

Suprastrukturelle Chiralität dünner Schichten

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Kiesevalter

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Tag der Aussprache: 29.07.1999

Kaiserslautern 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1994 bis Juli 1999 unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

Tag der Aussprache: 29.07.1999

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. H. Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Kuball

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wortmann

Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball danke ich für die Anregungen und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft während aller Phasen dieser Arbeit.

Abkürzungen und Symbole

| | | |
|---|---|------------------------|
| ε | molarer dekadischer Absorptionskoeffizient | |
| $\varepsilon_{1,2}$ | molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht | |
| $\varepsilon_{L,R}$ | molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für circular polarisiertes Licht | |
| $\varepsilon_{EL,ER}$ | molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für elliptisch polarisiertes Licht | |
| $\Delta\varepsilon$ | Circulardichroismus | |
| $\Delta\varepsilon^{LD}$ | Lineardichroismus | |
| φ | Azimut des Lichtstrahls | |
| λ, κ | Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{A}'}}$ | |
| $\bar{\nu}$ | Wellenzahl | |
| ϑ | Elliptizität | |
| σ | Drehung der Polarisationsebene des Lichtstrahls | |
| $a_i, b_i, i = 1-3$ | $G\bar{O}$ -Parameter | |
| a, b | große und kleine Halbachse der Polarisationsellipse | |
| c | Konzentration in mol/l | |
| c_i | Koeffizienten des Cayley-Hamilton Polynoms | |
| d | Schichtdicke | |
| g | Dissymmetriefaktor | |
| $[M]$ | molarer Drehwert | |
| $n_{1,2}$ | Brechungsindizes für linear polarisiertes Licht | |
| $n_{L,R}$ | Brechungsindizes für circular polarisiertes Licht | |
| $n_{EL,ER}$ | Brechungsindizes für elliptisch polarisiertes Licht | |
| Δn | circulare Doppelbrechung | |
| Δn^{LD} | | lineare Doppelbrechung |
| n | Teilchenzahldichte | |
| $\underline{\underline{\mathbf{E}}}$ | elektrischer Feldvektor | |
| $\underline{\underline{\mathbf{s}}}$ | Stokes-Vektor | |
| $\bar{\mathbf{s}}$ | Vektor, der den Polarisationszustand der Lichtwelle beschreibt | |
| $\underline{\underline{\mathbf{A}}}, \underline{\underline{\mathbf{A}'}}$ | Mueller-Matrix einer differentiellen Schicht der Probe | |
| $\underline{\underline{\mathbf{F}}}$ | exponentielle Mueller-Matrix | |
| $\underline{\underline{\mathbf{I}}}$ | Einheitsmatrix | |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Problemstellung | 3 |
| 3. Theoretische Grundlagen | 4 |
| 3.1 Der Polarisationszustand des Lichtes | 4 |
| 3.2. Mueller-Calculus für die Wechselwirkung von Licht mit einer homogenen chiralen anisotropen Probe | 7 |
| 3.2.1. Proben mit kleinen Anisotropieeffekten | 13 |
