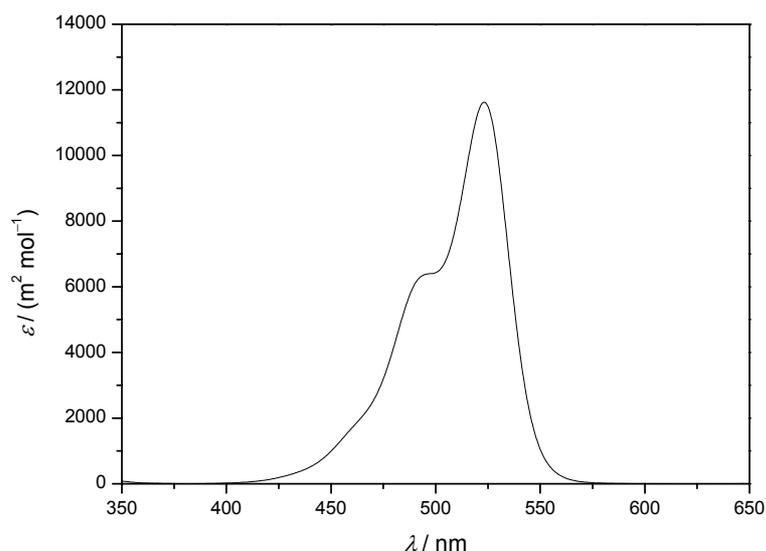


Abb. 4.1 Optisches Absorptionsspektrum von IDOP20 in 1,4-Dioxan bei $T = 298$ K.

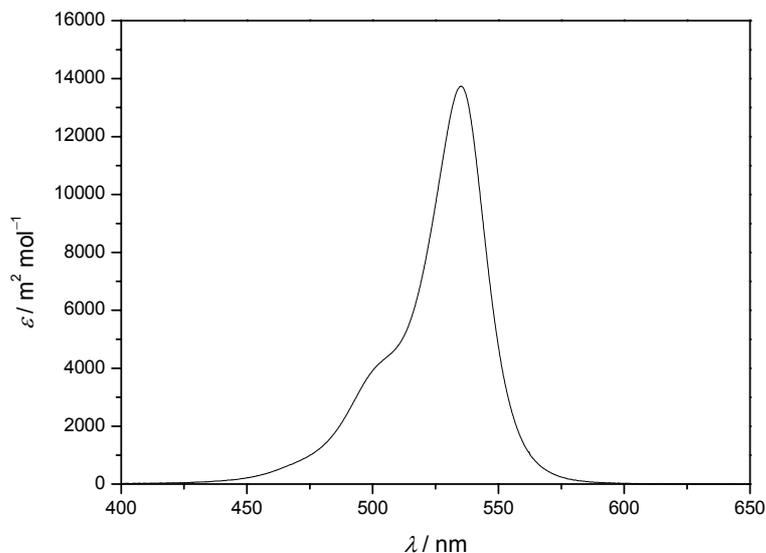


Abb. 4.2 Optisches Absorptionsspektrum von ATOP1 in Dioxan bei $T = 298$ K.

Beide Substanzen weisen einen für Chromophore im „Cyaninlimit“ typischen intensiven, isolierten $\pi\pi^*$ -Übergang im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 600 nm auf. Substanzen mit schmalen Absorptionsbanden haben den Vorteil, dass sie bei Wellenlängen nahe am Absorptionsmaximum keine hohen Absorptionsverluste aufweisen. Dadurch können größere Dispersionsverstärkungen ermöglicht werden. Die Absorptionskoeffizienten weisen sehr große Werte von $11800 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ für IDOP20 und $14000 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ für ATOP1 auf. Die Schulter bei 494 nm und 503 nm im Spektrum von IDOP20 und ATOP1 können als Schwingungsprogressionen identifiziert werden [78].

Durch Integration der jeweiligen Spektren über die gesamten Elektronenanregungsbanden wurden die integralen Absorptionen und daraus die Übergangsdipolmomente nach Gl. (3.13) bestimmt. Ferner wurden aus den optischen Messungen die Werte für λ_{ag} , ϵ_{max} und μ_{ag} ermittelt. Diese sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1 Daten aus Absorptionsspektren der Verbindungen IDOP20 und ATOP1.

		IDOP20	ATOP1
λ_{ag}	/ nm	523	535
ϵ_{max}	/ ($\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	11624	13742
μ_{ag}	/ (10^{-30} C m)	34.0	31.9

Für die EOA-Messungen wurden die selben Lösungen, wie für die optischen Absorptionsmessungen verwendet. Hierbei wurde nach Gl. (3.20) L jeweils über die ganze Absorptionsbande bestimmt. Die Messpunkte wurden unmittelbar nacheinander für die Polarisationswinkel $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ aufgenommen. Die Absorptionsspektren wurden zur Bestimmung der Funktionen t und u numerisch differenziert. Hierbei wurde das Spektrum abschnittsweise durch ein Polynom dritten Grades bei einer Stützstellenzahl von 39 angenähert. Zur Festlegung des Auswertebereiches der EOAM muss eine eventuelle Bandenüberlagerung berücksichtigt werden. Um das Spektrum auf Bandenüberlagerung zu prüfen, wurde eine Linearkombination aus den elektrooptischen Messwerten gebildet. Für eine einheitliche Parallelbande sollte die Linearkombination L_p wellenzahlenunabhängig einen nahezu konstanten Wert von $E - 6D$ liefern [79].

$$L_p(\tilde{\nu}) = 6[L(\varphi = 0^\circ, \tilde{\nu})] - 3[L(\varphi = 90^\circ, \tilde{\nu})] \approx E - 6D \approx 2\mu_g^2 / (k_B T)^2. \quad (4.1)$$

Diese vereinfachte Datenanalyse ist für IDOP20 und ATOP1 angewendet worden und ist in Abb. 4.3 und 4.4 dargestellt.

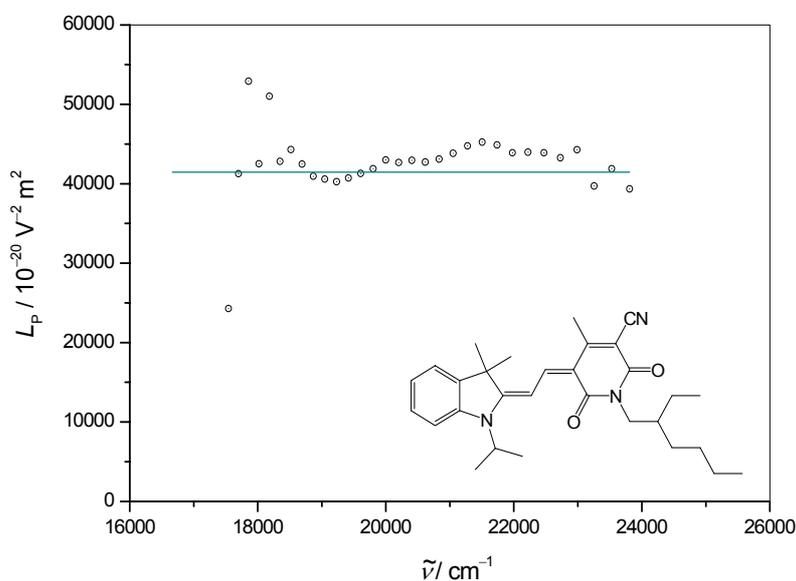


Abb. 4.3 Linearkombination L_p aus EOA-Messung von IDOP20. Die durchgezogene Linie ist der Wert für $E - 6D$.

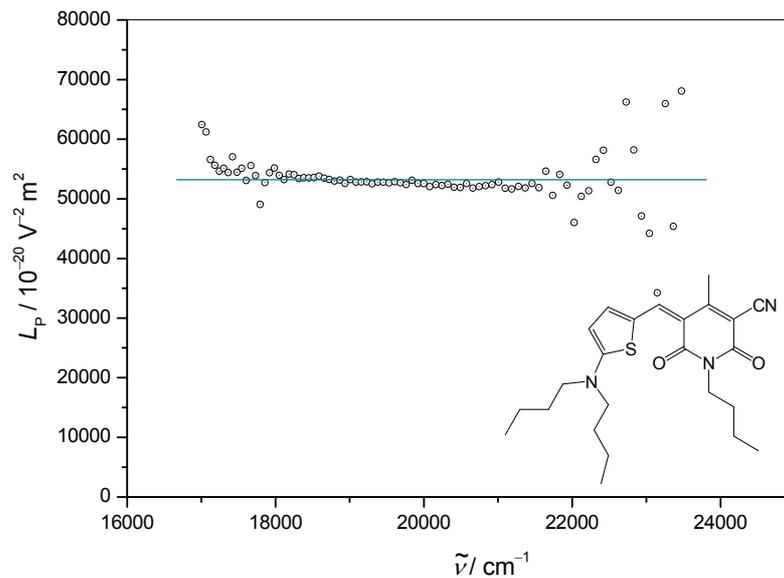


Abb. 4.4 Linearkombination L_p aus der EOA-Messung von ATOP1. Die durchgezogene Linie ist der Wert für $E - 6D$.

Die elektrooptischen Daten wurden in den Wellenzahlenbereichen konstanter L_p zur Auswertung herangezogen. Im Falle IDOP20 bleibt L_p im Bereich zwischen 17670 und 23805 cm^{-1} annähernd konstant, während dieser Bereich für ATOP1 zwischen 17024 und 22250 cm^{-1} liegt. Die in den Graphen erkennbaren starken Abweichungen im langwelligen Bandenfuß entstanden durch kleine Werte des Messsignals. Dadurch resultieren große relative Fehler. Durch nichtlineare Ausgleichsrechnung wurde die Kurve des mit dem Absorptionsspektrum multiplizierten L -Signals an die Messpunkte angepasst (Abb. 4.5 und 4.6).

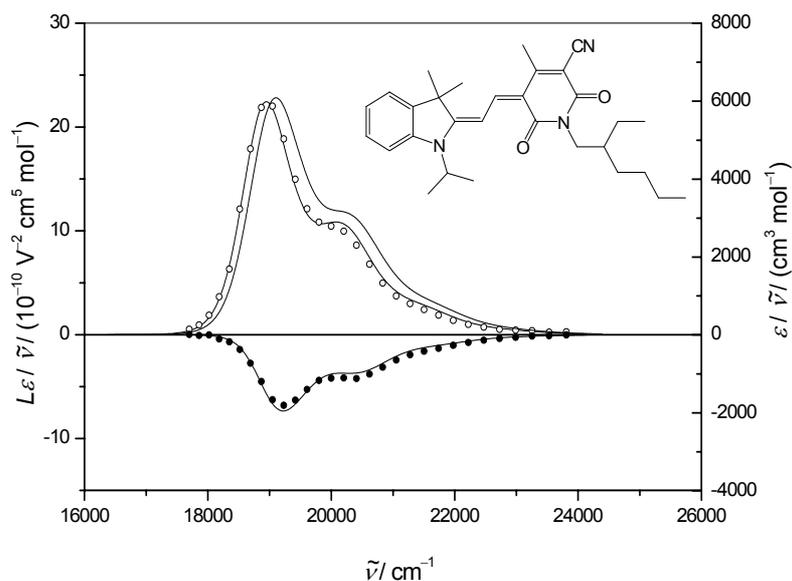


Abb. 4.5 Optisches ($\varepsilon/\tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon/\tilde{\nu}$) von IDOP20 in 1,4-Dioxan bei $T = 298 \text{ K}$. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (\circ : $\varphi = 0^\circ$) und senkrechte Polarisation (\bullet : $\varphi = 90^\circ$), sowie die zugehörigen nichtlinearen Regressionskurven.

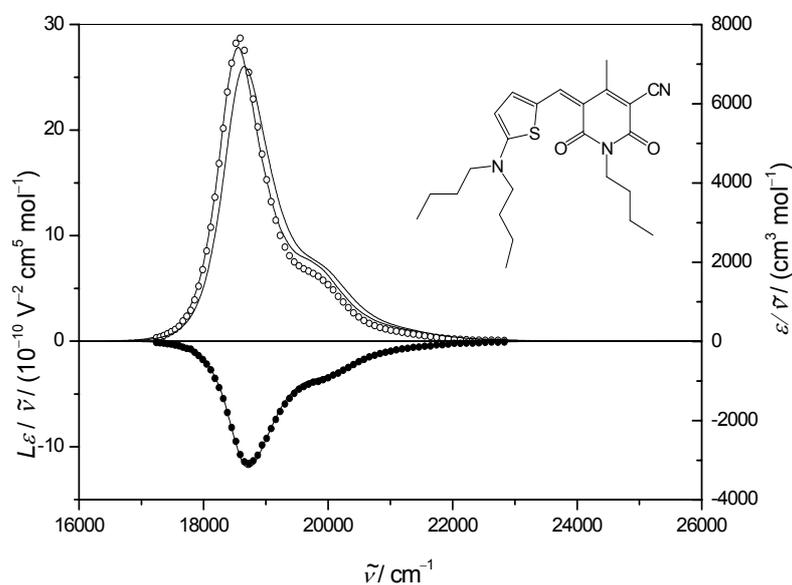


Abb. 4.6 Optisches ($\varepsilon/\tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon/\tilde{\nu}$) von ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298 \text{ K}$. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (\circ : $\varphi = 0^\circ$) und senkrechte Polarisation (\bullet : $\varphi = 90^\circ$), sowie die zugehörigen nichtlinearen Regressionskurven.

Aus dieser Regression erhält man die elektrooptischen Koeffizienten D bis I . Dabei zeigte sich, dass der Einfluss der zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums sehr gering ist, daher wurden die Koeffizienten H und I gleich Null gesetzt. Die Koeffizienten D bis G der Verbindungen IDOP20 und ATOP1 sind in Tab.4.2 dargestellt.

Tab. 4.2 Elektrooptische Koeffizienten von IDOP20 und ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298$ K.

EOA-Koeffizienten	IDOP20	ATOP1
$D / (10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2)$	1133 ± 145	416 ± 120
$E / (10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2)$	48261 ± 872	55704 ± 717
$F / (10^{-20} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2)$	1809 ± 242	1346 ± 153
$G / (10^{-20} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2)$	1887 ± 242	1415 ± 153

IDOP20 und ATOP1 können in guter Näherung als lineare, eindimensionale Donor-Akzeptor-Chromophore behandelt werden. Unter dieser Voraussetzung gilt, dass der Dipol im elektronisch angeregten Zustand die gleiche Richtung im molekülfesten Koordinatensystem besitzt, wie im Grundzustand. Es gilt weiter, dass das Übergangsdipolmoment näherungsweise parallel zum Grundzustandsdipol liegt. Diese Annahme konnte durch unabhängige Permittivitäts-, Kerr- und Frequenzverdopplungsmessungen bestätigt werden [49, 80]. Für die Auswertung wurde weiterhin vorausgesetzt, dass die Terme $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ und alle Terme, welche die Polarisierbarkeiten enthalten, zu vernachlässigen sind [81]. Es wird auch $\mathbf{R}^{(1)} = 2\mathbf{R}^{(2)}$ vorausgesetzt [82]. Im Rahmen dieser Näherungen sind F und G näherungsweise gleich, deshalb wird ihr Mittelwert zur Berechnung der Dipolmomentänderung herangezogen. Die so vereinfachten Gleichungen für die elektrooptischen Koeffizienten D bis G können dann wie folgt umgeformt werden:

$$\mu_g = \frac{k_B T}{f} \left(\frac{E - 6D}{2} \right)^{1/2}, \quad (4.2)$$

$$\Delta\mu = \frac{(F + G)/2}{f^2 \mu_g / (k_B T) + (k_B T \cdot D / \mu_g)}, \quad (4.3)$$

$$f = \frac{\varepsilon^0 (\varepsilon^\infty + 2)}{2\varepsilon^0 + \varepsilon^\infty} \quad (4.4)$$

Die so ermittelten Werte sind für IDOP-20 und ATOP1 in Tab. 4.3 zusammengestellt.

Tab. 4.3 Grundzustandsdipolmomente und Dipoländerungen aus EOA-Messungen der Verbindungen IDOP20 und ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298$ K.

Verbindung	IDOP20	ATOP1
$\mu_g / (10^{-30} \text{ C m})$	42.2 ± 0.6	47.9 ± 0.5
$\Delta\mu / (10^{-30} \text{ C m})$	9.1 ± 0.9	6.0 ± 0.5

Beim Vergleich zwischen optischen und elektrooptischen Spektren erkennt man zwei Effekte. Der erste Effekt ist der Elektrodichroismus. Dieser wird verursacht durch die Orientierung der Chromophore unter dem Einfluss des externen elektrischen Feldes. Der zweite Effekt ist die Bandenverschiebung (Stark-Effekt). Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Wechselwirkung des Grundzustands- und Anregungszustandsdipolmoments mit dem elektrischen Feld. Dadurch kommt es zu einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand ($W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$) und damit zu einer Blauverschiebung (Hypsochromie) bzw. Rotverschiebung (Bathochromie) der Absorptionsbande im elektrischen Feld [82]. Bei IDOP20 und ATOP1 konnte für die parallele Polarisationsrichtung des Lichtes relativ zum elektrischen Feld eine Zunahme und im Falle einer senkrechten Polarisation eine Abnahme der Absorption beobachtet werden. Der gefundene positive Elektrodichroismus beruht auf der Ausrichtung der Substanzen im elektrischen Feld aufgrund ihres Dipolmomentes μ_g und rechtfertigt die zur Auswertung der EOA-Daten gemachten Annahmen. Aus der Stärke des Elektrodichroismus wurde die Größe μ_g ermittelt. Die EOA-Spektren der beiden Verbindungen zeigen auch eine leichte bathochrome Verschiebung. Dieser Effekt wird durch eine positive Änderung des Dipolmomentes $\Delta\mu$ bei der Anregung hervorgerufen, was bedeutet, dass das Dipolmoment im angeregten Zustand μ_a leicht größer ist als im Grundzustand μ_g . Eine rechnerische Bestimmung von $\Delta\mu$ aus den L -Werten bestätigt diese qualitative Aussage aufgrund der Bandenverschiebung. Für beide Chromophore wurden relativ kleine Dipoldifferenzen $\Delta\mu < 10.0 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ermittelt. Dies zeigt, dass die beiden Chromophore mit $c^2 \approx 0.44$ (Tab. 4.4) in der Nähe des Cyaninlimits liegen. Anschließend können die Größen $\delta\alpha_0$ und β_0 aus den durch die optischen und elektro-

optischen Methoden erhaltenen Größen λ_{ag} , μ_{ag} , μ_g und $\Delta\mu$ unter Verwendung von Gln. (2.141) und (2.142) berechnet werden. Diese sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4 Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung $\delta\alpha_0$, Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β_0 und c^2 -Werte für IDOP20 und ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298$ K.

Verbindung		IDOP20	ATOP1
$\delta\alpha_0$	$/ (10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^2)$	61.0 ± 0.0	51.5 ± 0.0
β_0	$/ (10^{-50} \text{ CV}^{-2} \text{ m}^2)$	44.1 ± 4.1	25.2 ± 2.0
c^2		0.43	0.45

Daraus lassen sich nach Gl. (2.140) die Kerr-Gütezahlen (F_0^{Kerr}) berechnen. Die in Gl. (2.140) angegebene Definition der Gütezahl basiert auf dem Zweiniveaumodell. F_0^{Kerr} kann auch aus der molaren Suszeptibilität dritter Ordnung $\zeta_{zzzz}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ nach Gl.(2.149) direkt berechnet werden. Die mit den beiden Methoden ermittelten Gütezahlen für IDOP20, ATOP1 und 2BNCM sind in Tab. 4.5 zusammen mit den Gütezahlen bei 680, 780 und 820 nm aufgelistet.

Tab. 4.5 Gütezahlen für IDOP20 und ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298$ K.

Verbindung		IDOP20	ATOP-20	2BNCM
$(F_0^{\text{Kerr}})^a$	$/ (10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ mol kg}^{-1})$	1.15	1.37	0.27
$(F_0^{\text{Kerr}})^b$	$/ (10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ mol kg}^{-1})$	1.21	1.23	0.27
$(F_{\lambda=820}^{\text{Kerr}})^a$	$/ (10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ mol kg}^{-1})$	1.91	2.34	0.34
$(F_{\lambda=780}^{\text{Kerr}})^a$	$/ (10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ mol kg}^{-1})$	2.05	2.57	0.35
$(F_{\lambda=680}^{\text{Kerr}})^a$	$/ (10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ mol kg}^{-1})$	2.76	3.57	0.39
(a)	Abgeschätzt über Zweiniveaumodell.			
(b)	Abgeschätzt über Kramers-Kronig-Transformation.			