| 3.3 Verknüpfung von Circulardichroismus und circularer sowie Lineardichroismus und linearer Doppelbrechung über die Kramers-Kronig-Transformation | 19 |
| 4. Experimenteller Teil | 21 |
| 4.1. Meßgeräte | 21 |
| 4.2. Präparation der spin-casting Filme | 22 |
| 4.3. Das Meßverfahren zur Bestimmung des Circular- und Lineardichroismus sowie der circularen und linearen Doppelbrechung | 22 |
| 4.3.1. Proben mit großen homogenen Bereichen | 22 |
| 4.3.2. Proben mit kleinen homogenen Bereichen | 25 |
| 5. Chirale Polyvinyl-Copolymere | 28 |
| 5.1. Hintergrund der Untersuchungen | 29 |
| 5.2. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an spin-casting Filmen von PV1 verschiedener Dicke | 31 |
| 5.2.1. Probleme aus der Probenpräparation (Serie 1) | 31 |
| 5.2.2. Spin-casting Filme variierter Schichtdicke aus unterschiedlichen Präparationsgängen | 37 |
| 5.2.2.1. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen | 37 |
| 5.2.2.2. UV-Spektroskopie | 40 |
| 5.2.2.3. Drehungs- und Elliptizitätsmessungen | 43 |
| 5.2.2.4. Vergleich der Ergebnisse aus Elliptizitätsmessungen und Messungen am Dichrographen | 50 |
| 5.2.2.5. Kramers-Kronig-Transformation CD/CB für die beiden Filme der Serie 2 | 55 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 5.2.3. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen am Diazomonomer M1, einem Homopolymer aus M2 und Copolymeren von PV2 mit variiertem Anteil an M1 | 57 |
| 5.2.3.1. | Spektren | 58 |
| 5.2.3.2. | Konzentrationsermittlung der chiralen Diade im Copolymer | 62 |
| 5.3. | Diskussion der Ergebnisse | 65 |
| 5.3.1. | Zusammenstellung der zu diskutierenden Ergebnisse | 65 |
| 5.3.2. | Diskussion | 66 |
| 6. | Untersuchungen an einer achiralen bananenförmigen Verbindung | 68 |
| 6.1. | Hintergrund der Untersuchungen | 68 |
| 6.2. | Morphologie der Probe | 69 |
| 6.3. | Drehungs- und Elliptizitätsmessungen an einer Probe von B | 70 |
| 6.4. | Diskussion der Ergebnisse | 82 |
| 7. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an einem Hexahelicenbischinon | 86 |
| 7.1. | Hintergrund der Untersuchungen | 87 |
| 7.2. | Langmuir-Blodgett Filme | 89 |
| 7.2.1. | UV- und CD-spektroskopische Ergebnisse | 89 |
| 7.2.2. | Ergebnisse aus Drehungs- und Elliptizitätsmessungen | 95 |
| 7.2.3. | Diskussion der Ergebnisse | 97 |
| 7.3. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen im Lösungsmittel | 100 |
| 7.3.1. | Hexahelicenbischinon in n-Dodecan | 100 |
| 7.3.2. | Hexahelicenbischinon in ZLI-1695 | 103 |
| 7.3.3. | Hexahelicenbischinon in CCH-301 | 106 |
| 8. | Poly(di-n-alkylsilan)-Copolymere | 108 |
| 8.1. | Literaturbekannte elektronische und konformative Eigenschaften | 108 |
| 8.1.1. | Ergebnisse aus Rechnungen | 108 |
| 8.1.2. | Experimentelle Fakten | 115 |
| 8.1.2.1. | Achirale Polydi-n-alkylsilane | 115 |
| 8.1.2.2. | Chirale Homopolymere | 118 |
| 8.1.2.3. | Chirale Polydi-n-alkylsilan-Copolymere | 124 |
| 8.2. | Eigene UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen von Poly[bis((S)-(+)-2-methylbutyl)-di(n-pentyl)]silan | 128 |
| 8.2.1. | Hintergrund der Untersuchungen | 128 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 8.2.2. | Einfluß der Meßgeschwindigkeit bei den durchgeführten CD-Messungen | 129 |
| 8.2.3. | Einfluß des benutzten Küvettentyps | 130 |
| 8.2.3.1. | Messungen in einer Küvette der Schichtdicke 0.01cm mit Reservoir | 130 |
| 8.2.3.2. | Messungen in einer Küvette der Schichtdicke 0.01cm ohne Reservoir | 135 |
| 8.2.4. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen in Cyclohexan | 138 |
| 8.2.5. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen in THF | 148 |
| 8.2.5.1. | Proben von PS _{80:20} in THF bei einer Konzentration von 10 ⁻² mol/l | 149 |
| 8.2.5.2. | Proben von PS _{80:20} in THF bei einer Konzentration von 10 ⁻⁴ mol/l | 153 |
| 8.2.5.3. | Temperaturabhängigkeit für PS _{80:20} bei einer Konzentration von 10 ⁻⁴ mol/l | 157 |
| 8.2.5.4. | Temperaturabhängigkeit für PS _{92:8} bei einer Konzentration von 10 ⁻⁴ mol/l | 167 |
| 8.2.5.5. | Konzentrationsabhängigkeit für PS _{80:20} bei einer Schichtdicke von 1 cm und T = -5°C | 175 |
| 8.2.5.6. | Veränderung der CD-Spektren in Abhängigkeit von der Temperierzeit für PS _{80:20} | 191 |
| 8.2.5.7. | Zeitabhängige Zersetzung einer Probe von PS _{80:20} bei kleiner Schichtdicke | 195 |
| 8.2.6. | Diskussion der Ergebnisse aus den UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen in Cyclohexan und THF | 201 |
| 8.2.6.1. | Veränderung der UV- und CD-Spektren mit dem Anteil an chiralem Comonomer | 201 |
| 8.2.6.2. | Einfluß von Temperatur und Konzentration | 205 |
| 8.2.6.3. | Resultat des Zersetzungsexperiments | 212 |
| 8.3. | UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an spin-casting Filmen | 213 |
| 8.3.1. | Morphologie der Filme | 213 |
| 8.3.2. | Spin-casting Filme von PS _{80:20} verschiedener Dicke | 216 |
| 8.3.2.1. | Drehungs- und Elliptizitätsmessungen | 216 |
| 8.3.2.2. | CD-spektroskopische Untersuchungen | 222 |
| 8.3.3. | Spin-casting Filme von PS mit variiertem chiralem Anteil | 226 |
| 8.3.4. | Diskussion der Ergebnisse aus den UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen an spin-casting Filmen | 234 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 8.3.4.1. | Vergleich der Ergebnisse aus Elliptizitätsmessungen und Messungen am Dichrographen | 234 |
| 8.3.4.2. | Zerlegung des Meßeffectes in CD, LD, CB und LB | 235 |
| 8.3.4.3. | Der Einfluß des Anteils an chiralem Comonomer | 239 |
| 8.4. | Das Verhalten des Dissymmetriefaktors in Lösung und im spin-casting Film | 240 |
| 8.5. | Das Modell zur Interpretation der UV- und CD-Spektren in Lösung und im Festkörper | 245 |
| 9. | Abschlußdiskussion | 250 |
| 10. | Zusammenfassung | 270 |
| 11. | Literaturverzeichnis | 276 |