Die aus den beiden Methoden ermittelten Gütezahlen stimmen nach diesen Rechnungen gut überein.

Des Weiteren wurden die elektronischen Eigenschaften für IDOP20 und ATOP1 mittels semiempirischer Rechnungen bestimmt. Daraus ergaben sich das jeweilige HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) sowie die Übergangs- und Differenzdichte.

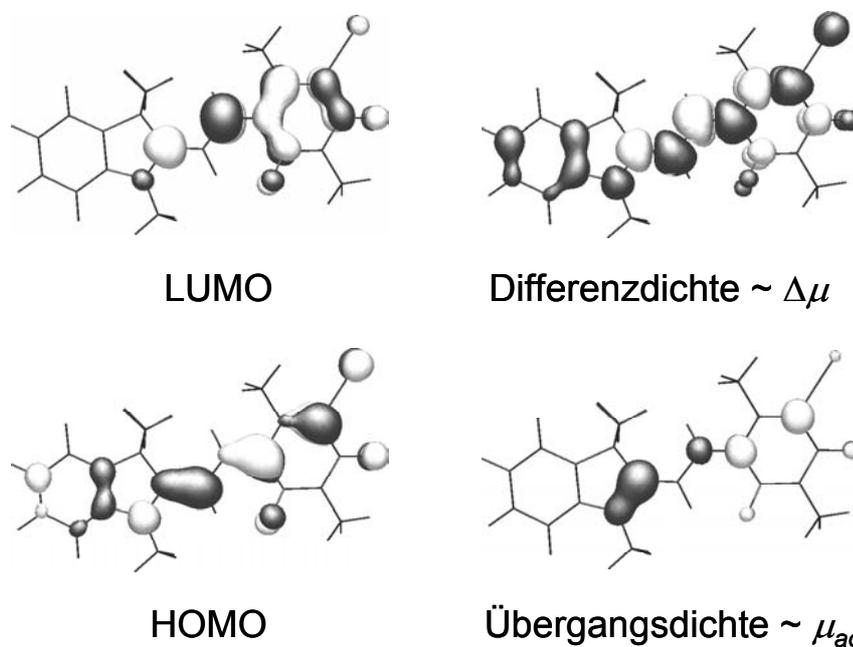


Abb. 4.7 Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen an IDOP20. Zur Vereinfachung wurden die Alkylreste durch Methylgruppen ersetzt.

Die molekularen Eigenschaften wurden mit der CNDO/S-Methode [83] (für AM1 optimierte Geometrie [84]) berechnet. Daraus ergaben sich Strukturen für HOMO und LUMO, bei denen die Anzahl der Knoten in den Übergangsdichten minimiert und in den Differenzdichten maximiert sind (Abb. 4.7). Folglich ist der Betrag des Übergangsdipols in beiden Fällen maximiert, während die Dipoldifferenzen nahe bei Null liegen. Die Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen stimmen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen gut überein.

Wie bereits im Theorieteil erwähnt, zeigen die EO-Chromophore in PR-Materialien eine verstärkte Neigung zur Dimerisierung. Um diese Erscheinung zu untersuchen, wurden konzentrationsabhängige optische Absorptionsmessungen an beiden Chromophore in Dioxan durchgeführt. Bei den Messungen wurde eine unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit für beide Chromophore beobachtet. Aus den erhaltenen Extinktionswerten wurden unter

Verwendung des Lambert-Beer-Gesetzes die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε berechnet. Die Spektren sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

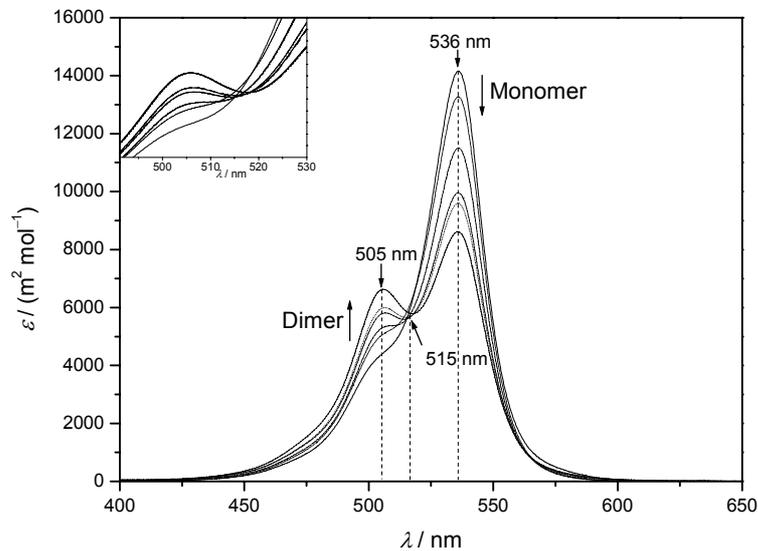


Abb.4.8 Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von ATOP1 in 1,4-Dioxan bei $T = 298 \text{ K}$ für den Konzentrationsbereich von $1.14 \cdot 10^{-6} - 1.20 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die Pfeile zeigen die Entwicklung der Banden bei Erhöhung der Konzentration.

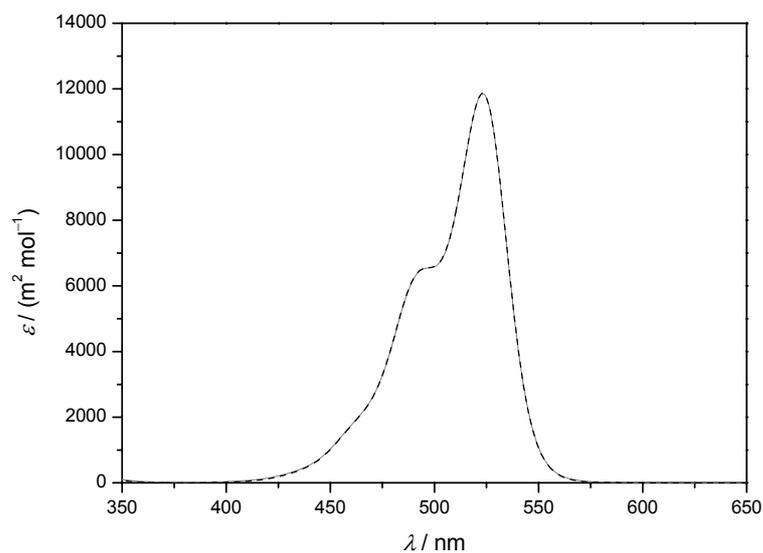


Abb. 4.9 Konzentrationsabhängige optische Absorptionsspektren von IDOP20 in 1,4-Dioxan bei $T = 298 \text{ K}$ für die Konzentration $3.72 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (—) und $1.77 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (···).

Bei Erhöhung der Konzentration wurde bei ATOP1 eine Verstärkung der Seitenbande bei 505 nm beobachtet (Abb. 4.8). Des Weiteren wurde ein isosbestischer Punkt bei 515 nm festgestellt. Die Existenz eines definierten isosbestischen Punktes lässt auf die Existenz zweier sich im Gleichgewicht befindlicher Spezies schließen und ermöglicht die Ermittlung der Dimerisierungskonstanten K_{dim} aus den Spektren. Für ATOP1 wurde $K_{\text{dim}} = 73 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ unter Verwendung von Gl. (2.154) mittels nichtlinearer Regressionsanalyse ermittelt. Bei IDOP20 konnte in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine Dimerenbildung festgestellt werden. Diese Tatsache lässt sich mit den hohen sterischen Ansprüchen der 3,3'-Dimethylmethylengruppen erklären, welche eine koplanare Annäherung der beiden Chromophormoleküle verhindern. Aus der Dimerisierungskonstante konnte für ATOP1 eine freie Dimerisierungsenthalpie $\Delta_{\text{dim}}G^*$ von $-10.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 298 K mittels Gl. (2.155) ermittelt werden.

Ferner wurde zur Bestimmung weiterer thermodynamischer Größen temperaturabhängige optische Absorptionsmessungen an ATOP1 bei einer bestimmten Konzentration durchgeführt. In Abb. 4.10 sind die Ergebnisse der Messungen angezeigt.

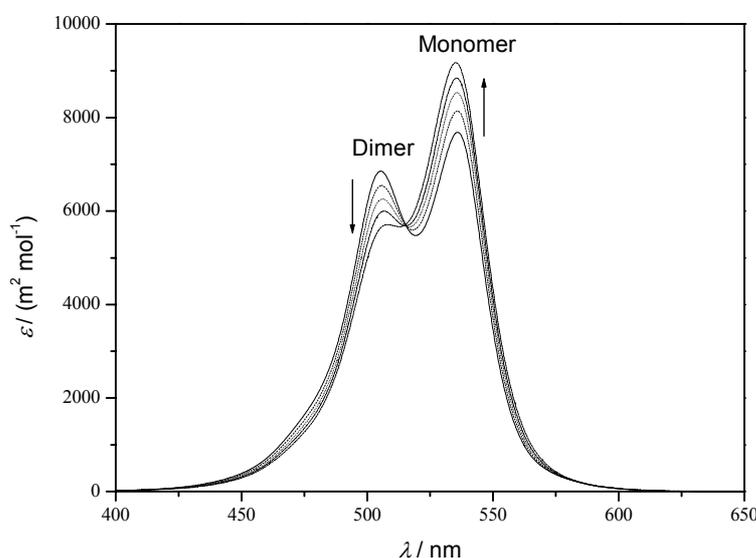


Abb. 4.10 Temperaturabhängige optische Absorptionsspektren von ATOP1 der Konzentration $1.14 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ in 1,4-Dioxan für einen Temperaturbereich von 15 – 60 °C. Die Pfeile zeigen die Entwicklung der Monomer/Dimer-Banden bei Erhöhung der Temperatur.

Durch Erhöhung der Temperatur wird die kinetische Energie der Moleküle, welche proportional zu $k_B T$ ist, erhöht. Diese Energiezunahme wirkt den elektrostatischen Kräften entgegen, welche für den Zusammenhalt der beiden Monomere verantwortlich sind. Deshalb wird durch Temperaturerhöhung eine Zunahme an Monomerkonzentration und eine entsprechende Abnahme an Dimerenkonzentration erwartet. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden. Eine Temperaturerhöhung hatte eine Abnahme des Dimer-Peaks bei 505 nm zur Folge, während gleichzeitig der Monomer-Peak zunahm. Dies bedeutet, dass die Konzentration des Monomers und des Dimers und somit die Dimerisierungskonstante sich temperaturabhängig ändern. Aus den temperaturabhängigen Messungen konnten die thermodynamischen Größen $\Delta_{\text{dim}}H^*$ mit -129 kJ mol^{-1} und $\Delta_{\text{dim}}S^*$ mit 39.2 J mol^{-1} für ATOP1 ermittelt werden. Da sich bei IDOP20 in der Dimerisierungsanalyse kein Dimerenbildungsverhalten zeigte, wurden die temperaturabhängigen Messungen mit diesem Chromophor nicht durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass IDOP20 in PR-Materialien eine geringere Aggregationstendenz zeigen sollte.

4.2 Charakterisierung der Materialeigenschaften von IDOP20

Der ideale elektrooptische Chromophor für photorefraktive Anwendungen muss ein größtmögliches elektrooptisches Antwortverhalten zeigen. Außerdem muss der Chromophor thermische, chemische und photochemische Stabilität sowie elektrische und strukturelle Kompatibilität mit dem photoleitenden Polymer aufweisen. Die Charakterisierung dieser Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

4.2.1 Thermische Eigenschaften von IDOP20

Die thermische Stabilität des IDOP20-Chromophors wurde durch TGA und DSC analysiert. Das Messergebnis der TGA ist in Abb. 4.11 dargestellt. Bei der TGA wurde bis $280 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Massenveränderung beobachtet, oberhalb $280 \text{ }^\circ\text{C}$ trat Zersetzung ein. Da bei der Probenherstellung maximal auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird, kann eine Zersetzung während der Probenherstellung ausgeschlossen werden.

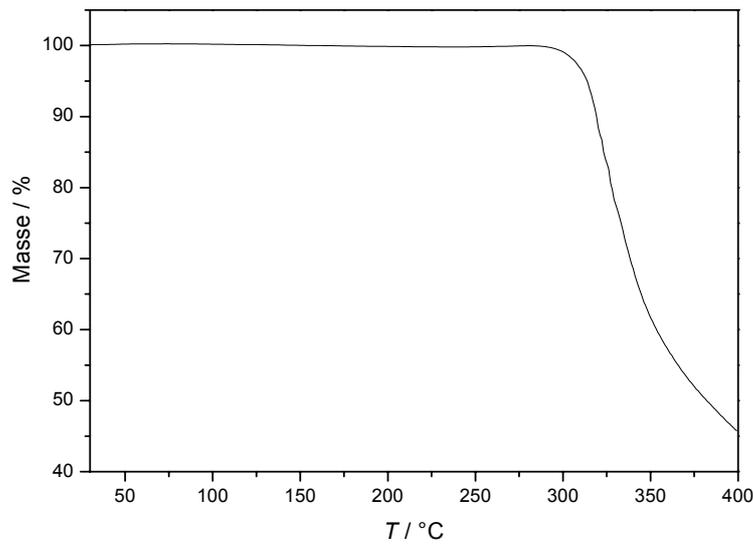


Abb. 4.11 Ergebnis der TGA an reinem IDOP20.

Ferner wurden zur Bestimmung der Glasübergangs- (T_g) und Schmelztemperatur (T_m), sowie der Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}}H$ DSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 4.12 zusammengefasst.

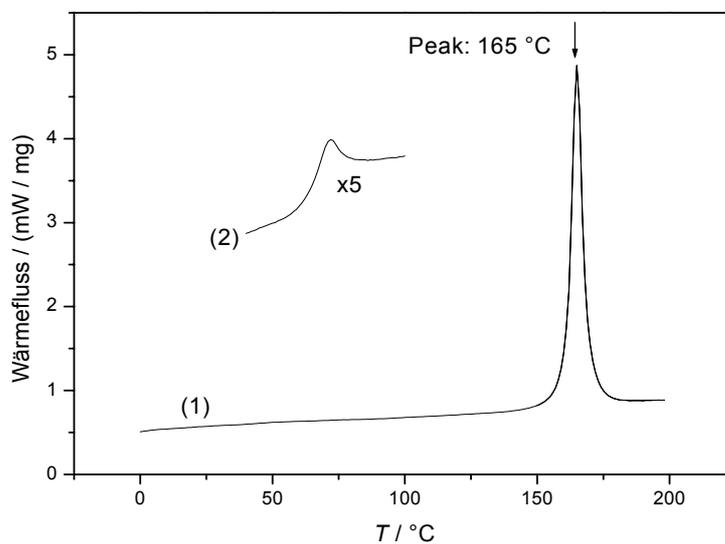


Abb. 4.12 DSC-Messungen an reinem IDOP20-Chromophor. Dargestellt sind die Ergebnisse des zweiten (1) und des dritten (2) Aufheizvorgangs. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betragen jeweils 20 und 10 K min⁻¹. Zur Veranschaulichung der Wärmeflussänderung wurde die Kurve (2) um den Faktor 5 hochskaliert.

In Abb. 4.12 ist die endotherme Schmelzkurve mit einem Peak bei 165 °C deutlich erkennbar. Dieser Peak ergibt die Schmelztemperatur $T_m = 165$ °C. Durch Integration der Fläche unter der Kurve konnte eine Schmelzenthalpie von $\Delta_{\text{fus}}H = 25.2$ J / g berechnet werden. Die Glasübergangstemperatur $T_g = 67$ °C wurde aus dem Wendepunkt der DSC-Kurve für den zweiten Aufheizvorgang bestimmt. Bei den Abkühlungszyklen trat keine Rekristallisation auf.

Da die optisch-holographischen- und Kerr-ellipsometrischen Messungen hauptsächlich bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ist der Zusatz eines Weichmachers notwendig, um die Glasübergangstemperatur auf Raumtemperatur herabzusetzen.

Die DSC-Messungen zeigen, dass IDOP20 eine glasbildende Verbindung ist. Dies erlaubt die Herstellung eines PR-Glases ohne Zusatz von glasbildenden Polymeren oder Chromophoren. Als Sensibilisator wurde TNFM verwendet. Für die Probe IDOP20: DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% konnte eine Glasübergangstemperatur von 21 °C ermittelt werden.

4.2.2 Elektrochemische Eigenschaften der verwendeten Substanzen

Die Lage der Ladungsübertragungs- (CT)-Bande und der Energieniveaus der HOMO werden weitestgehend durch die Oxidationspotentiale der Chromophore bestimmt. Diese Potentiale wurde für die Chromophoren IDOP20 und ATOP1 sowie für die restlichen Glaskomponente durch cyclovoltammetrische Messungen (CV) ermittelt. Es wurden CV-Messungen mit zwei unterschiedlichen Referenzelektroden (Ag/AgCl und Ag/AgNO₃) durchgeführt. Dabei konnten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Alle Verbindungen waren in Acetonitrillösung elektrochemisch stabil und zeigten die gleichen Oxidationspotentiale bei wiederholten Redoxzyklen. In Abb. 4.13 und 4.14 sind die Messergebnisse von IDOP20 und ATOP1 dargestellt. Für beide Chromophore ergab sich ein Verhältnis der Spitzenkathoden- und Anodenströme von etwa eins ($i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} \cong 1$), was für reversible Systeme einen charakteristischen Wert darstellt. Es wurden auf das Redoxpaar Ferrocen-Ferrocenium (Fc/Fc⁺) bezogene Oxidationspotentiale von $E_{\text{ox}} = 0.66$ V für IDOP20 und $E_{\text{ox}} = 0.48$ V für ATOP1 ermittelt. Bei beiden Chromophore wurde keine Reduktion im Messbereich des Geräts (bis auf -2 V) beobachtet.

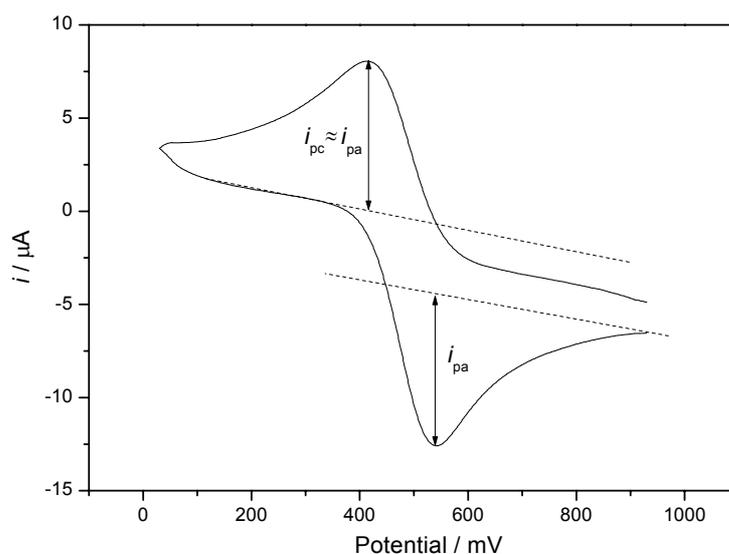


Abb. 4.13 Cyclovoltogramm von ATOP1 bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s gegen Ag/AgCl. Als interner Standard wurde Fc/Fc⁺ verwendet.

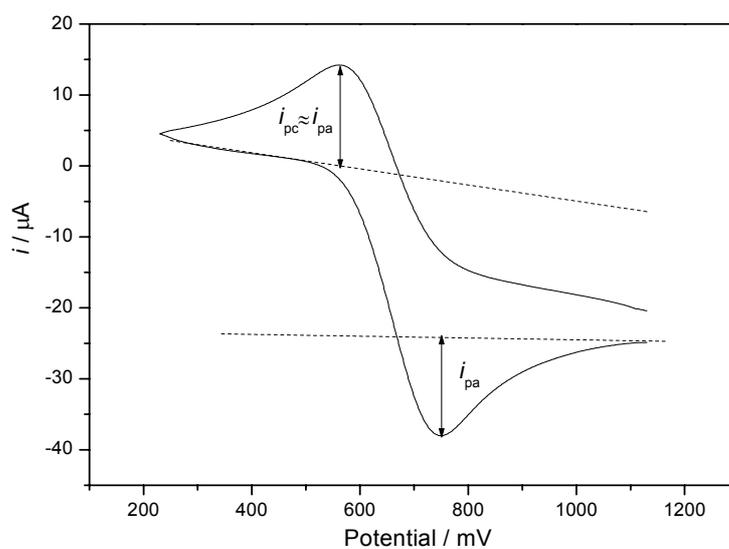


Abb. 4.14 Cyclovoltogramm von IDOP20 bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s gegen Ag/AgCl. Als interner Standard wurde Fc/Fc⁺ verwendet.