1. Einleitung

Die geometrische Eigenschaft "Chiralität", der man sowohl in der Wissenschaft als auch unbewußt im Alltag sehr oft gegenübersteht, wurde von Lord Kelvin 1884 in folgender Weise definiert [1, 2]:

"Ich nenne jede geometrische Figur oder Anordnung von Punkten chiral und sage, sie besitzt Chiralität, wenn ihr ideales Spiegelbild nicht mit sich selbst zur Deckung gebracht werden kann."

Vom Gesichtspunkt der Symmetrie a

us betrachtet, sind also alle Objekte chiral, die keine Drehspiegelachsen (S_n) besitzen. Dabei ist z.B. an die beiden Enantiomere des Moleküls Bromchlorfluormethan zu denken oder einfach an die rechte und die linke Hand des Menschen. Ein differenzierteres Bild der Eigenschaft Chiralität erhält man, wenn man ein Konzept diskutiert, in dem vier "Ebenen" der Chiralität eingeführt werden [3]. Die erste, in weiten Kreisen unbekannte Ebene, ist die Chiralität der Atome verursacht durch die sogenannten schwachen Wechselwirkungen [4, 5, 6]. Die aus einzelnen Atomen aufgebauten Moleküle stellen die zweite Ebene dar. Die dritte Ebene wird als "suprastrukturelle Chiralität" bezeichnet und steht in isotropen Phasen für eine Anordnung von Atomen oder Molekülen verursacht durch Nahordnungen, in anisotropen Phasen verursacht durch Orientierungs- oder Positionsfernordnungen. Die Form eines makroskopischen Objekts kann als vierte Ebene betrachtet werden. Dabei kann die "Information Chiralität" von einer Ebene zur nächsten übertragen werden. Die Homochiralität der lebenden Welt, d.h. daß z.B. alle natürlich vorkommenden Aminosäuren L-Aminosäuren sind, könnte sich in der Übertragung der Chiralität von der Ebene der Atome auf die Ebene der Moleküle äußern. Ein Beweis dieser Übertragung ist mit den heutigen experimentellen Mitteln jedoch nicht möglich. Die Übertragung der Chiralität vom Molekül auf die Phase ist im Rahmen der chiralen Induktion sehr gut untersucht, während es zur Übertragung von der dritten Ebene auf die makroskopische Form eines Objektes weniger Studien gibt.

Als Beispiele für ein System, das sowohl Chiralität der Ebene zwei als auch der Ebene drei besitzt, können die cholesterische oder die smektische C^* Phase dienen. Die Chiralität setzt sich dort sowohl aus einem Beitrag des einzelnen Moleküls als auch aus einem Beitrag der Phase zusammen [7, 8]. Ein chirales Molekül mit der absoluten Konfiguration R oder S kann eine cholesterische Phase der Helizität P oder M induzieren [9]. Damit würde die Information absolute Konfiguration der Ebene 2 auf die Helizität der Phase übertragen. Ein weiteres

typisches Beispiel sind substituierte Hexahelicene, die nach Überschreiten einer Grenzkonzentration in manchen organischen Lösungsmitteln zur Bildung columnarer Aggregate neigen [10].

Suprastrukturelle Chiralität kann aber auch an einem System aus achiralen Molekülen, also ohne Chiralität der Ebene zwei, beobachtet werden, wie z.B. an Phasen, die aus sog. "bananenförmigen Verbindungen" aufgebaut sind [11, 12, 13]. Die Stabilisierung der chiralen Phase ist verbunden mit der räumlichen Trennung der chiralen Domänen verschiedener Händigkeit. Bei NaClO_3 kann man beobachten, daß im Kristallisationsprozeß zufällig Keime mit rechts- oder linkshändiger Struktur entstehen. In diesem Zusammenhang wird behauptet, daß durch Rühren der Lösung beim Kristallisationsvorgang ein Überschuß einer der beiden Formen erzeugt werden, und daß das ganze System durch einen kinetischen Effekt rein in einer der beiden enantiomeren Formen kristallisieren kann [14, 15].

Gerade in letzter Zeit konzentrieren sich Untersuchungen zunehmend auf Systeme mit suprastruktureller Chiralität, oftmals Polymere, unter anderem wegen ihrer vielseitigen technologischen Anwendbarkeit. Seit es zu Beginn der achtziger Jahre gelang, durch geeignete organische Substituenten lösliche Poly(dialkylsilylene) zu erhalten [16, 17, 18], stieg das Interesse an dieser Verbindungsklasse nicht zuletzt wegen ihrer optischen Eigenschaften. Insbesondere ist hier die Verwendung der Poly(dialkylsilylene) im Bereich der Fotoleitung [19], nicht linearen Optik [20], Datenspeicherung [21] und Displayherstellung [22] zu erwähnen. Es ist bekannt, daß einige Poly(di-n-alkylsilylene) wie z. B. Poly(dipropylsilylen) und Poly(dipentylsilylen) mit $7/3$ helikaler Konformation des Siliziumgerüsts kristallisieren [23, 24, 25]. Dabei ist der Anteil an Rechts- und Linkshelix gleich verteilt. Die Bevorzugung eines Helixdrehsinns kann erreicht werden, wenn optisch aktive Substituenten in das Polymer eingebaut werden [26, 27, 28]. Bei chiralen diacetylenischen Phospholipiden findet eine Umorientierung der Lipidmoleküle in Membrandoppelschichten statt, die zur Verdrehung der Membran zu einem zylinderförmigen Gebilde führt [29]. Die auf diesem Weg gebildeten Hohlkörper dienen als Matrize für die Herstellung metallischer Röhren mit streng definiertem Durchmesser. Sie finden Anwendung bei der Vakuum-Feldemission und in „controlled-release“-Systemen zum Korrosionsschutz und zur Vorbeugung von Pilzbefall [30].

2. Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist es bekannt, daß sich sowohl chirale als auch achirale Verbindungen durch die Ausbildung chiraler Phasenstrukturen stabilisieren können. Der Nachweis dieser chiralen Strukturen kann mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse erfolgen, wenn das System im kristallinen Zustand vorliegt. In Lösung oder in dünnen amorphen Polymerfilmen muß man jedoch eine andere Chiralitätsbeobachtung bzw. -messung wie z.B. die CD-Spektroskopie wählen. Ziel dieser Arbeit war es, mit der Hilfe spektroskopischer Methoden diese chiralen Strukturen nachzuweisen, und die Parameter zu studieren, die die Ausbildung der Phasenstruktur beeinflussen. Diese Informationen sollten zu einer Modellbildung genutzt werden, die es erlaubt, aus den CD-Spektren zumindest qualitativ Rückschlüsse auf die Phasenstruktur zu ziehen.

Die Messung des Circular dichroismus an anisotropen chiralen Proben (ACD) ist jedoch mit Problemen behaftet. Der Effekt des Circular dichroismus wird häufig von einer linearen Doppelbrechung und einem Lineardichroismus überlagert, der den CD um Größenordnungen übersteigen kann. Dies führt dazu, daß von kommerziellen CD-Spektrometern in solchen Fällen oft nur ein artifizieller CD gemessen wird. Außerdem wird im Gegensatz zu isotropen Lösungen mehr als eine Meßinformation benötigt, um den chiralen Anteil vom gesamten Meßeffect abzutrennen.

Diese Probleme können gelöst werden, wenn man direkt den Polarisationszustand des die Probe verlassenden Lichtes mißt und mit Hilfe eines geeigneten theoretischen Ansatzes aus dem Gesamtmeßeffect den chiralen Anteil herausrechnet. Aufgrund der unterschiedlichen Dispersion der linearen und circularen Effekte lassen sich die dazu benötigten Meßinformationen z.B. aus der Wellenlängenabhängigkeit von Elliptizität und Drehung der Polarisationssebene eines die Probe verlassenden Lichtstrahls erhalten. Eine andere Möglichkeit ist die Messung der Elliptizität und der Drehung bei verschiedenen Azimutstellungen der Probe durch Rotation der Probe um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung. Eine detaillierte Analyse der Meßergebnisse erlaubt, diese in einen achiralen und einen chiralen Anteil auf der Basis des in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Ansatzes zu zerlegen. Voraussetzung ist jedoch, daß die linearen Effekte die circularen nicht um drei bis sechs Größenordnungen übersteigen, sondern von vergleichbarer Größenordnung sind.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Der Polarisationszustand des Lichtes

Bei einer vorgegebenen Symmetrie der Probe kann Licht diese Probe nur in Form bestimmter Polarisationszustände, den sogenannten Eigenzuständen des Lichtes, durchlaufen. Dabei ist ein Eigenzustand des Lichtes ein solcher Zustand, der seinen Polarisationszustand beim Durchlaufen der Probe unabhängig von deren Schichtdicke nicht verändert. Für ein isotropes Medium sind alle Polarisationszustände des Lichtes sowie unpolarisiertes Licht Eigenzustände, für eine isotrope chirale Probe dagegen nur rechts- und linkscircular polarisiertes Licht. Zwei zueinander orthogonale lineare Polarisationszustände ergeben sich für eine achirale anisotrope uniaxiale Probe als Eigenzustände. Im allgemeinsten Fall der chiralen anisotropen Probe findet man zwei orthogonale elliptisch polarisierte Zustände.