Zur Bestimmung der HOMO-Energien wurde die von Pommerehne *et al.* [85] beschriebene Methode verwendet. Diese Methode basiert auf dem Wert -4.8 eV für Ferrocen in Bezug auf Vakuumniveau. Die HOMO-Energie von Ferrocen setzt sich aus dem Wert -4.6 eV für das Standardelektrodenpotential der Normalwasserstoffelektrode (NHE) auf Vakuumniveau und

dem Wert von 0.2 V (= 0.2 eV pro Elektron) für Ferrocen gegen NHE zusammen. Die Messergebnisse sind zusammen mit den aus den Oxidationspotentialen berechneten HOMO-Energien in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6 Oxidationspotentiale und HOMO-Energien der untersuchten Substanzen.

Verbindung	E_{ox} gegen Fc / V	HOMO-Energie / eV
IDOP20	0.66	-5.46
ATOP1	0.48	-5.28
2BNCM	0.42	-5.22
2HNCB	0.44	-5.24
TNFM	-0.51	-4.29
TPD	0.36	-5.16

Es wurde deutlich, dass der Wert der HOMO-Energien aller Substanzen, abgesehen von TNFM, nahe beieinander liegen. Der für TNFM beobachtete niedrige Wert ist eine Folge der stark elektronziehenden Nitro- und Cyano-Gruppen, welche die Ionisierungsenergie deutlich senken. Das Oxidationspotential von TPD liegt niedriger, als das der beiden Chromophore und dadurch kann die Teilnahme der beiden Chromophore am Ladungstransportprozess ausgeschlossen werden.

4.2.3 Photoelektrische Eigenschaft von IDOP20

Für organische PR-Materialien werden sowohl Ladungsträgererzeugung als auch Ladungstransport benötigt. Die Effizienz der Ladungsträgererzeugung und Ladungsübertragung hängt von dem Absorptionskoeffizienten des PR-Glases bei der angewandten Laserwellenlänge ab. IDOP20 zeigt in Dioxanlösung keine Absorption in den Wellenlängenbereichen der für die holographischen Experimente verwendeten Laser (680 – 820 nm). Eine Zugabe des Sensibilisators TNFM führt jedoch zu einer erheblichen CT-Absorption (siehe Abb. 4.15).

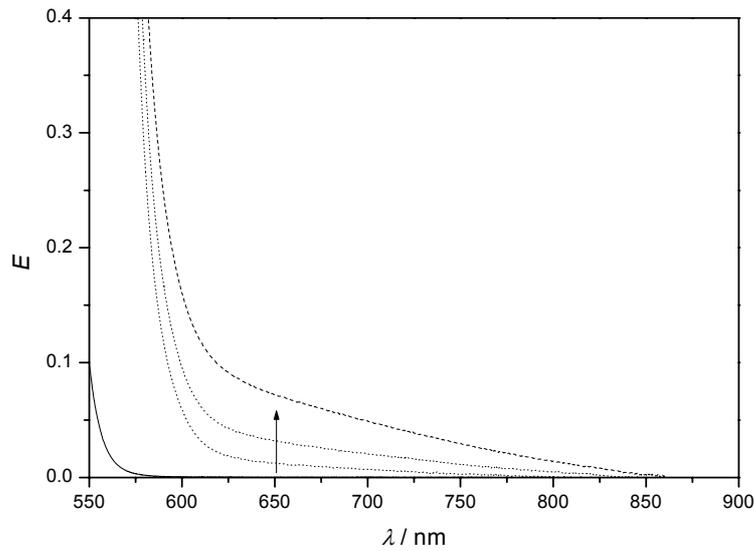


Abb. 4.15 Absorptionsspektren von IDOP20/TNFM-CT-Komplexen in Dioxanlösung. Der Pfeil zeigt in Richtung höherer Konzentration von TNFM bei konstanter IDOP20-Konzentration.

Die bei den holographischen und ellipsometrischen Messungen benutzten 100 μm dicken Proben zeigten Absorptionskoeffizienten von 9 cm^{-1} bei 820 nm, 11 cm^{-1} bei 780 nm und 32 cm^{-1} bei 680 nm.

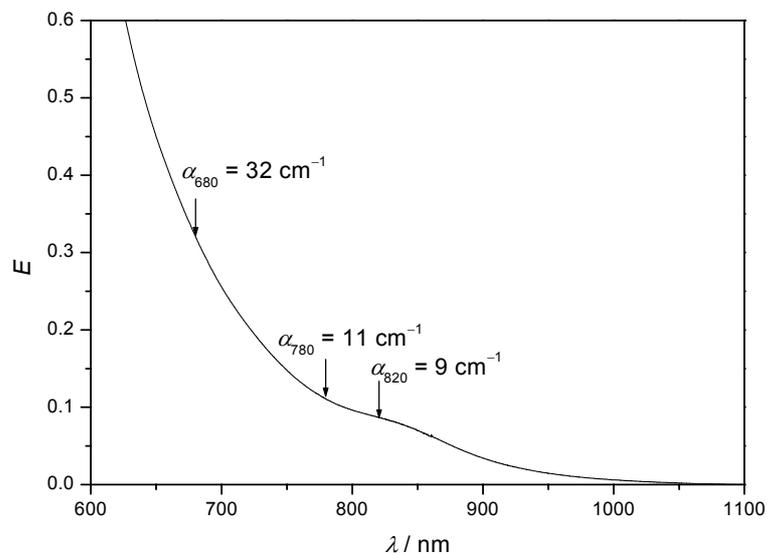


Abb. 4.16 Absorptionsspektrum des IDOP20-Glases der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Des weiteren wurde die Photoleitfähigkeit von Proben gleicher Zusammensetzung bestimmt. Bei frischen PR-Proben stieg der Photostrom innerhalb von wenigen Sekunden zu einem Maximum und erreichte nach mehreren Minuten einen quasistationären Zustand.

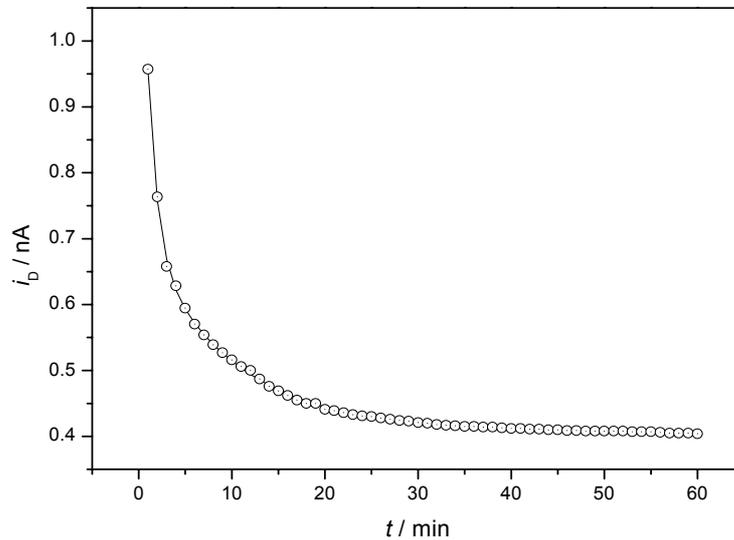


Abb. 4.17 Ergebnisse der Dunkelstrommessung von IDOP20-Glas der Dicke $10\ \mu\text{m}$ mit der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%. Die angelegte Spannung betrug 500 V.

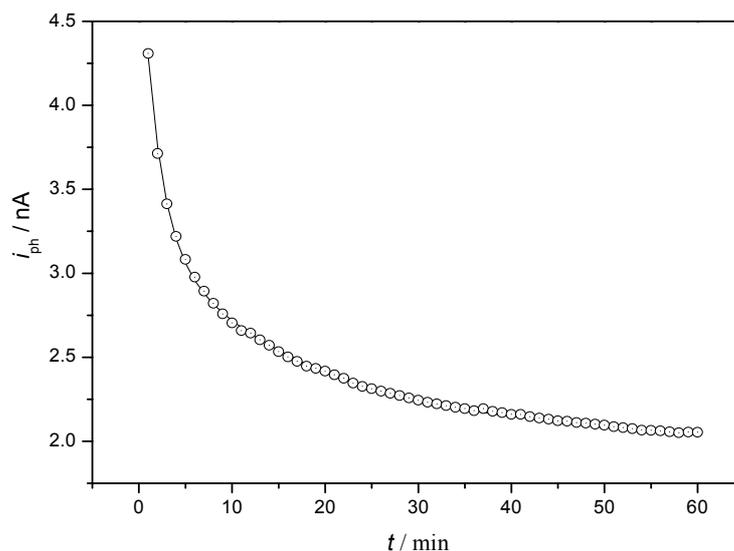


Abb. 4.18 Ergebnisse der Photostrommessung von IDOP20-Glas der Dicke $10\ \mu\text{m}$ mit der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%. bei 780 nm. Die angelegte Spannung betrug 500 V.

Nach wiederholter Bestrahlung war die beobachtete Amplitude deutlich kleiner als die der frischen Proben. Dieses Phänomen kann auf eine Erhöhung der effektiven Fallendichte durch die längere Bestrahlung zurückgeführt werden. Es wurde über einen ähnlichen Effekt der „optischen Aktivierung von Fallen“ bereits in der Literatur berichtet [86].

Die Ergebnisse der Dunkel- und Photostrommessungen sind in Abb. 4.17 und 4.18 dargestellt. Um auf quasistationäre Werte extrapolieren zu können, wurden die Messdaten durch eine biexponentielle Funktion angepasst. Es ergaben sich für den Dunkel- (i_D) und den Photostrom (i_{Ph}) Werte von 0.41 und 2.02 nA bei einer Laserwellenlänge von 780 nm. In Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten ($\sigma_{780} = 11$ und $\sigma_{680} = 32 \text{ cm}^{-1}$) wurde ein deutlich größerer Wert von $i_{Ph} = 16.99 \text{ nA}$ bei der Beleuchtung durch einen 680 nm-Laser erreicht. Durch Anwendung des Ohmschen Gesetzes wurden die Dunkel- und Photoleitfähigkeiten ermittelt. Es ergab sich für die Dunkelleitfähigkeit $\sigma_D = 4.26 \cdot 10^{-14} / (\Omega \text{ cm})$ und für die Photoleitfähigkeiten $\sigma_{Ph} = 6.77 \cdot 10^{-14} / (\Omega \text{ cm})$ bei 780 nm und $\sigma_{Ph} = 3.09 \cdot 10^{-14} / (\Omega \text{ cm})$ bei 680 nm. Die Photoleitfähigkeitsmessungen wurden bei einer Irradianz von $I = 0.29 \text{ W / cm}^2$ gemessen. Daraus wurden die spezifischen Photoleitfähigkeiten σ_{Ph}/I von $3.09 \cdot 10^{-12} / (\Omega \text{ cm}) / (\text{W/cm}^2)$ bei 680 nm und $2.36 \cdot 10^{-13} / (\Omega \text{ cm}) / (\text{W/cm}^2)$ bei 780 nm gewonnen. Diese Werte sind niedriger als die von photorefraktiven Materialien, welche Ladungstransportmittel wie TPD enthalten [69]. Jedoch zeigt die beobachtete Photoleitfähigkeit den multifunktionalen Charakter von IDOP20, welches nicht nur für die elektrooptische Antwort, sondern auch zur Ladungsträgererzeugung und zum Ladungstransport geeignet ist.

4.3 Optimierung der PR-Systeme: Vergleich von IDOP20- und ATOP1-Gläsern

Nach Untersuchung der Chromophore IDOP20 und ATOP1 auf ihre Eignung für photorefraktive Anwendungen, wurden diese in photorefraktiven Polymersystemen eingesetzt und das elektrooptische Antwortverhalten durch holographische Experimente untersucht. Um die photorefraktiven Eigenschaften der beiden Chromophore vergleichen zu können, wurden PR-Proben von IDOP20 und ATOP1 mit den gleichen Glaskomponenten hergestellt und Zweistrahlkopplungsexperimente durchgeführt. Vor der Messung wurden die optischen Leistungen des Referenz- und des Signalstrahls angeglichen. Ohne elektrisches Feld konnte kein messbarer Effekt beobachtet werden. Beim Anlegen des elektrischen Feldes konnte eine Zunahme der Leistung des Signalstrahls und eine Abnahme des Referenzstrahls beobachtet werden. Als das externe Feld abgeschaltet wurde, kehrten die Leistungen des Referenz- und des Signalstrahls zu den entsprechenden Anfangswerten zurück. Der beobachtete Energieaustausch zwischen den beiden Strahlen und die Reversibilität dieses Vorgangs beim Abschalten des Feldes belegen den photorefraktiven Ursprung des Effekts.

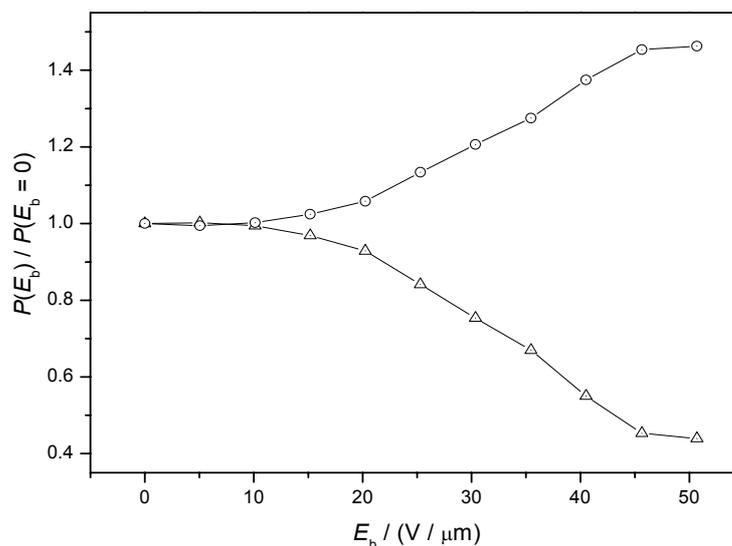


Abb. 4.19 Energieaustausch im Zweistrahlkopplungsexperiment an IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

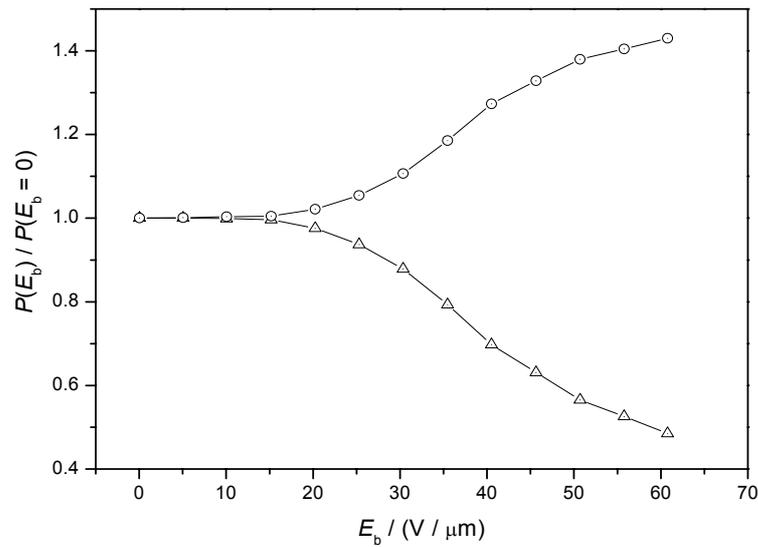


Abb. 4.20 Energieaustausch im Zweistrahlkopplungsexperiment an ATOP1-Glas der Zusammensetzung ATOP1:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

Die Messergebnisse an den IDOP20- und ATOP1-Proben der Zusammensetzungen IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-% und ATOP1:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-% sind in den Abbildungen 4.19 und 4.20 dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf wurde nach Gl. (3.5) der Verstärkungskoeffizient Γ_p ermittelt.

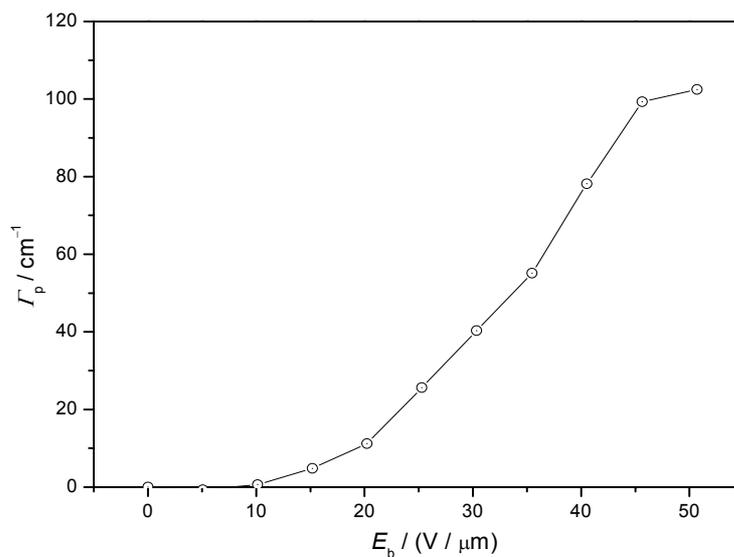


Abb. 4.21 Feldabhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

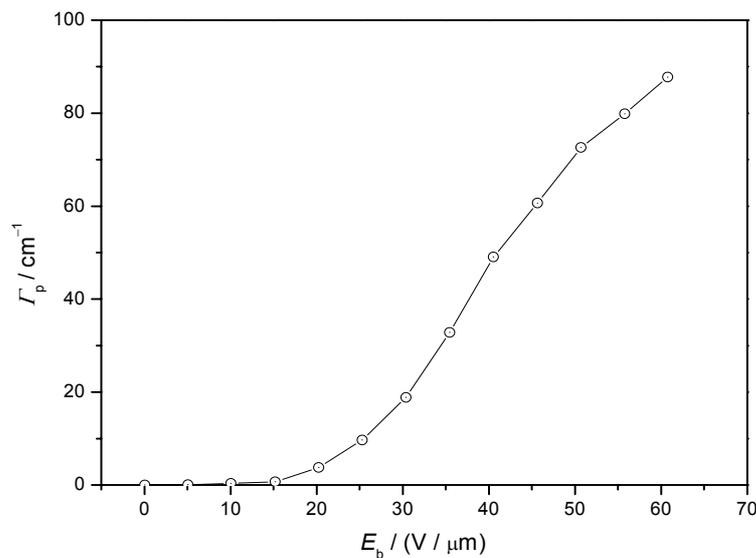


Abb. 4.22 Feldabhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von ATOP1-Glas der Zusammensetzung ATOP1:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

Für ATOP1-Glas wurde ein maximaler Wert von $\Gamma_p = 73 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Feldstärke von $E_b = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ berechnet (Abb. 4.22), während für IDOP20-Glas ein Verstärkungskoeffizient von $\Gamma_p = 99 \text{ cm}^{-1}$ bei der gleichen Feldstärke ermittelt wurde (Abb. 4.21). Nach Gl. (2.80) ist der Verstärkungskoeffizient direkt mit der Brechungsindexmodulation Δn verknüpft. Unter der Annahme, dass sich die Phase φ bei beiden Gläsern nicht ändert, bedeutet ein größerer Wert des Verstärkungskoeffizienten bei vergleichbarer Phasenverschiebung eine größere Brechungsindexmodulation Δn und somit eine bessere photorefraktive Leistung von IDOP20. ATOP1 besitzt eine größere Kerr-Gütezahl und daher sollte es bessere PR-Eigenschaften aufweisen als IDOP20-Glas.

Die Kerr-Gütezahl wurde in verdünnten Lösungen ermittelt, während PR-Systeme große Konzentrationen des Chromophors enthalten. Daher wurde eine erhöhte Aggregatbildung von ATOP1 als mögliche Ursache für den beobachteten Gegensatz vermutet. Um diese Vermutung zu bestätigen, waren optische Absorptionsmessungen an PR-Gläsern von IDOP20 und ATOP1 nötig. Dafür wurden Proben mit sehr kleinen Schichtdicken hergestellt und Absorptionsmessungen durchgeführt. Die Spektren der Gläser und der Chromophore in Dioxanlösung sind in Abb. 4.23 und 4.24 dargestellt.

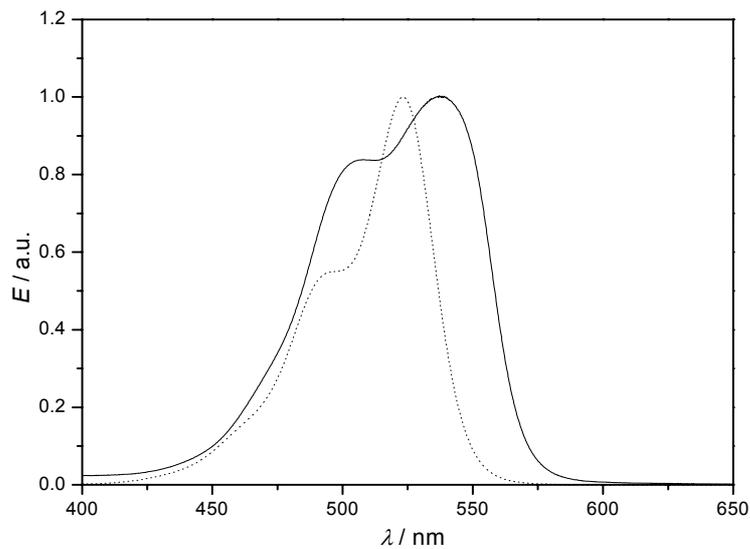


Abb. 4.23 Normierte optische Absorptionsspektren des IDOP20-Glases (1) (—) und des IDOP20-Chromophors in Dioxanlösung (···).

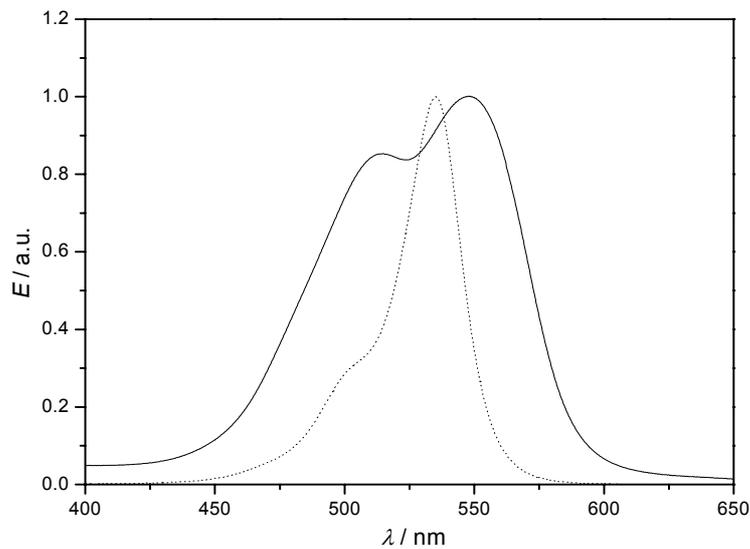


Abb. 4.24 Normierte optische Absorptionsspektren des ATOP1-Glases (2) (—) und des ATOP1-Chromophors in Dioxanlösung (···).

Der Vergleich der Spektren lässt folgende Aussagen zu: Erstens sind die Absorptionsmaxima der Chromophore in den Gläsern gegenüber denen in Dioxanlösung zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Diese bathochrome Verschiebung resultiert aufgrund der größeren

Polarität der PMMA- gegenüber der Dioxan-Umgebung. Zweitens sind die Glasspektren verbreitert und die relativen Intensitäten der Dimerenbande nehmen zu. Die Spektrenaufweitung entsteht durch Zunahme des Dimerenanteils. Beim ATOP1-Glas ist dieser Effekt größer als beim IDOP20-Glas. Dies bestätigt, in Übereinstimmung mit den bei der Dimerisierungsanalyse in Lösung erzielten Resultaten, die Vermutung einer verstärkten Dimerisierungstendenz von ATOP1. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dimerenbildung einen drastischen Einfluss auf das PR-Antwortverhalten von Chromophoren mit sehr hohen Dimerisierungskonstanten hat. So konnte von PR-Gläsern der Zusammensetzungen PYOP:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 und PYOP:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% mit PYOP als EO-Chromophor bei Zweistrahlkopplungsexperimenten kein Energieaustausch beobachtet werden, obwohl dieser Chromophor mit einer Kerr-Gütezahl $F_0^{\text{Kerr}} = 2.78$ einen der größte bisher ermittelten Werte hat [87]. Motiviert durch die gefundenen Resultate wurden weitere Optimierungen von PR-Systemen mit IDOP20 als EO-Chromophor unternommen.

4.4 Optimierung der PR-Gläser anhand zweier Chromophor-Systeme

Eine weitere Erhöhung der Konzentration von IDOP20 (Gewichtsanteil > 30 %), bei gleichbleibenden PR-Glaskomponenten, führte nicht zur erwünschten Verbesserung der photo-refraktiven Eigenschaften der PR-Polymere. Vielmehr beobachtete man eine Verschlechterung, die durch Phasenseparation und Kristallbildung ausgelöst wird. Die Inkompatibilität zwischen den elektrooptischen Chromophoren und den Polymerbildnern, die sich auf die unterschiedliche Polarität der beiden Komponenten zurückführen lässt, konnte als Grund dafür identifiziert werden.

Um Kristallisation zu verhindern und somit die optische Qualität und Stabilität der Gläser zu verbessern, wurde der polare, glasbildende Chromophor 2BNM anstelle des Polymers PMMA eingeführt. 2BNM ist ein EO-Chromophor und besitzt eine Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} von 0.27. Dieser Farbstoff wurde ausgesucht, da er sowohl Ladungstransport- als auch EO-Funktion besitzt und zusätzlich ein amorphes Glas bildet [88, 89]. IDOP20 besitzt eine

Glasübergangstemperatur von $T_g = 76 \text{ °C}$, bei 2BNCM beträgt sie $T_g = 25 \text{ °C}$. Daher wurde DPP zur Herabsetzung der T_g auf Raumtemperatur verwendet. Daraufhin wurde ein IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% hergestellt und in Zweistrahlkopplungs-, Vierwellenmischungs-, Kerr- und Ellipsometrie-Experimenten analysiert.

4.4.1 Zweistrahlkopplungsexperimente

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene PR-Glas wurde mittels Zweistrahlkopplungs-experimenten untersucht. Dabei konnte ein 80 %-iger Energietransfer vom Referenz- zum Signalstrahl festgestellt werden (Abb. 4.25). Die optische Gesamtleistung blieb konstant und die ausgetauschte Energiemenge gleich groß. Dadurch konnte ein Auftreten der Strahlauffächerung („beam fanning“) ausgeschlossen werden.

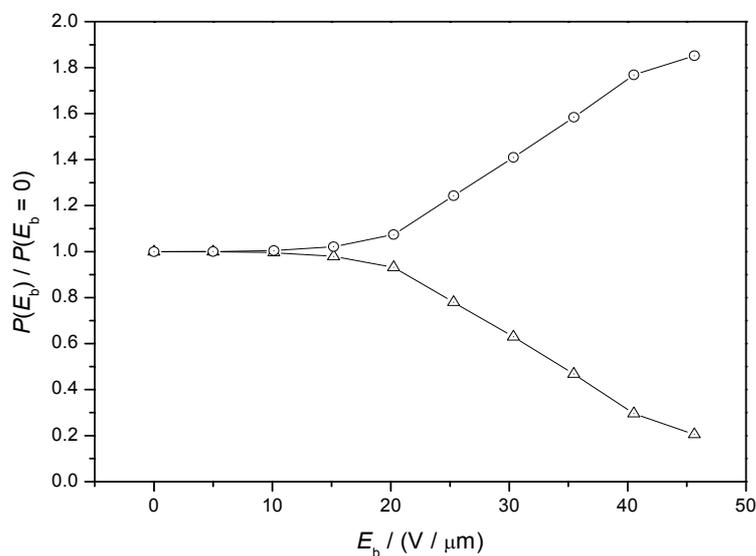


Abb.4.25 Ergebnisse der Zweistrahlkopplungsmessung von IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Aus den Zweistrahlkopplungsdaten wurde der Verstärkungskoeffizient nach Gl. (3.1) berechnet (Abb. 4.26).

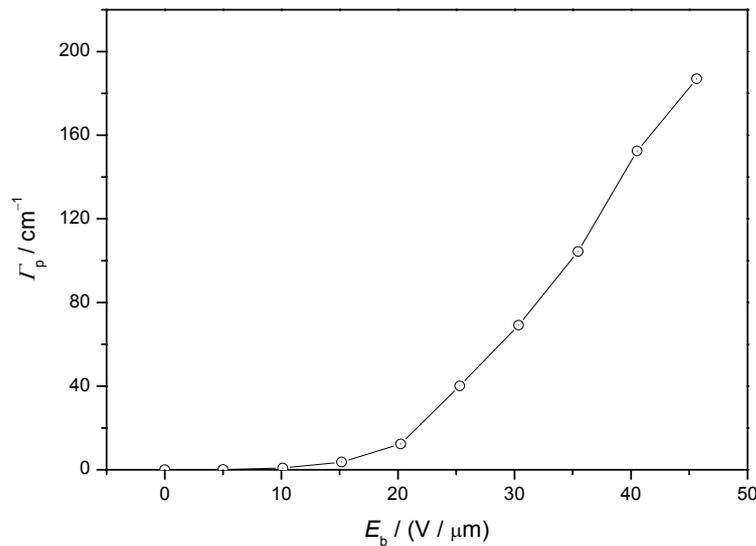


Abb. 4.26 Feldabhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten vom IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Es konnte bei einem externen Feld von $E_b = 45 \text{ V}/\mu\text{m}$ ein Verstärkungskoeffizient $\Gamma_p = 189 \text{ cm}^{-1}$ erzielt werden. Für die Nettoverstärkung ($\Gamma_{p,\text{net}} = \Gamma_p - \alpha$) wurde ein Wert von 178 cm^{-1} berechnet. Dies ist einer der bisher größten Werte, der für die Nettoverstärkung bei nur 30 % Chromophoranteil und moderatem Feld von $45 \text{ V}/\mu\text{m}$ erzielt wurde. Dieser Wert ist um den Faktor 1.9 größer als der für die Zusammensetzung IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%, bei gleicher Feldstärke erhaltenen Werte ($\Gamma_p = 99 \text{ cm}^{-1}$). Ausgehend von der Kerr-Gütezahl bei 780 nm und annähernd konstant bleibender Phasenverschiebung φ ergibt sich ein Faktor von $[2.1 \times 0.3 + 0.35 \times 0.25] / [2.1 \times 0.3] = 1.1$. Daraus lässt sich ein Verstärkungskoeffizient Γ_p von 109 cm^{-1} errechnen. Die erzielte Verbesserung ist wesentlich größer als der aus der Summe der einzelnen Beiträge der zwei Chromophore zu erwartende Wert. Er übertrifft außerdem deutlich den für ATOP1 unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Literaturwert [90]. Dies unterstreicht die besseren PR-Eigenschaften des Chromophors IDOP20.

Um die Ursachen des verbesserten photorefraktiven Antwortverhaltens zu klären, wurden optische Absorptionsspektren der untersuchten PR-Proben aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.27 zusammengefasst.

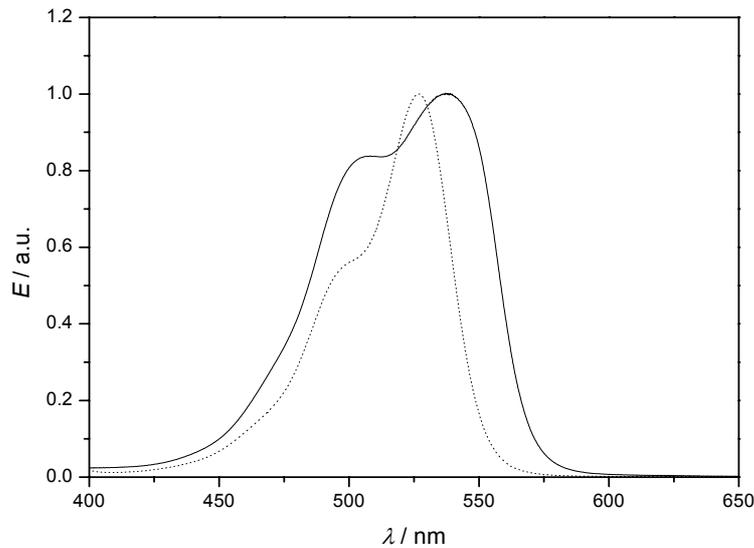


Abb. 4.27 Normierte optische Spektren der Gläser mit den Zusammensetzungen (1) (—) und IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% (···).

Das Spektrum der Probe mit 2BNCM zeigt eine Abnahme der Bande bei 500 nm im Vergleich zum Spektrum der Probe ohne 2BNCM. Die Bandenabnahme bei 500 nm lässt sich als Abnahme des Dimerenanteils bzw. als Zunahme des Monomerenanteils interpretieren. Dies zeigt, dass durch Zugabe von 2BNCM der Monomerenanteil des Chromophors im PR-Glas vergrößert und somit die PR-Eigenschaft des Glases verbessert werden kann.

Diese überzeugenden Ergebnisse machten einen größeren Anteil an Co-Chromophor wünschenswert. Da die Hauptaufgabe des Weichmachers DPP die Herabsetzung der Glasübergangstemperatur ist, wurde dessen Anteil weitgehend reduziert. Dafür wurde der Chromophor 2HNCB, der die gleichen dipolaren Eigenschaften wie 2BNCM bei einer niedrigeren Glasübergangstemperatur besitzt, eingesetzt. Dadurch konnte die Verwendung von zusätzlichen Weichmachern vermieden und der gesamte Chromophorenanteil erhöht werden. Unter diesen Voraussetzungen wurde eine IDOP20-Probe der Zusammensetzung IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM 30:49:20:1 Gew.-% hergestellt und in Zweistrahlkopplungsexperimenten untersucht. In Abb. 4.28 ist das Ergebnis einer Messung dargestellt.

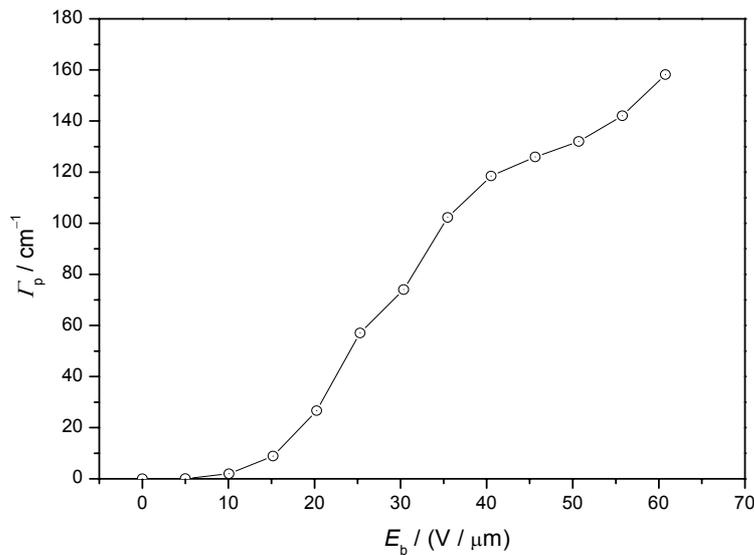


Abb. 4.28 Werte des Verstärkungskoeffizienten von IDOP20-Glas mit der Zusammensetzung IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM 30:49:20:1 Gew.-%.

Es wurde ein Verstärkungskoeffizient von $\Gamma_p = 126 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Feldstärke von $45 \text{ V}/\mu\text{m}$ ermittelt. Aufgrund der vorhergehenden Experimente konnte ein größerer Wert erwartet werden. Der erhaltene Wert ist deutlich kleiner, als der für das IDOP20-Glas mit einer Zusammensetzung von IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% erzielte Wert. Diese unerwarteten Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine verstärkte elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Molekülen der einzelnen Chromophore herrschen könnte. Wenn dies der Fall ist, sollte eine erkennbare Änderung in den optischen Absorptionsspektren zu beobachten sein. Daraufhin wurden optische Absorptionmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.29 für die beiden PR-Gläser IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM und IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM dargestellt.

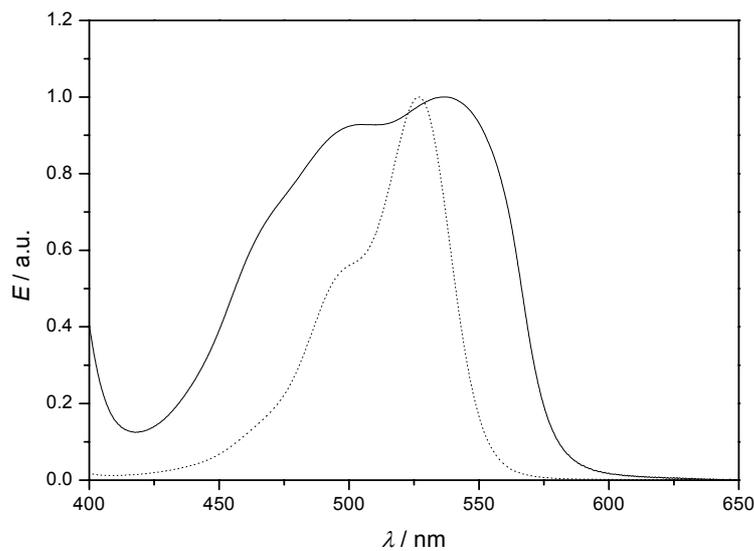


Abb. 4.29 Normierte optische Spektren der PR-Gläser mit den Zusammensetzungen IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% (···) IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM 30:49:20:1 Gew.-% (—).

Aus dem Vergleich der beiden Messungen konnte eine Verstärkung der Banden bei 496 und 465 nm festgestellt werden. Diese weist auf eine Aggregatbildung hin, und korreliert mit kleineren Werten des Verstärkungskoeffizienten für das PR-Glas IDOP20:2HNCB:TPD:TNFM.

4.4.2 Kerr-Experimente

Zur Bestimmung der durch die Orientierung der Moleküle im externen Feld hervorgerufenen Brechungsindexänderung $\Delta n'$ wurden Kerr-Messungen an IDOP20-Gläsern der Zusammensetzungen IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% und IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-% durchgeführt. Ohne angelegtes elektrisches Feld konnte in beiden Fällen keine Intensität und somit kein Drehwinkel beobachtet werden. In Abbildungen 4.30 und 4.31 sind die Ergebnisse der Kerrmessungen dargestellt.

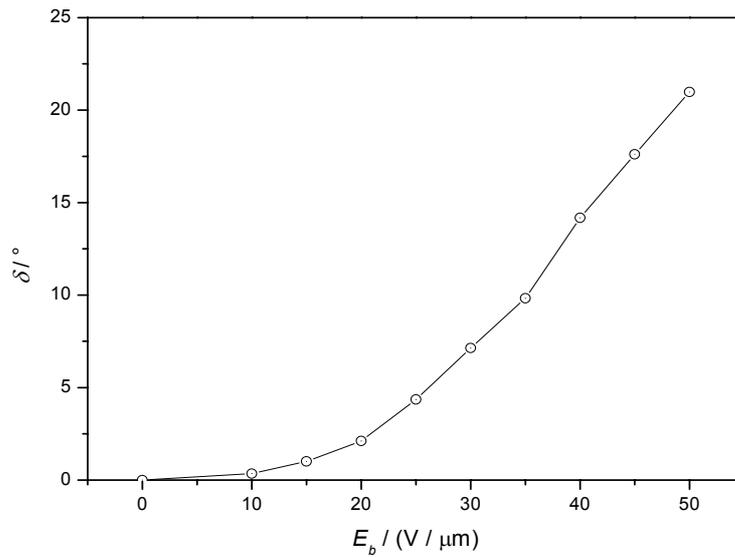


Abb. 4.30 Ergebnisse der Kerr-Messung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

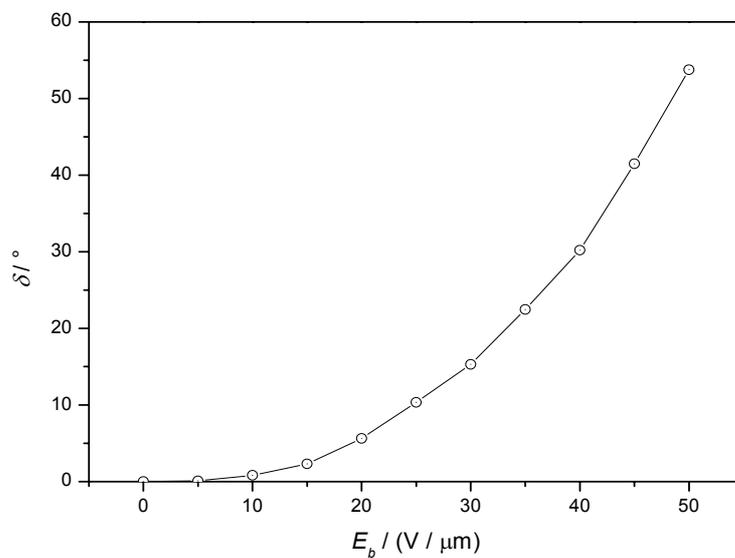


Abb. 4.31 Ergebnisse der Kerr-Messung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Aus den Drehwinkeldaten lässt sich nach Gl. (3.16) die Brechungsindexänderung $\Delta n'$ ermitteln. Diese sind für die beiden Gläser in Abb. 4.32 und 4.33 dargestellt.