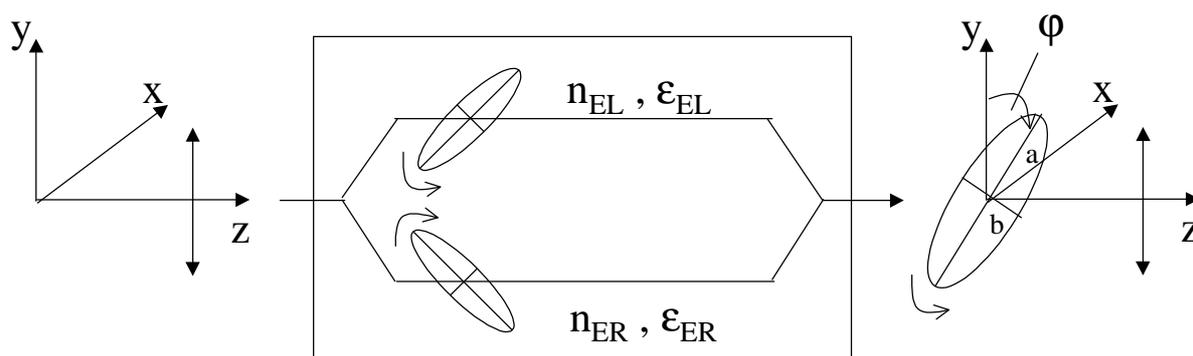


Abb. 3-1. Schematische Darstellung der Eigenpolarisationszustände des Lichtes, die durch eine chirale anisotrope Probe transportiert werden.

Die zwei orthogonalen Eigenzustände breiten sich im Medium aufgrund ihres unterschiedlichen Brechungsindex mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus. Weiterhin sind ihre Absorptionskoeffizienten verschieden. Eine Übersicht über die verschiedenen Doppelbrechungs- bzw. Dichroismus-Phänomene liefert Tab. 3-1 [31, 34].

Tab. 3-1. Materialkonstanten für Doppelbrechung und Dichroismus.

| Eigenzustände | Brechungsindizes, Absorptionskoeffi- zienten | Doppelbrechung | Dichroismus | mittlere Absorption |
|---------------------------|--|-------------------|---------------------------------|---|
| linear polarisiert | n_1, n_2 ϵ_1, ϵ_2 | $n_1 - n_2$ | $\epsilon_1 - \epsilon_2$ | $\frac{1}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2)$ |
| elliptisch polarisiert | n_{EL}, n_{ER} $\epsilon_{EL}, \epsilon_{ER}$ | $n_{EL} - n_{ER}$ | $\epsilon_{EL} - \epsilon_{ER}$ | $\frac{1}{2} (\epsilon_{EL} + \epsilon_{ER})$ |
| circular polarisiert | n_L, n_R ϵ_L, ϵ_R | $n_L - n_R$ | $\epsilon_L - \epsilon_R$ | $\frac{1}{2} (\epsilon_L + \epsilon_R)$ |

Der Polarisationszustand einer quasi monochromatischen transversalen Lichtwelle, die sich in positive z-Richtung fortpflanzt, wird durch den Vektor

$$\underline{E}(z, t) = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

mit den Koordinaten des elektrischen Feldvektors E_x und E_y

$$E_x = E_{0x} \cdot e^{i(\omega t - 2\pi n_x \bar{v} z)}, \quad (3-2)$$

$$E_y = E_{0y} \cdot e^{i(\omega t - 2\pi n_y \bar{v} z)}. \quad (3-3)$$

beschrieben [32, 33]. Dabei sind E_{0x} und E_{0y} die maximalen Amplituden der Oszillation des elektrischen Feldvektors in x- und in y-Richtung. Nach Einführung der relativen Phasenbeziehung $\Delta = 2\pi \bar{v} (n_y - n_x) z$ gelangt man unter Streichung des für die Lichtwelle unwesentlichen außerhalb des Spaltenvektors stehenden Phasenfaktors, der die absolute Phase repräsentiert, zu einer Darstellung der Form

$$\underline{E}(z, t) = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \cdot e^{-i\Delta} \end{pmatrix} e^{i\omega t} \text{ bzw. } \underline{E}(z, t) = \begin{pmatrix} E_{0x} \cdot e^{i\Delta} \\ E_{0y} \end{pmatrix} e^{i\omega t}. \quad (3-4)$$