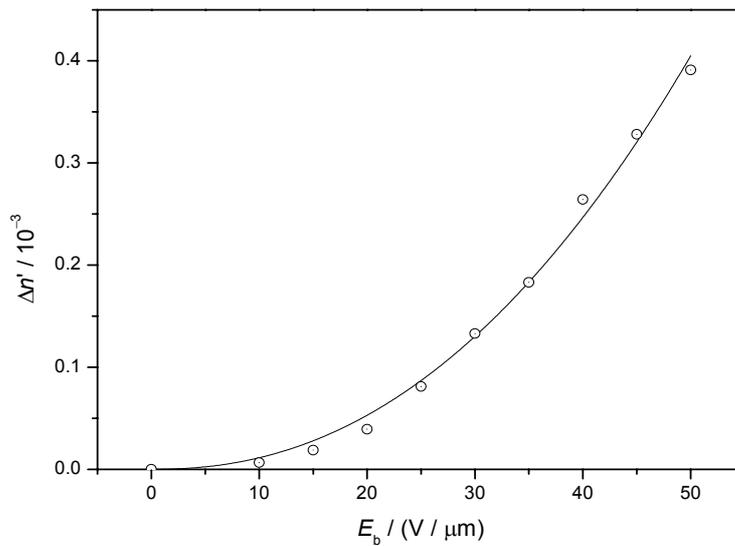


Abb. 4.32 Feldabhängigkeit der Brechungsindexänderung $\Delta n'$ für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-%.

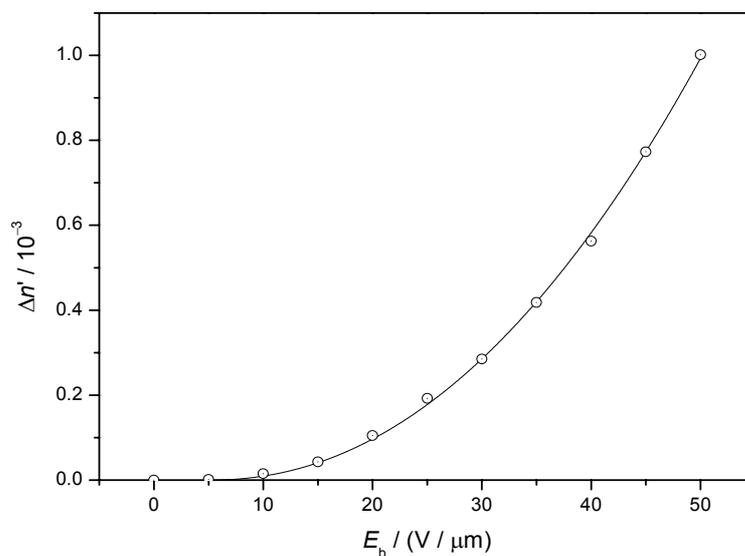


Abb. 4.33 Feldabhängigkeit der Brechungsindexänderung $\Delta n'$ für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Die $\Delta n'$ -Werte wurden mit einer Potenzfunktion der Form $f(x) \sim x^n$ gefittet. Es konnte mit $\Delta n' \sim E^{2.2 \pm 0.1}$ für IDOP20-Glas ohne 2BNCM und $\Delta n' \sim E^{2.1 \pm 0}$ für IDOP20-Glas mit 2BNCM bei beiden Proben eine quadratische Abhängigkeit der Brechungsindexänderung

vom externen elektrischen Feld beobachtet werden. $\Delta n'$ betrug $1.0 \cdot 10^{-3}$ bei einer Feldstärke von $50 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ für das Glas IDOP20:2BNCM:TPD:DPP, während für das Glas IDOP20:PMMA:TPD:DPP ein Wert von $3.9 \cdot 10^{-4}$ ermittelt wurde. Dies entspricht einem Verhältnis der Brechungsindexänderung von 2.3 beim Vergleich der beiden Gläser. Dieser Wert ist etwas größer als der aus Zweistrahlkopplungsexperimenten errechnete Faktor von 1.9. Dennoch bestätigt die Kerr-Messung die verbesserte PR-Eigenschaft des PR-Glases mit 2BNCM.

4.4.3 Ellipsometrische Experimente

Bei den Kerr-Messungen wurde als Lichtquelle eine Xenonlampe verwendet. Die Intensität der Lampe war bei der gemessenen Wellenlänge von 780 nm mit ca. $I = 0.1 \text{ mW} / \text{cm}^{-2}$ deutlich schwächer als die des Diodenlasers in ellipsometrischen Experimenten (ca. $I = 0.3 \text{ W} / \text{cm}^{-2}$). Da die Zeit zum Erreichen des quasistationären Zustands proportional zur Lichtintensität ist, musste vor der Aufnahme eines Messpunktes 30 bis 60 min gewartet werden. Außerdem war die genauere Einstellung des Drehwinkels aufgrund der geringeren Intensität eine besondere Herausforderung. Da bei der Ellipsometrie im Gegensatz zur Kerr-Messungen als Lichtquelle ein Diodenlaser verwendet wurde, war die Zeitdauer bis zu Aufnahme eines Messpunktes deutlich niedriger (typisch 3 – 5 min). Deshalb ist diese Methode im vorliegenden Fall der Kerr-Messung vorzuziehen.

Um die Ergebnisse der Kerr-Messung mit denen der ellipsometrischen Messungen vergleichen zu können, wurden ellipsometrische Messungen einer Probe der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% durchgeführt. Aus den Messdaten wurden nach Gl. (3.5) die Transmissionen T_{ELP} ermittelt und in Abb. 4.34 dargestellt.

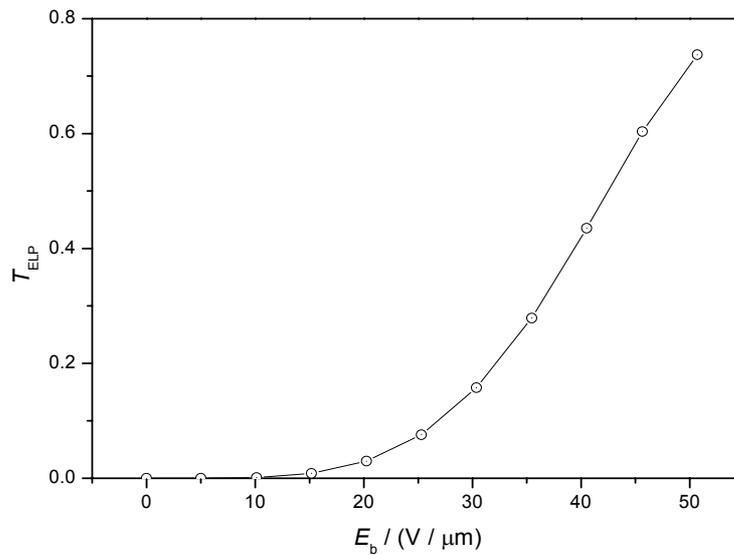


Abb. 4.34 Ergebnisse der ellipsometrischen Messung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

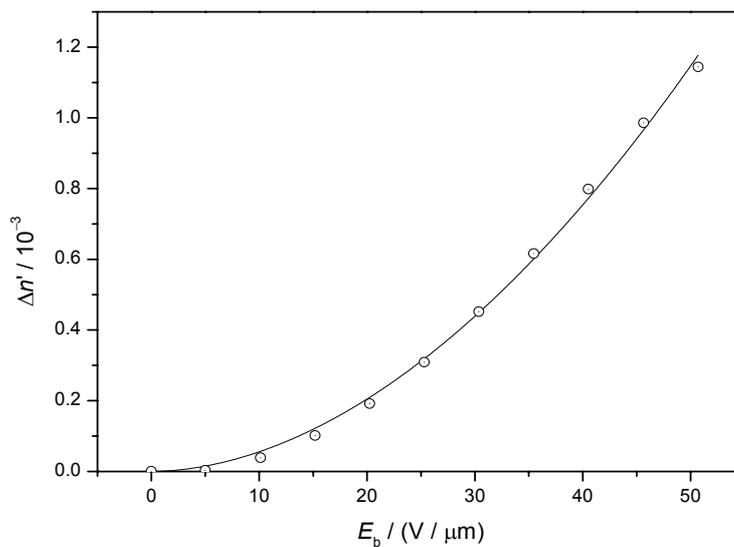


Abb. 4.35 Feldabhängigkeit von $\Delta n'$ für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Aus den Daten der Transmissionen (T_{ELP}) wurde die Brechungsindexänderung nach Gl. (3.6) bestimmt (Abb. 4.35). Für $\Delta n'$ wurde ein Wert von $1.1 \cdot 10^{-3}$ bei einer Feldstärke von $50 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ berechnet. Die $\Delta n'$ -Werte wurden mit einer Potenzfunktion der Form $f(x) \sim x^n$ gefittet. Dabei konnte eine quadratische Abhängigkeit der Brechungsindexänderung vom

elektrischen Feld ($\Delta n' \sim E_b^{1.9 \pm 0.1}$) festgestellt werden. Ferner lieferte der Vergleich der Brechungsindexwerte aus den Ellipsometrie- und Kerr-Experimenten nahezu gleiche Ergebnisse. Da die ellipsometrischen Experimente den gleichen Messaufbau wie die holographischen Experimente haben, benötigen diese einen geringeren Messaufwand als die Kerr-Experimente. Daher wurden die feldinduzierten Brechungsindexänderungen im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe ellipsometrischer Messungen ermittelt.

4.4.4 Vierwellenmischungsexperimente

In den Vierwellenmischungsexperimenten wurden die gebeugten und transmittierten Leistungen des Lesestrahls aufgenommen. Es wurde das PR-Glas mit der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% untersucht. Das Messergebnis und die daraus berechnete Beugungseffizienz sind in Abb. 4.36 und 4.37 dargestellt.

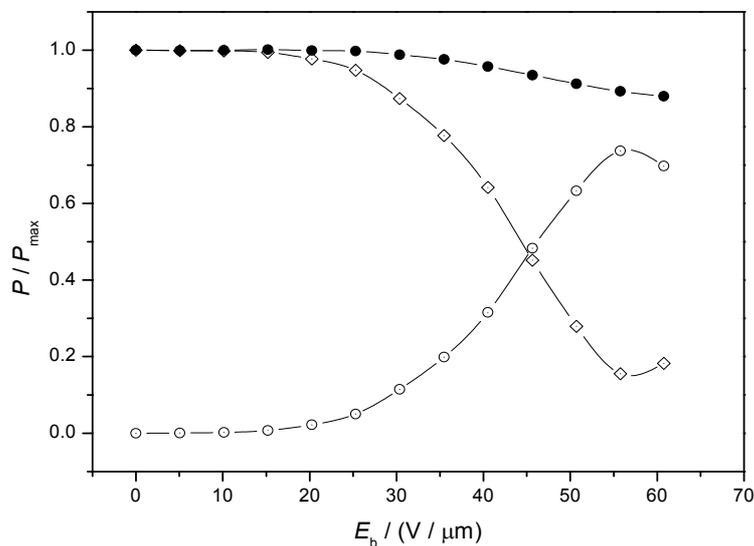


Abb. 4.36 Ergebnisse des Vierwellenmischungsexperiment an einem PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%. Dargestellt sind die Feldabhängigkeit der Leistung des gebeugten (⊙) und transmittierten (◇) Strahls, sowie die Gesamtleistungen (●).

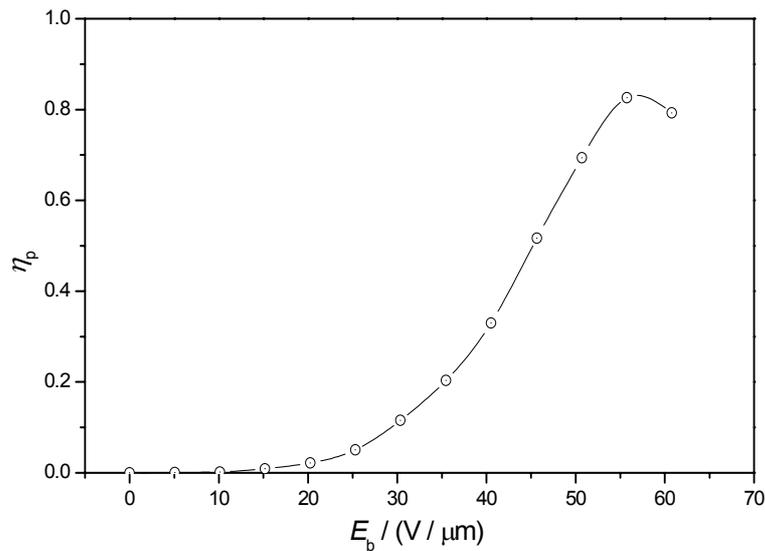


Abb. 4.37 Feldabhängigkeit der Beugungseffizienz des PR-Glases der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% für einen p -polarisierten Lesestrah.

Die Leistung des gebeugten Strahls blieb bis zu einer Feldstärke von $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ nahezu konstant, ab $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ erfolgte ein starker Anstieg bis zur Übermodulation (maximale Beugung) bei einer Feldstärke von $E_b(\eta_{\max}) = 55 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dabei blieb die Gesamtleistung ($P_{\text{diff}} + P_{\text{transm}}$) über den gesamten Messbereich hinweg annähernd konstant. Die maximale Beugungseffizienz η_{\max} betrug 0.83 (siehe Abb. 4.37). Theoretisch sollte eine Beugungseffizienz von eins erreichbar sein, jedoch konnte in der Praxis eine 100 %-ige Beugung nicht beobachtet werden. Dafür gibt es mehrere Gründe: Absorptionsverluste, Reflektionsverluste, nichtuniforme Indexmodulation der Probe, Energieverluste wegen höheren Beugungsordnungen und erhöhte Absorption im elektrischen Feld [91, 92].

Ferner wurden aus den Daten der Beugungseffizienzen die Amplitude der Brechungsindexmodulation Δn_p nach Gl. (3.3) ermittelt. Diese sind in Abb. 4.38 dargestellt.

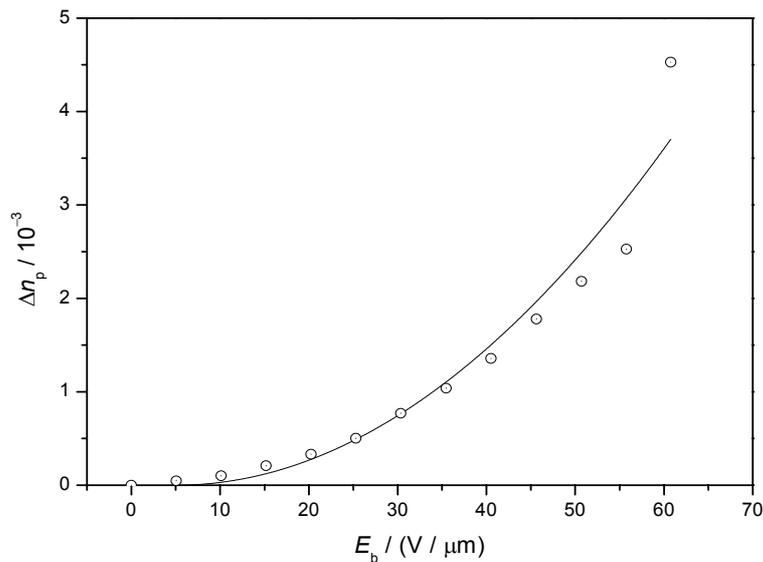


Abb. 4.38 Die Indexmodulation Δn_p als Funktion des externen Feldes für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Für eine Feldstärke von $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ konnte eine Brechungsindexmodulation von $\Delta n_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$ berechnet werden. Dieser Wert ist kleiner als die für ATOP1 bei gleicher Feldstärke erzielte Brechungsindexmodulation [68], obwohl der Verstärkungskoeffizient der beiden PR-Gläser einen größeren Wert erwarten ließ. Dies liegt an der Tatsache, dass Γ von der Brechungsindexmodulation Δn und der Phasenverschiebungen zwischen dem Intensitäts- und dem Brechungsindexgitter φ abhängt. Im Falle bekannter Δn - und Γ -Werte lässt sich φ unter Verwendung von Gl. (2.80) berechnen. Die für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% berechneten Werte sind in Abb. 4.39 wiedergegeben.

Die bei der Feldstärke $E_b = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ermittelte Phasenverschiebung betrug 0.5° und stieg mit wachsender Feldstärke an. Die Kurve in Abb. 4.39 ist eine Anpassung nach der Standardtheorie der Photorefraktivität Gl. (2.21).

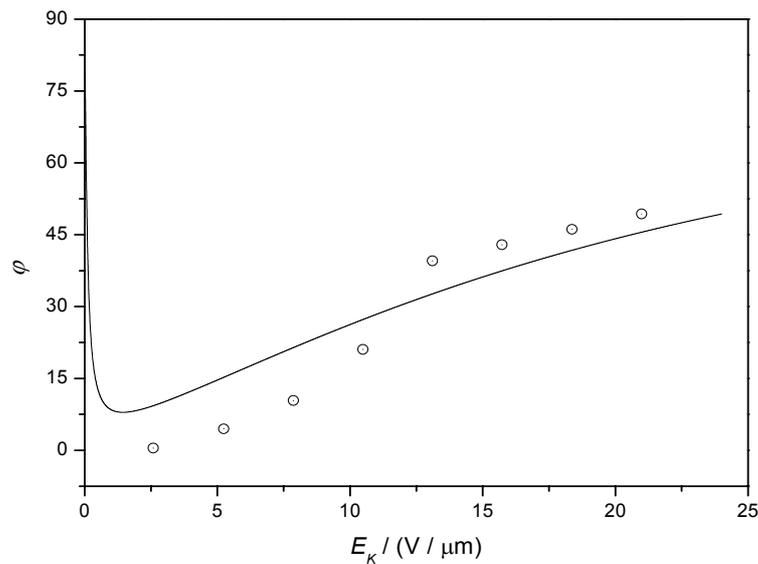


Abb. 4.39 Phasenverschiebung φ als Funktion des externen Feldes entlang des Gittervektors E_K ($E_K = E_b \sin[(\theta_{1,\text{ext}} + \theta_{2,\text{ext}})/2]$) für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%.

Hierbei wurde für das Diffusionsfeld E_d der nach Gl. (2.16) berechnete Wert von $E_d = 0.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ für $T = 298 \text{ K}$ eingesetzt. Aus dem Fit wurde für das Sättigungsfeld ein Wert von $E_q = (20.7 \pm 2.6) \text{ V}/\mu\text{m}$ erhalten. Für die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in Abb. 4.39 sind wahrscheinlich die Näherungen, die bei der Herleitung der Gleichungen gemacht worden sind, verantwortlich. Dennoch spiegeln die ermittelten Phasenverschiebungen und der Fit eindeutig den von der Theorie vorher-gesagten Trend wieder und wurden zur Bestimmung weiterer photorefraktiver Kenngrößen angewandt. Aus dem Sättigungsfeld wurde für $\varepsilon = 3\varepsilon_0$ und $T = 298 \text{ K}$ nach Gl. (2.64) eine effektive Fallendichte $N_T = (5.7 \pm 0.7) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Dieser Wert ist kleiner als der für das vergleichbare PR-Glas mit ATOP1. Die genauen Gründe für diesen Unterschied konnten nicht festgestellt werden. Jedoch liegt es nahe wegen des niedrigen Oxidationspotentials von ATOP1 im Vergleich zum System ECZ/PVK [69], welches zum Ladungstransport verwendeten wurde, zu vermuten, dass ATOP1 als Falle agiert haben könnte.

Trotz des im Vergleich zum ATOP1-Glas des kleineren Indexmodulationswertes stellt der für das IDOP20-Glas gefundene Wert einen der größten berichteten Werte für organische PR-Systeme bei dieser Feldstärke dar.

4.5 Optimierung der PR-Systeme anhand des multifunktionalen IDOP20-Chromophors

Ein organisches photorefraktives System muss alle Komponenten, die zum Erzielen der Photorefraktivität benötigt werden, beinhalten. In den vorhergehenden Kapiteln wurden TPD als Ladungstransportmaterial und PMMA als glasbildendes Polymer oder die Chromophore 2BNCM und 2HNCB als glasbildende Materialien eingesetzt. Da IDOP20 die Eigenschaften der Glasbildung und des Ladungstransportes besitzt (siehe Abschn. 4.2) wurden PR-Gläser mit IDOP ohne Zusatz von Ladungstransportkomponenten und glasbildenden Materialien hergestellt. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse einer kompletten holographischen und ellipsometrischen Charakterisierung der PR-Eigenschaften einer Glasprobe mit der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% vorgestellt. Für diese Probe konnte eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 21 \text{ °C}$ mittels DSC-Analyse bestimmt werden.

4.5.1 Zweistrahlkopplungsexperimente

Die Zweistrahlkopplungsexperimente wurden für *s*- (senkrecht) und *p*- (parallel) polarisierte Schreibstrahlen bei Raumtemperatur ($21.0 \pm 0.5 \text{ °C}$) durchgeführt. Der Verstärkungskoeffizient für *p*-polarisierte Schreibstrahlen Γ_p stieg monoton mit dem externen Feld E_b und erreichte bei $E_b = -45 \text{ V}/\mu\text{m}$ einen Wert von $\Gamma_p = 148 \text{ cm}^{-1}$. Daraus resultierte mit $\alpha_{780} = 11 \text{ cm}^{-1}$ eine Nettoverstärkung $\Gamma_{p,\text{net}}$ von 137 cm^{-1} . Dieser Wert ist kleiner als $\Gamma_{p,\text{net}} = 178 \text{ cm}^{-1}$ für das Glas mit der Zusammensetzung IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%, jedoch deutlich größer als in den meisten in der Literatur beschriebenen PR-Systemen bei dieser moderaten Feldstärke. Für *s*-polarisierte Schreibstrahlen wurde $\Gamma_s = -58 \text{ cm}^{-1}$ bei gleicher Feldstärke ermittelt (Abb. 4.40). Der Unterschied zwischen dem Verstärkungskoeffizienten für die *s*- und *p*-polarisierten Schreibstrahlen resultiert zum Teil aus den verschiedenen effektiven elektrooptischen Koeffizienten für unterschiedliche Polarisationen.

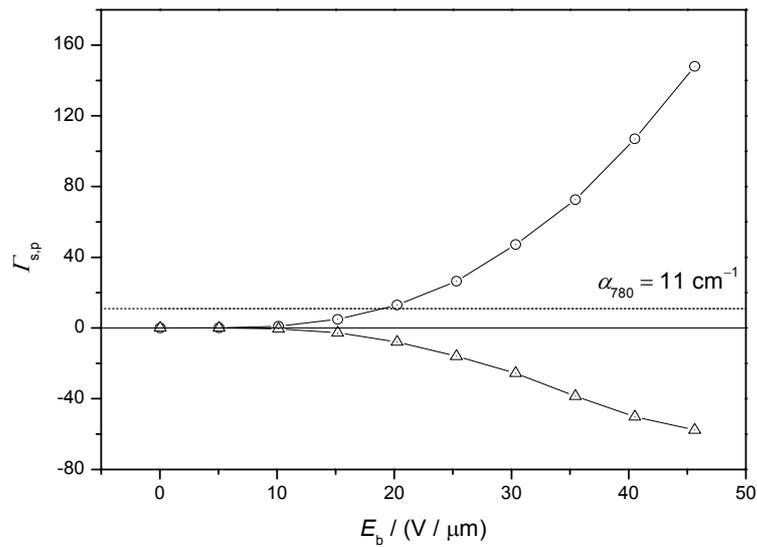


Abb. 4.40 Feldabhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten für p - und s -polarisierte Schreibstrahlen von IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%. Die gestrichelte Linie zeigt den Absorptionskoeffizienten bei 780 nm.

Die Änderung des Vorzeichens ist ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz und Dominanz der Orientierungsverstärkung gegenüber dem elektrooptischen Beitrag zu den PR-Eigenschaften des Glases.

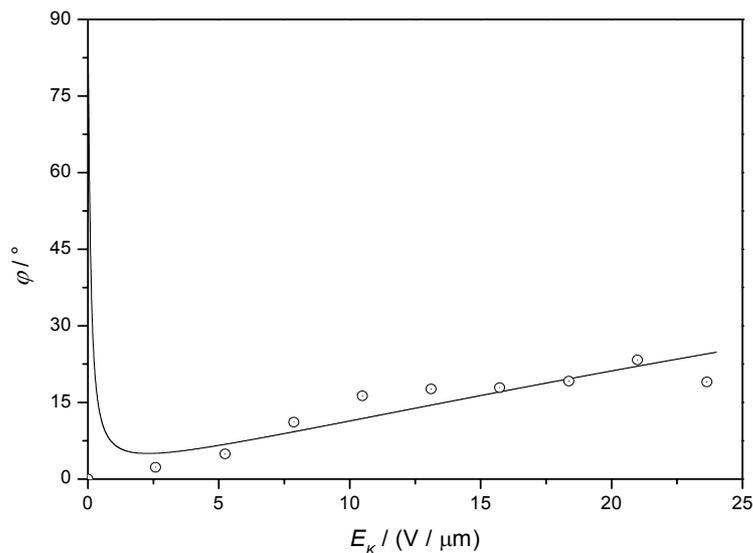


Abb. 4.41 Phasenverschiebung φ als Funktion des externen Feldes entlang des Gittervektors E_K für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Ferner wurde die Phasenverschiebung φ mit p -polarisierten Schreibstrahlen ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.41 dargestellt.

Die zur Berechnung der Phase benötigten Daten der Indexmodulation sind aus Abschnitt 4.5.2 entnommen. Für das Sättigungsfeld E_q wurde ein Wert von $E_q = (52.3 \pm 3.8 \text{ V}/\mu\text{m})$ ermittelt. Daraus wurde eine effektive Fallendichte von $N_T = 1.4 \pm 0.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Die verhältnismäßig große Fallendichte dieses Glases, verglichen mit der Probe der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-%, ist verantwortlich für die größere Amplitude der Brechungsindexmodulation Δn_p in den VWM-Experimenten, da der maximale Verstärkungskoeffizient proportional zu dem Sättigungsfeld E_q ist.

Ferner wurden, um den Einfluss der Temperatur auf den quasistationären Energieaustausch zu untersuchen, temperaturabhängige Zweistrahlkopplungsexperimente im Temperaturbereich von 10 bis 30 °C unter Verwendung von p -polarisierten Schreibstrahlen durchgeführt. In Abb. 4.42 und 4.43 sind die Messergebnisse und die daraus ermittelten Werte der Verstärkungskoeffizienten dargestellt.

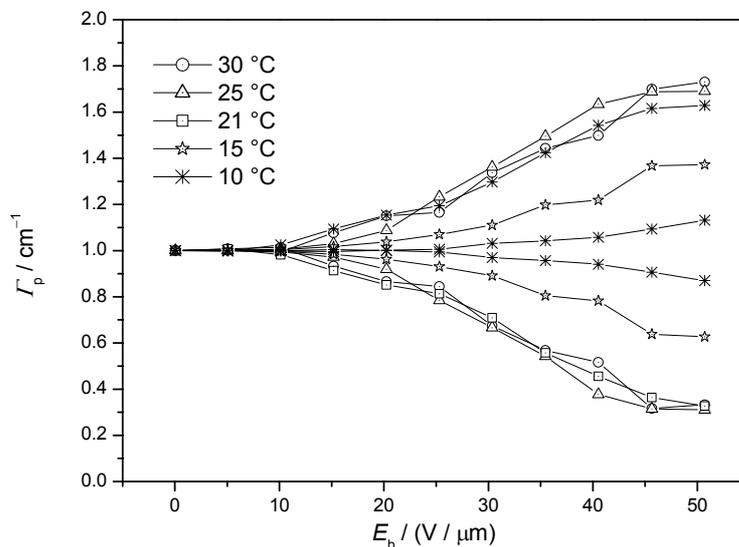


Abb. 4.42 Temperaturabhängige Zweistrahlkopplungsmessungen an einem PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

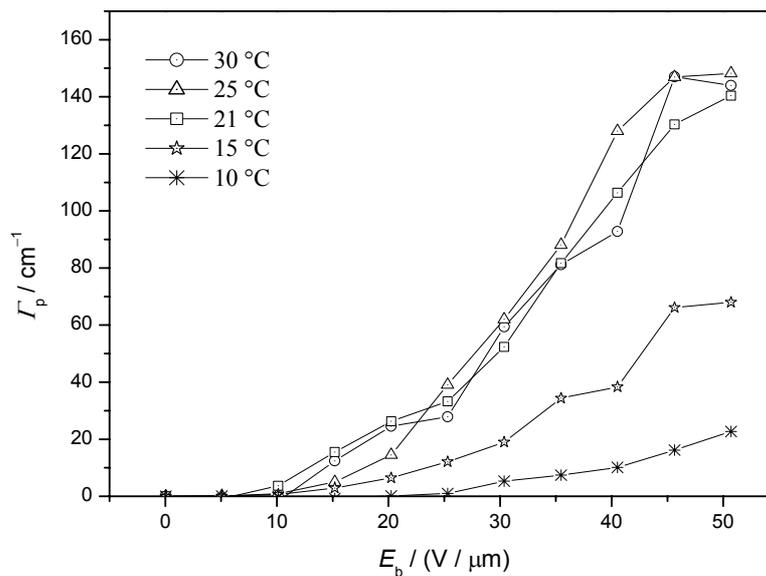


Abb. 4.43 Temperaturabhängigkeit der Verstärkungskoeffizienten als Funktion des Feldes für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Die Polungseffizienz im quasistationären Zustand wird von der Orientierungsmobilität der EO-Moleküle, die durch das interne freie Volumen der Polymermatrix bestimmt wird, beeinflusst. Da das interne freie Volumen mit steigender Temperatur zunimmt, wird auch eine Zunahme der Orientierungsmobilität bei Erhöhung der Temperatur in Richtung von T_g erwartet. Aus den Messungen konnte bei 10 °C lediglich 20 % Energieaustausch ($\Gamma_p = 20 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Feldstärke $E_b = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$ beobachtet werden. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind die Chromophore im Glaszustand eingefroren. Dies bewirkt eine Hemmung der Rotationsmobilität. Folglich können sich die Chromophore im externen elektrischen Feld schlechter ausrichten. Dadurch lässt sich der gefundene Wert des Verstärkungskoeffizienten bei 10 °C erklären. Durch die Temperaturerhöhung wird die Orientierungsmöglichkeit erhöht. Es wird daher erwartet, dass diese zu einem größeren Energieaustausch zwischen den beiden Strahlen und so zu größeren Γ -Werten führt. Experimentell wurde in Übereinstimmung mit der Erwartung bei Erhöhung der Temperatur bis auf die Glasübergangstemperatur $T_g = 21 \text{ °C}$ ein Anstieg der Energieaustausches beobachtet. Durch weitere Erhöhung der Temperatur konnte keine Vergrößerung des Verstärkungskoeffizienten beobachtet werden. Über vergleichbare Abhängigkeiten des Beugungseffizienzen wurde bereits in der Literatur berichtet [93, 94].

4.5.2 Vierwellenmischungsexperimente

Die VWM-Experimente wurden mit dem IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% bei paralleler und senkrechter Polarisation des Lese- strahls durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 4.44 und 4.45 dargestellt.

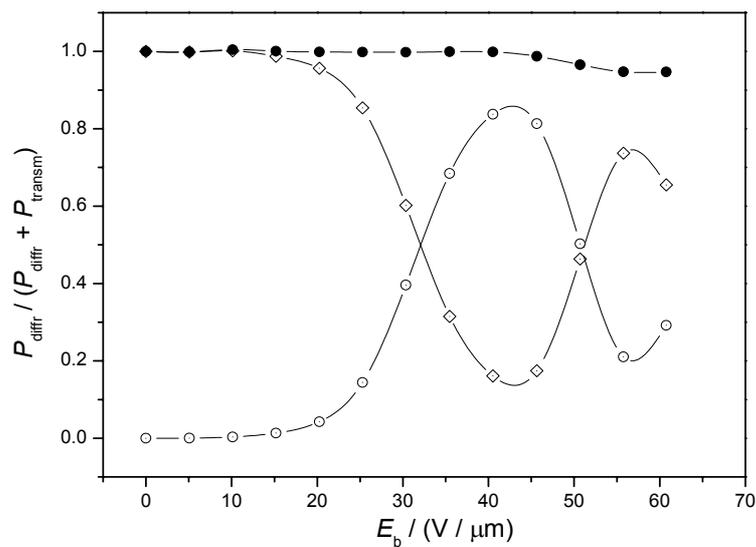


Abb. 4.44 Feldabhängigkeit der gebeugten (○)-, transmittierten (◇)- und Gesamtleistungen (●) im Vierwellenmischungsexperiment mit IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% für p -polarisierten Lesestrahl.

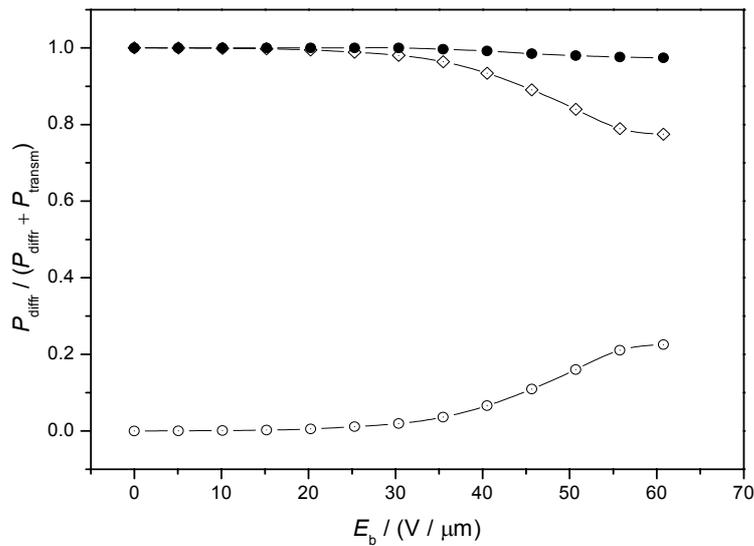


Abb. 4.45 Feldabhängigkeit der gebeugten (○)-, transmittierten (◇)- und Gesamtleistungen (●) im Vierwellenmischungsexperiment mit IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% für *s*-polarisierten Lesestrahle.

Die Beugungseffizienzen für *p*- und *s*-polarisierte Lesestrahlen sind nach Gl. (3.3) berechnet und in Abb. 4.46 zusammengefasst.

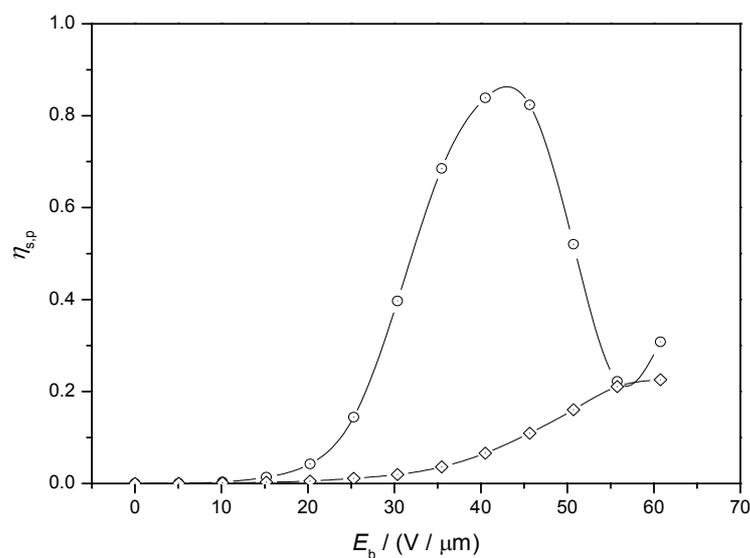


Abb. 4.46 Beugungseffizienz für parallel η_p (○) und senkrecht η_s (◇) polarisierten Lesestrahle als Funktion des externen Feldes für das IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Für parallele Polarisation des Lesestrahls stieg die Beugungseffizienz monoton an und erreichte eine Übermodulation bei einer Feldstärke von $43 \text{ V}/\mu\text{m}$. Bei dieser Feldstärke wurde eine maximale Beugungseffizienz $\eta_{\text{max}} = 0.84$ erzielt. Für den s -polarisierten Lesestrahls erreichte die Beugungseffizienz einen maximalen Wert von $\eta_s = 0.21$ bei $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ Feldstärke. In Abb. 4.46 sind die feldabhängigen Beugungseffizienzen für p - und s -polarisierte Lesestrahlen η_p und η_s dargestellt. Es wurde ein Wert von 19 für das Anisotropieverhältnis der Beugungseffizienzen η_p/η_s bei PR-Systemen mit niedriger Glasübergangstemperatur berichtet [95]. Die aus den experimentellen Daten für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% berechneten Werte stimmen gut mit dem Literaturwert überein ($\eta_p/\eta_s = 19.8 \pm 1.1$). Damit ist dieses Ergebnis viel größer als das anderer PR-Systeme, bei denen die Umorientierung der Chromophore durch kovalente Bindung an der Polymermatrix oder durch zu hohe Glasübergangstemperatur verhindert wird [8, 96]. Diese Resultate, zusammen mit einer beobachteten Vorzeichenänderung der Verstärkungskoeffizienten im Zweistrahlkopplungsexperiment beweisen das Vorhandensein einer Orientierungsverstärkung.

Des weiteren wurden aus den Beugungseffizienzdaten die Brechungsindexmodulation bestimmt.

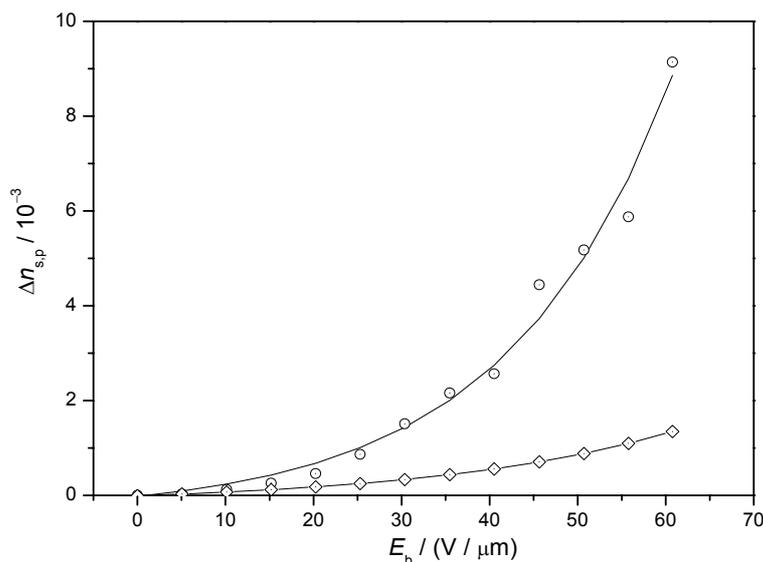


Abb. 4.47 Amplitude der Indexmodulationen Δn_p (\odot) und Δn_s (\diamond) als Funktion des externen elektrischen Feldes für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Es konnten die Brechungsindexmodulationen $\Delta n_p = 9.1 \cdot 10^{-3}$ und $\Delta n_s = 1.1 \cdot 10^{-3}$ für parallele und senkrechte Polarisation des Lesestrahls bei einer Feldstärke von $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ ermittelt werden. Δn_p wurde durch eine Potenzfunktion der Form $f(x) \sim x^n$ angepasst. Mit $\Delta n_p \sim E_b^{2.2 \pm 0.1}$ und $\Delta n_p \sim E_b^{1.8 \pm 0.1}$ wurden nahezu quadratische Abhängigkeiten vom externen Feld festgestellt.

4.5.3 Ellipsometrische Experimente

Die ellipsometrischen Messungen wurden an IDOP20-Glas bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Hierfür wurde, wie bei den ZSK- und VWM-Experimenten, ein Diodenlaser der Wellenlänge $\lambda_L = 780 \text{ nm}$ verwendet. Dabei stieg die Leistung des transmittierten Lichts monoton an und erreichte eine Übermodulation bei einer Feldstärke von $50 \text{ V}/\mu\text{m}$. Am Maximum wurde fast komplette Transmission T_{ELP} von 0.96 erreicht. Aus der Transmission wurde die Brechungsindexänderung $\Delta n'$ bestimmt. Beide Größen sind in Abb. 4.48 dargestellt.

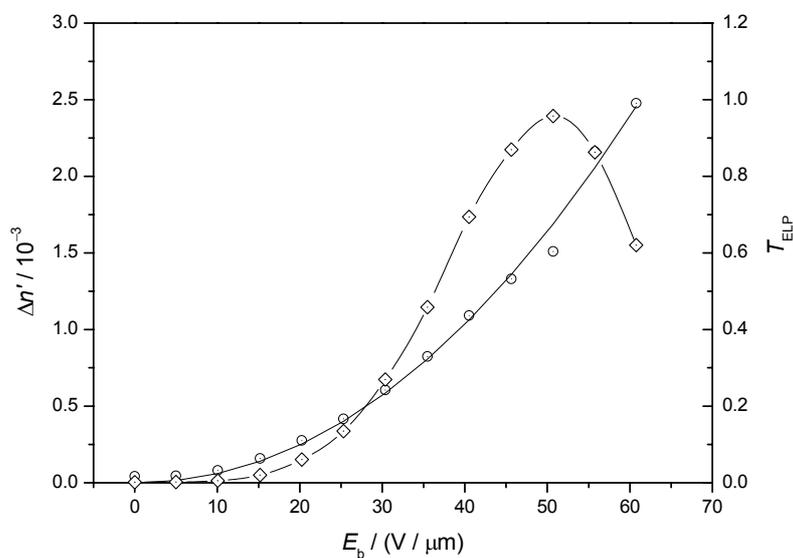


Abb. 4.48 Transmission T_{ELP} \diamond und Brechungsindexänderung \circ eines IDOP20-Glases der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% als Funktion des externen Feldes.

Bei einer Feldstärke von $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ wurde für das PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% eine Brechungsindexänderung von $\Delta n' = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Diese ist um den Faktor 1.7 größer als der für das PR-Glas der Zusammensetzung

IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% bei gleicher Feldstärke ermittelte Wert ($\Delta n' = 1.5 \cdot 10^{-3}$). Unter Annahme unabhängiger Molekülbeiträge sollte sich anhand der Kerr-Gütezahl ein Faktor von 2.0 ergeben. Als Grund für diese Abweichung von der Erwartung wurde eine verstärkte Aggregatbildung in Betracht gezogen. Um dies zu klären, wurden Absorptionsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.49 für die beiden PR-Gläser IDOP20:DPP:TNFM und IDOP20:2BNCM:TPD:DPP:TNFM dargestellt. Aus dem Vergleich der beiden Messungen konnte eine Verstärkung der Banden bei 500 und 470 nm festgestellt werden. Diese weisen auf eine Aggregatbildung hin und könnten den kleineren Wert der Beugungseffizienzen für das PR-Glas IDOP20:DPP:TNFM erklären.

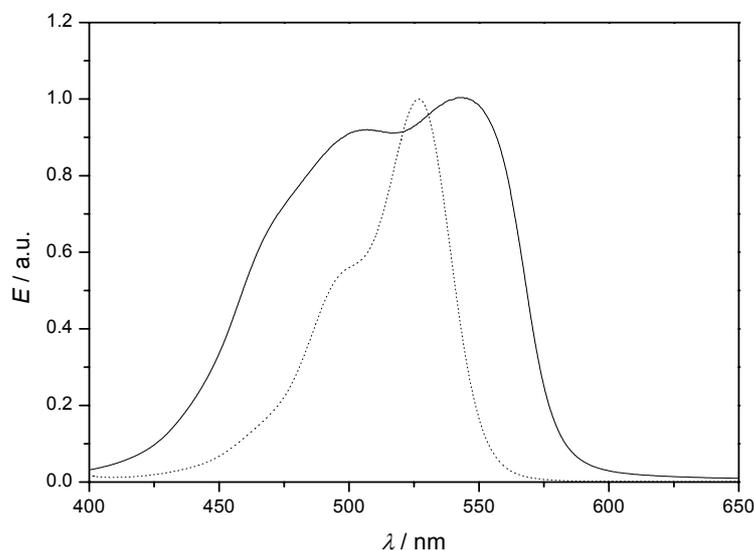


Abb. 4.49 Normierte optische Spektren von PR-Gläsern der Zusammensetzungen (5) (⋯) und IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% (—).

Ferner wurden zur Untersuchung des Dispersionsverhaltens von T_{ELP} weitere ellipsometrischen Messungen bei den Wellenlängen 680 und 820 nm durchgeführt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Messungen bei 780 nm in Abb. 4.50 dargestellt. Es wurde eine durch die Dispersion der Kerr-Gütezahl hervorgerufene Verschiebung des Maximums der Transmission zu kleineren Feldern bei Annäherung an den Resonanzbereich festgestellt.

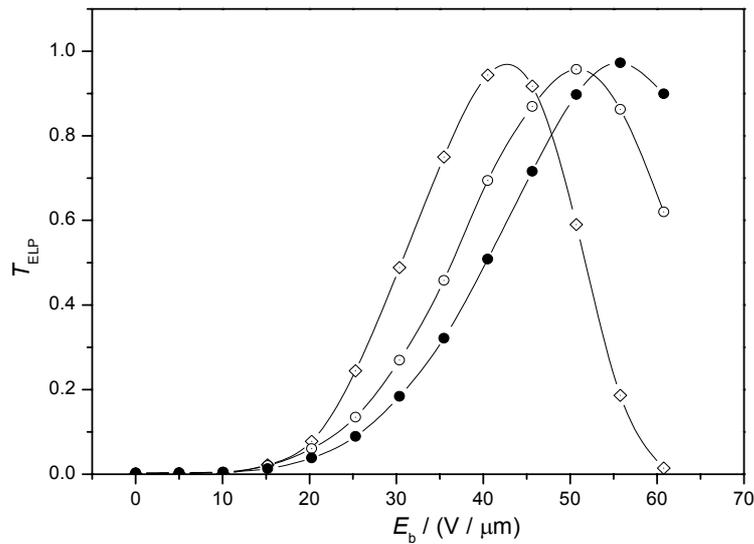


Abb. 4.50 T_{ELP} bei den Wellenlängen 680 nm (\diamond), 780 nm (\circ) und 820 nm (\bullet) am IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Unter der Annahme, dass genügend dipolare Chromophore vorhanden sind, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Brechungsindexänderung vom externen Feld.

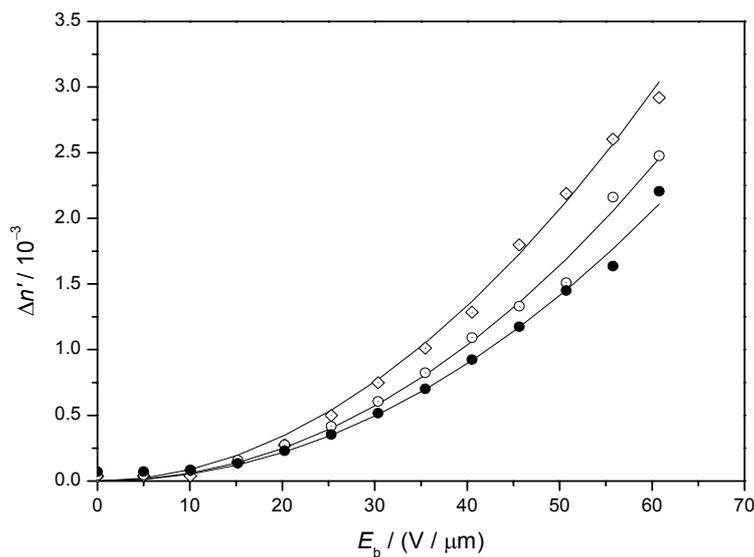


Abb. 4.51 Brechungsindexänderung $\Delta n'$ bei den Wellenlängen 680nm (\diamond), 780nm (\circ) und 820 nm (\bullet) am IDOP20-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-%.

Aus dem Fit der experimentellen Daten mit einer Potenzfunktion der Form $f(x) \sim x^n$ wurden für 680, 780 und 820 nm Exponenten von 2.0 ± 0.1 , 2.1 ± 0.1 und 2.1 ± 0.1 ermittelt, die sehr gut mit der Theorie übereinstimmen (Abb. 4.51).

4.5.4 Dynamische Messungen

Da die PR-Antwortzeit τ_{PR} eine der wichtigsten Eigenschaften der Materialien für die technische Anwendung ist, wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt.

Im einfachsten Modell der Photorefraktivität wird die Dynamik des Gitteraufbaus als monoexponentiell angenommen (siehe Gl. (2.19)). Dieses Modell setzt voraus, dass die Mobilität der Ladungsträger der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist und die Brechungsindexänderung ausschließlich durch das Raumladungsfeld entsteht. In photorefraktiven Polymeren spielt die Orientierungsdynamik der elektrooptischen Chromophore jedoch eine bedeutende Rolle. In der Literatur werden zur Anpassung experimenteller Daten unterschiedliche Funktionen verwendet [11, 97-104]. Davon werden die biexponentielle und die gestreckte Exponentialfunktionsmethode (Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Methode) [105] häufig angewendet. Gestrecktes exponentielles Verhalten kann entstehen, wenn ein Phänomen von der Relaxationsverteilung der Zeitkonstanten abhängt. Bei der KWW-Methode beschreibt der Parameter β die Breite der Relaxationsverteilung. β kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei $\beta=1$ dem Grenzfall monoexponentiellen Verhaltens mit genau einer definierten Relaxationszeit entspricht. β -Werte außerhalb der Grenzen des Definitionsbereichs weisen auf eine Überlagerung mehrerer Beiträge zur Gesamtrelaxation hin. Weil PR-Polymere in hohem Maße amorphe, dispersive Systeme darstellen, ist die Annahme einer Verteilung der Zeitkonstanten und somit eines gestreckt-exponentiellen Verhaltens plausibel [106]. Dagegen ist die Verwendung von biexponentiellen Funktion von rein phänomenologischer Natur. Die zwei Zeitkonstanten aus der biexponentiellen Funktion können keine eindeutige Zuordnung der physikalischen Eigenschaften liefern, da die beiden Prozesse einander beeinflussen, obwohl diese der Existenz von zwei unterschiedlichen physikalischen Prozessen, Aufbau des Raumladungsfeldes und Dynamik der Molekül-

umorientierung, Rechnung trägt [11, 107, 108]. Daher wurde zur Anpassung der Messdaten neben der monoexponentiellen die gestreckte exponentielle Funktion verwendet [105]:

$$P = P_0 \left\{ 1 - \exp[-(t - t_0) / \tau]^\beta \right\}. \quad (4.5)$$

Hierbei sind P_0 der quasistationäre Zustandswert des Messparameters und β der Zeitverteilungsparameter (KWW-Parameter).

4.5.4.1 Ergebnisse der zeitabhängigen Experimente

In vielen Anwendungen spielt die Dynamik von PR-Effekten eine entscheidende Rolle, wobei ein schneller Aufbau des Effektes das Ziel ist. Um die Dynamik des Gitteraufbaus zu untersuchen, wurden zeitabhängige ZSK-Messungen durchgeführt. Es wurde die Leistung des Objektstrahls nach dem Einschalten des Referenzstrahls gemessen. In Abb. 4.52 wurden die Messdaten durch eine monoexponentielle Funktion angepasst.

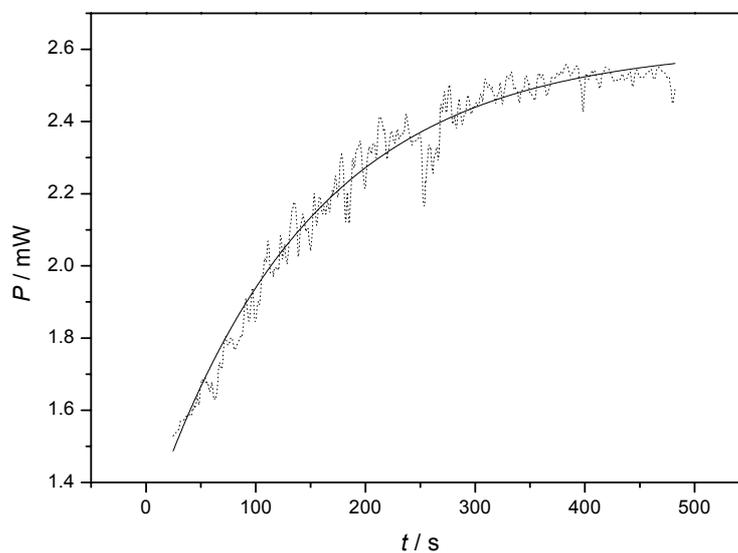


Abb. 4.52 Zeitabhängige Zweistrahlkopplungsmessung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% bei 21 °C und einer Feldstärke von $E = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dargestellt sind die Messdaten (\dots) und die Anpassung ($-$).

Aus dem Fit konnte eine PR-Antwortzeit $\tau_{ZSK} = 146$ s ermittelt werden. Die Anpassung mittels einer KWW-Funktion ergab das gleiche Ergebnis mit $\beta = 1$.

Da in der Literatur zur Untersuchung der Antwortzeit der Gitterformation meist die Vierwellenmischungsexperimente verwendet werden, wurden zeitabhängige Vierwellenmischungsexperimente zur Untersuchung der Dynamik des Gitteraufbaus durchgeführt. Damit die Ergebnisse der verschiedenen Messungen verglichen werden konnten, wurde das Feld für die maximale Beugungseffizienz der quasistationären Messung $E_b(\eta_{\max}) = 45$ V/ μm gewählt. Die Aufnahme der Messdaten erfolgte bei einer Anordnung, in der die Schreibstrahlen parallel zum externen Feld polarisiert waren. Die Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion liefert für die PR-Antwortzeit τ_{VWM} einen Wert von 133 s (Abb. 4.53). Das Ergebnis für die Gitteraufbauzeit ist nahezu identisch mit dem vom Zweistrahlkopplungsexperiment erhaltenen Wert ($\tau_{ZSK} = 146$ s). Dies deutet auf die Existenz eines einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses hin.

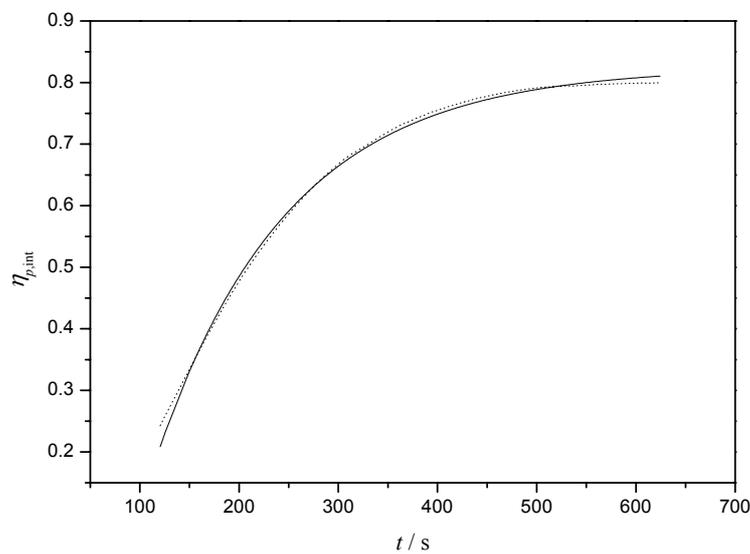


Abb. 4.53 Zeitabhängige Vierwellenmischungsmessung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% bei $T = 21$ °C und einer elektrischen Feldstärke von $E = 45$ V/ μm . Dargestellt sind die Messdaten (\cdots) und die Anpassung ($-$).

Dabei kann es sich entweder um den Aufbau des Raumladungsfeldes oder der Molekülorientierung handeln. Um dies zu klären, wurde die Kinetik der reinen Molekülorientierung durch ellipsometrische Messungen untersucht. Dabei wurde die externe elektrische Feldstärke für maximale Transmission $E_b(T_{\max})$ von $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ angelegt. Es wurde durch Verwendung einer monoexponentiellen Funktion eine Antwortzeit von $\tau_{\text{ELP}} = 154 \text{ s}$ ermittelt. Der Vergleich der Zeitkonstanten der drei verschiedenen Methoden zeigt, dass die PR-Kinetik des untersuchten IDOP20-Glases hauptsächlich durch die Molekülorientierungsdynamik bestimmt wird. Dieser Wert ist um mehr als eine Größenordnung größer als bei anderen PR-Gläser [109, 110]. Dies liegt hauptsächlich an unterschiedlichen Methoden, die zur Bestimmung der PR-Antwortzeiten verwendet wurden [107, 111].

- (a) Methode 1: Vor der Messung wird die Probe bei angelegtem Feld mit dem Schreib- und Lesestrahl über einem längeren Zeitraum hinweg bestrahlt.
- (b) Methode 2: Das Feld und die Schreib- und Lesestrahlen wirken gleichzeitig auf die Probe ein.

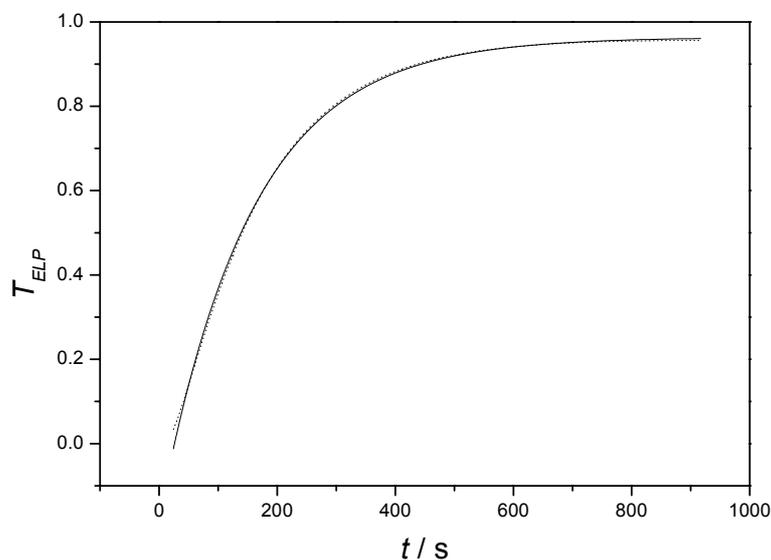


Abb. 4.54 Zeitabhängige ellipsometrische Messung am PR-Glas der Zusammensetzung IDOP20:DPP:TNFM 69:30:1 Gew.-% bei $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Feldstärke von $E = 45 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dargestellt sind die Messdaten (\dots) und die Anpassung (—).

Die zwei Methoden führen zu sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten. Bei Methode (a) wird die Molekülorientierungsdynamik durch Ausrichtung der Moleküle vor der eigentlichen Mes-

sung komplett aufgehoben. In dieser Messanordnung kann nur die Kinetik des Raumladungsfeldes erfasst werden. Diese ist in der Regel im Vergleich zur Dynamik der Molekülausrichtung schneller. Da das Ziel die Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses war, wurden die hier dargestellten Messungen nach Methode (b) durchgeführt. Dadurch konnten die Antwortzeiten nicht direkt verglichen werden, jedoch ist die gefundene Gitteraufbauzeit zu langsam für den praktischen Einsatz der Probe in holographischen Anwendungen.

4.5.4.2 Ergebnisse der zeit- und temperaturabhängigen ellipsometrischen Experimente

Weil die Orientierungsmobilität der Chromophore durch Verringerung der Glasübergangstemperatur der Probe, oder durch Erhöhung der Messtemperatur verringert wird, ist eine Abnahme der Antwortzeit der Molekülorientierung bei Erhöhung der Messtemperatur zu erwarten. Um die Abhängigkeit der Aufbauzeit von der Messtemperatur zu analysieren, wurden ellipsometrische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen (15 – 30 °C) durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der PR-Antwortzeit τ , welche proportional zur Orientierungsmobilität der Chromophore im elektrischen Feld ist, lässt sich im Falle (mono)exponentieller Abhängigkeit der PR-Antwort durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben [112]:

$$\tau = \tau^0 e^{(-E_A/k_B T)}, \quad (4.6)$$

wobei τ^0 eine Konstante und E_A die Aktivierungsenergie bedeutet. Im Experiment wurde eine exponentielle Abhängigkeit der Antwortzeiten τ_{ELP} von der Temperatur mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 329 \text{ kJ mol}^{-1}$ festgestellt (Abb. 4.55). Das Arrhenius-Verhalten der PR-Antwortzeiten deutet eine lokale Relaxation der einzelnen Chromophore an [113].

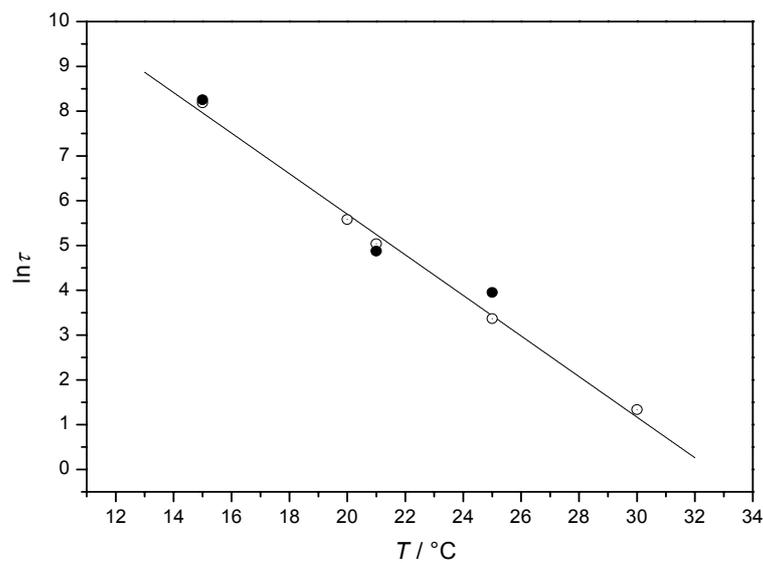


Abb. 4.55 PR-Antwortzeiten aus ellipsometrischen $\ln \tau_{\text{ELP}}$ (○) und Vierwellenmischungsexperimenten $\ln \tau_{\text{VWM}}$ (●) als Funktion der Temperatur bei der Feldstärke $E_b = 50 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Weiterhin zeigten die PR-Antwortzeiten in Vierwellenmischungsexperimenten die selbe Temperaturabhängigkeit wie bei den ellipsometrischen Experimenten. Die annähernd gleichen Werte für τ_{ELP} und τ_{VWM} lassen die Schlussfolgerung zu, dass die PR-Kinetik der untersuchten Probe in dem gemessenen Temperaturbereich hauptsächlich durch die Kinetik der Molekülorientierung bestimmt wird.

5. Schlussbetrachtung

Gegenstand dieser Arbeit war die Entwicklung hocheffizienter photorefraktiver Gläser aus niedermolekularen organischen Komponenten. In diesem Zusammenhang sollten die angefertigten PR-Materialien umfassend charakterisiert werden und eine Grundlage für ein verbessertes Verständnis des photorefraktiven Mechanismus ausgearbeitet werden. Die zur molekularen Charakterisierung der Komponenten vorgesehenen Messungen, unter anderem elektrooptische Absorptions- (EOA) und Kerr-Messungen, wurden bereits in früheren Projekten methodisch und apparativ entwickelt und standen diesem Projekt unmittelbar zur Verfügung. Die Apparaturen zur Charakterisierung der PR-Materialien mit den holographisch-optischen Methoden der Vierwellenmischung (VWM) und der Zweistrahlkopplung (ZSK) sowie Transmissionsellipsometrie (ELP) wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut.

Im Hinblick auf die Fragestellung wurden von einer Reihe von Chromophoren die Kerr-Gütezahlen mittels elektrooptischer Messungen bestimmt. Von den untersuchten Chromophoren mit relativ großen Kerr-Gütezahlen konnte im Vorfeld von einer effizienten PR-Aktivität ausgegangen werden. Wie sich jedoch im Experiment herausstellte, zeigten lediglich IDOP20 und ATOP1 hervorragende PR-Leistungen. Dagegen konnte mit PYOP als elektrooptischen Chromophor mit einer der bisher größten gemessenen Kerr-Gütezahl keine PR-Aktivität beobachtet werden. Als Grund für die verminderte PR-Eigenschaft von PYOP konnte das verstärkte Dimerisierungsverhalten identifiziert werden. Diese Annahme konnte durch Dimerisierungsanalyse bestätigt werden. In der Dimerisierungsanalyse wurde für ATOP1 mit einer Dimerisierungskonstante von $K_{\text{dim}} = 73 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ im Vergleich zu PYOP ($K_{\text{dim}} = 79134 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) eine um drei Ordnung kleinere Dimerisierungskonstante ermittelt.

PR-Gläser mit ATOP1 als elektrooptischen Chromophor stellen die leistungsfähigsten in der Literatur berichteten Gläser [50]. Da bei IDOP20 im gemessenen Konzentrationsbereich keine Dimerisierung festgestellt werden konnte, war durch die Kombination dieser beiden Eigenschaften (relativ große Kerr-Gütezahl und geringere Neigung zur Aggregationsbildung) eine noch bessere PR-Leistung zu erwarten.

Die PR-Eigenschaften wurden durch die Zweistrahlkopplungs- und Vierwellenmischungsexperimente bestimmt. Durch diese beiden Messtechniken wurden der Betrag des

asymmetrischen Energieaustauschs in Form des Verstärkungskoeffizienten Γ und die Effizienz der Strahlenbeugung in Form der Brechungsindexmodulation Δn bestimmt. In Zweistrahlkopplungsexperiment wurde für parallel polarisierten Schreibstrahlen Verstärkungskoeffizienten $\Gamma_p = 99 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma_p = 73 \text{ cm}^{-1}$ für PR-Gläser ATOP1:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-% und IDOP20:TPD:PMMA:DPP:TNFM 30:20:20:29:1 Gew.-% ermittelt. Die PR-Leistung der IDOP20-Gläser konnte durch Verwendung polarer Co-Chromophore weiter verbessert werden. So konnte für das Glas der Zusammensetzung IDOP20:2BNM:TPD:DPP:TNFM 30:25:20:24:1 Gew.-% mit $\Gamma_p = 189 \text{ cm}^{-1}$ der Verstärkungskoeffizient nahe zu verdoppelt werden. Weiterhin wurden Weichmacher durch Chromophore mit niedriger Glassübergangstemperatur T_g erfolgreich ersetzt. Dadurch konnte eine bessere Kompatibilität der Glaskomponente erzielt und die Phasentrennung unterdrückt werden. So hergestellten PR-Gläser blieben für längere Zeit stabil und zeigten unveränderte PR-Eigenschaften über einen Zeitraum von einem Jahr. Es konnten nahezu vollständig Beugungen an mehreren PR-Gläsern bei moderaten externen Feldern erzielt werden. Des weiteren wurde das Dispersionsverhalten der Beugungseffizienz η durch Vierwellenmischung untersucht. Dabei wurde eine durch die Dispersion der Kerr-Gütezahl hervorgerufene Verschiebung des Maximums der Transmission zu kleineren Feldern bei Annäherung an den Resonanzbereich festgestellt.

Weiterhin konnten durch Photoleitfähigkeits- und DSC-Untersuchungen die Ladungstransport- und glasbildenden Eigenschaften des IDOP20-Chromophores nachgewiesen werden. Diese Kombination ermöglichte die Herstellung eines PR-Glases ausschließlich aus IDOP20 mit einer kleinen Menge (≤ 1 Gew.-%) Sensibilisatorzusatz. Da die ermittelte Glasübergangstemperatur mit $67 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich über der Raumtemperatur lag, wurde der Weichmacher DPP eingesetzt. An diesem PR-Glas wurden quasistationäre sowie dynamischzeitabhängige optisch-holographische Experimente durchgeführt. Es konnte ein sehr großer Verstärkungskoeffizient und eine vollständige Beugung bei moderatem Feld erzielt werden. Der Absorptionsverlust des Glases war sehr gering ($\alpha_{780} = 11 \text{ cm}^{-1}$). Eine Brechungsindexmodulation von $\Delta n = 0.009$ bei einer Feldstärke von $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ wurde aus den stationären Messungen ermittelt. Dies ist neben ATOP4 einer der höchsten in der Literatur beschriebenen Werte in PR-Materialien bei moderaten Polungsfeldstärken [114]. Ferner wurde die Dynamik dieses Glases durch alle drei oben genannten Methoden studiert. Die Resultate bei verschie-

denen Temperaturen zeigten eindeutig, dass die PR-Dynamik dieses Glases durch den Molekülorientierungsprozess bestimmt war und ca. 150 s betrug. Dieses langsame PR-Antwortverhalten des effizienten IDOP20-Glas begrenzt dessen Einsatzmöglichkeiten in holographischen Anwendungen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Driedzic, A. A. Bellmann, J. J. Levinstein und K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72 (1966).
- [2] F. S. Chen, *J. Appl. Phys.* **38**, 72 (1967).
- [3] R. A. Fisher, *Optical Phase Conjugation*, (Academic Press, New York, 1983).
- [4] P. Günter und J.-P. Huignard, *Photorefractive Materials and Their Applications*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [5] W. E. Moerner und S. M. Silence, *Chem. Rev.* **94**, 127 (1994).
- [6] K. Sutter und P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 2274 (1990).
- [7] K. Sutter, J. Hullinger und P. Günter, *Solid State Comm.* **74**, 867 (1990).
- [8] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg und W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1846 (1991).
- [9] K. Meerholz, R. Bittner, Y. De Nardin, C. Bräuchle, E. Hendrickx, B. L. Volodin, B. Kippelen und N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* **9**, 1043 (1997).
- [10] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen und N. Peyghambarian, *Nature* **371**, 497 (1994).
- [11] E. Mecher, C. Bräuchle, H. H. Horhold, J. C. Hummelen und K. Meerholz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1749 (1999).
- [12] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund und W. E. Moerner, *Opt. Lett.* **17**, 1107 (1992).
- [13] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moyan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice und D. M. Burland, *J. Chem. Phys.*, **105**, 10637 (1996).
- [14] S. M. Silence, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund und W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2047 (1994).
- [15] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M. P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle und et al., *Opt. Lett.* **21**, 890 (1996).
- [16] D. M. Burland, R. G. Devoe, C. Geletneky, Y. Jia, V. Y. Lee, P. M. Lundquist, C. R. Moylan, C. Poga, R. J. Twieg und R. Wortmann, *Pure Appl. Opt.* **5**, 513 (1996).

-
- [17] M.-P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox und G. Wittmann, *MRS Bulletin* **21**, 51 (1996).
- [18] B. Kippelen und N. Peyghambarian, *Photonics Science News* **2**, 19 (1996).
- [19] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson und W. E. Moerner, *Science* **277**, 549 (1997).
- [20] E. Mecher, F. Gallego-Gómez, H. Tillmann, H. H. Hörhold, J. C. Hummelen und K. Meerholz, *Nature* **418**, 959 (2002).
- [21] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache und G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 320 (1994).
- [22] B. Kippelen, K. Meerholz und N. Peyghambarian, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (CRC Press, Boca Raton, 1997).
- [23] A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B. Smith, M. S. Bratcher, M. S. DeClue, J. S. Siegel und W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 553 (1998).
- [24] K. S. West, D. P. West, M. D. Rahn, J. D. Shakos, F. A. Wade, K. Khand und T. A. King, *J. Appl. Phys.* **84**, 5893 (1998).
- [25] R. Orlovski und E. Krätzig, *Solid State Comm.* **27**, 1351 (1978).
- [26] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin und V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **22**, 961 (1979).
- [27] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin und V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **22**, 949 (1979).
- [28] N. V. Kukhtarev, V. V. Markov und S. G. Odulov, *Zh. Tekh. Fiz.* **50**, 1905 (1980) [English transl.: *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **50**, 1109 (1980)].
- [29] N. V. Kukhtarev und S. G. Odulov, *Opt. Comm.* **23**, 338 (1977).
- [30] V. L. Vinetskii, N. V. Kukhtarev, E. Salkova und L. Sukhovertkova: *Kvant. Electron.* **7**, 1191 (1980) [English transl.: *Sov. J. Quant. Electron.* **10**, 684 (1980)].
- [31] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, (Wiley-Interscience, New York, 1991).
- [32] P. Yeh, *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*, (Wiley-Interscience, New York, 1993).
- [33] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
- [34] A. Mozumder, *J. Chem. Phys.* **60**, 4300 (1974).

-
- [35] P. M. Borsenberger und A. I. Ateya, *J. Appl. Phys.* **49**, 4035 (1978).
- [36] J. Mort, *Adv. Phys.* **29**, 367 (1980).
- [37] J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguay Jr. und R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* **51**, 1296 (1980).
- [38] H. Scher und E. W. Montroll, *phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975).
- [39] S. W. Schmidlin, *phys. Rev. B* **16**, 2362 (1977).
- [40] A. V. Patsis und D. A. Seanor, *Photoconductivity in Polymers, An Interdisciplinary Approach*, (TECHNOMIC Publishing Co., Inc., Westport, Conn., 1976).
- [41] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [42] M. Fujino, H. Mikawa und M. Yokoyama, *J. Non-Cryst. Solids* **64**, 163 (1984).
- [43] R. Wortmann, *Habilitationsschrift*, Mainz, 1993.
- [44] P. N. Butcher und D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [45] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962).
- [46] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland und D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **97**, 7590 (1992).
- [47] R. Wortmann und D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **108**, 1001 (1998).
- [48] J. J. Wolff und R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **32**, 121 (1999).
- [49] C. Glania, *Diplomarbeit*, Mainz, 1993.
- [50] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez und K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2810 (2001).
- [51] D. L. Staebler und J. J. Amodei, *J. Appl. Phys.* **43**, 1042 (1972).
- [52] H. Kogelnik, *Bell Syst. Technol. J.* **48**, 2909 (1969).
- [53] C. R. Moylan, R. Wortmann, R. J. Twieg und I. H. McComb, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 929 (1998).
- [54] S. Beckmann, K.-H. Eitzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann und F. Würthner, *Adv. Mater.* **11**, 536 (1999).
- [55] J. L. Oudar und D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).
- [56] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk und R. Wortmann, *Chem. Comm.* 1739 (1998).

-
- [57] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort und M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 531 (1996).
- [58] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle und R. Sens, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36**, 2765 (1998).
- [59] S. Dähne, *Chimia* **45**, 288 (1991).
- [60] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Bredas und B. M. Pierce, *Science* **338**, 511 (1994).
- [61] K.-E. Peiponen, E. M. Vartiainen und T. Asakura, *Dispersion, Complex Analysis and Optical Spectroscopy*, (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [62] H.-G. Kuball und W. Galler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 646 (1967).
- [63] F. Würthner, R. Wortman, R. Matschiner, K. Lukaszuc, K. Meerholz, Y. De Nardin, R. Bittner, C. Bräuchle und R. Sens, *Angew. Chem., Int. Ed.* **36**, 2765 (1997).
- [64] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker und R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9431 (2002).
- [65] J. A. Riddick, B. B. Williams und T. K. Sakano, *Techniques of Chemistry: Organic Solvents*, (Wiley-Interscience, New York, 1986).
- [66] W. Baumann, *Physical Methods of Chemistry*, (Wiley-Interscience, New York, 1989)
- [67] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg und W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 901 (1998).
- [68] K. Meerholz, R. Bittner und Y. De Nardin, *Opt. Comm.* **150**, 205 (1998).
- [69] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez und K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2810 (2001).
- [70] H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, (Springer-Verlag, Berlin, 1967).
- [71] R. Göb, *Diplomarbeit*, Würzburg, 1964.
- [72] H.-G. Kuball, *Dissertation*, Würzburg, 1964.
- [73] G. Briegleb und H.-G. Kuball, *Z. physikal. Chem. N. F.* **45**, 339 (1965).
- [74] R. Wortmann, S. Lebus, H. Reis, A. Grabowska, K. Kownacki und S. Jarosz, *Chem. Phys.* **243**, 295 (1999).
- [75] R. Wortmann, *Dissertation*, Mainz, 1986.
- [76] W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 231 (1976).
- [77] R. Böhm, *Dissertation*, Mainz, 1981.

-
- [78] U. Rösch, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, 2001.
- [79] C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I. H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer und R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12950 (1996).
- [80] M. Redi-Abshiro, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, 1999.
- [81] W. Liptay, *Naturforsch.* **15**, 1072 (1960).
- [82] W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 177 (1969).
- [83] J. Del Bene und H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
- [84] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [85] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Gusws, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch und J. Daub, *Adv. Mater.* **7**, 551 (1995).
- [86] S. M. Silence, G. C. Bjorklund und W. E. Moerner, *Opt. Lett.* **19**, 1822 (1994).
- [87] R. Wortmann, F. Würthner, A. Sautter, K. Lukaszuk, R. Matschiner und K. Meerholz, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **3471**, 41 (1998).
- [88] P. M. Lundquist, R. J. Twieg, R. Wortmann, R. M. Shelby, C. Geletneky, M. Jurich und D. M. Burland, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2850**, 78 (1996).
- [89] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan und D. M. Burland, *Science* **274**, 1182 (1996).
- [90] K. Meerholz, Y. De Nardin, R. Bittner, R. Wortmann und F. Würthner, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 4 (1998).
- [91] R. Bittner, C. Bräuchle und K. Meerholz, *J. Inf. Rec.* **24**, 469 (1998).
- [92] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg und W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1515 (1997).
- [93] B. Swedek, N. Cheng, Y. Cui, J. Zieba, J. Winiarz und P. N. Prasad, *J. Appl. Phys.* **82**, 5923 (1997).
- [94] D. V. Steenwinckel, E. Hendrickx und A. Persoons, *J. Chem. Phys.* **112**, 11030 (2000).
- [95] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache und G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 320 (1994).
- [96] S. M. Silence, F. Hache, M. Donckers, C. A. Walsh, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, R. J. Twieg und W. E. Moerner, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1852**, 253 (1993).

-
- [97] E. Hattemer, R. Zentel, E. Mecher und K. Meerholz, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **3799**, 8 (1999).
- [98] R. Bittner, T. K. Däubler, D. Neher und K. Meerholz, Adv. Mater. **11**, 123 (1999).
- [99] D. J. Binks, K. Khand und D. P. West, J. Opt. Soc. Am. B **18**, 308 (2000).
- [100] F. Nishida und Y. Tomita, J. Appl. Phys. **81**, 3348 (1997).
- [101] G. Bäuml, S. Schloter, U. Hofmann und D. Haarer, Appl. Opt. **154**, 75 (1998).
- [102] U. Hofmann, A. Schreiber, D. Haarer, S. J. Zilker, A. Bacher, D. D. C. Bradley, M. Redecker, M. Inbasekaran, W. W. Wu und E. P. Woo, Chem. Phys. Lett. **311**, 41 (1999).
- [103] K. S. West, J. D. Shakos, D. P. West und T. A. King, J. Mod. Opt. **45**, 1163 (1998).
- [104] J. D. Shakos, A. M. Cox, K. S. West, F. A. Wade, T. A. King und R. D. Blackburn, Opt. Comm. **150**, 230 (1998).
- [105] G. Williams und D. C. Watt, Trans. Farad. Soc. **66**, 80 (1970).
- [106] O. Ostoverkhova, U. Gubler, D. Wright, M. He, R. J. Twieg und W. E. Moerner, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **4802**, 21 (2002).
- [107] E. Mecher, R. Bittner, C. Bräuchle und K. Meerholz, Synth. Met. **102**, 993 (1999).
- [108] A. Leopold, R. Bausinger, D. Haarer, J. Ostrauskaite und M. Thelakkat, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **4802**, 33 (2002).
- [109] S. M. Silence, J. C. Scott, F. Hache, E. J. Ginsburg, P. K. Jenkner, R. D. Miller, R. J. Twieg und W. E. Moerner, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 2306 (1993).
- [110] D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner und R. J. Twieg, Appl. Phys. Lett. **73**, 1490 (1998).
- [111] S. J. Zilker, ChemPhysChem **1**, 72 (2000).
- [112] H.-J. Winkelhahn, T. K. Servay und D. Neher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **100**, 123 (1996).
- [113] Firestone, M.A., M.A. Ratner und T.J. Marks, Macromolecules, 1995: p. 2260
- [114] F. Würthner, R. Wortmann und K. Meerholz, ChemPhysChem **3**, 17 (2002).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Vor- und Zuname	Mesfin Redi-Abshiro
Geburtstag	29.09.1966
Geburtsort	Sidamo / Äthiopien
Wohnort	67663 Kaiserslautern, Trippstadter-Str. 121 / 914
Staatsangehörigkeit	äthiopisch
Familienstand	verheiratet, 1 Kind

Schulbildung

09 / 1970 – 07 / 1978	Grundschule (bzw. Elementary School) in Sidamo
09 / 1978 – 07 / 1982	Gymnasium (bzw. High School) in Sidamo Abschluss: Abitur (bzw. E.S.L.C.E.)

Studium

09 / 1982 – 07 / 1986	Chemiestudium an der Addis Abeba University in Addis Abeba Abschluss: B.Sc.
10 / 1994 – 10 / 1999	Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern in Kaiserslautern Abschluss: Dipl.-Chem.
Seit 11 / 99	Beginn der Dissertation