Für die Lichtintensität gilt $I \sim \underline{\tilde{E}}^* \underline{E}$, wenn $\underline{\tilde{E}}^*$ der komplex konjugierte transponierte Vektor zu \underline{E} ist.

Im Rahmen des Jones-Calculus wird die Eigenschaft einer Probe durch eine komplexe 2x2 Matrix dargestellt. Die Veränderung des Lichtes wird dann durch

$$\underline{E}^s = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \underline{E}^0 \quad (3-5)$$

gegeben, wenn \underline{E}^0 und \underline{E}^s das Licht vor und nach der Probe darstellen. Das Jones-Calculus ist nur zur Beschreibung nicht lichtstreuender Proben geeignet.

Schickt man einen linear polarisierten Lichtstrahl durch ein anisotropes Medium, so erfährt dieser im allgemeinen eine Drehung seiner Polarisationssebene, eine Veränderung der Elliptizität und Verringerung seiner Intensität. Der Polarisationszustand des Lichtes nach einer Probe kann also durch seine Elliptizität ϑ , das Amplitudenverhältnis γ und den Azimut φ , bezogen auf den Azimut des einfallenden Lichtstrahls, beschrieben werden:

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{b}{a}, \quad \text{mit } 0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2}, \quad (3-6)$$

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{E_{0y}}{E_{0x}}, \quad \text{mit } 0 \leq \gamma \leq \frac{\pi}{2}, \quad (3-7)$$

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\gamma \cdot \cos \Delta. \quad (3-8)$$

Dabei sind a, b die große bzw. kleine Halbachse der Polarisationsellipse. Das Vorzeichen der Elliptizität wird durch den Umlaufsinn des elektrischen Feldvektors festgelegt. Die Abb. 3-2 und 3-3 zeigen zwei unterschiedliche Darstellungsformen für links- bzw. rechtselliptisch polarisiertes Licht, nämlich einmal für $z = z_0 = \text{const}$ als Funktion der Zeit (Abb. 3-2) und zum anderen eine Momentaufnahme bei $t = t_0$ als Funktion vom Ort (Abb. 3-3).

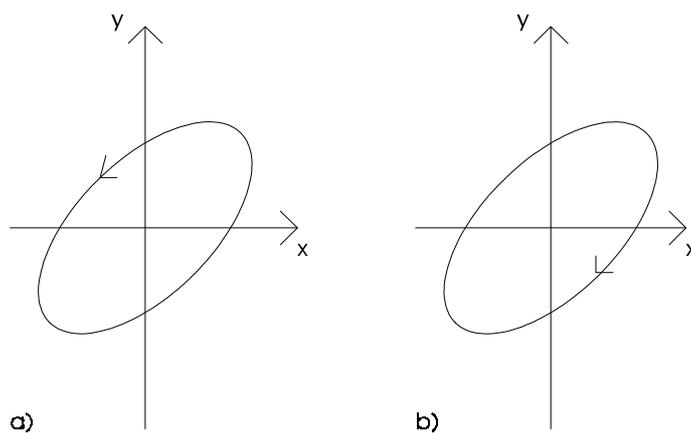


Abb. 3-2. Blick auf die Polarisationsellipse entgegen der Lichtausbreitungsrichtung beim Durchtritt des Lichtstrahls durch eine Fläche $z = z_0 = \text{konstant}$:
 a) linkselliptisch polarisiertes Licht,
 b) rechtselliptisch polarisiertes Licht.

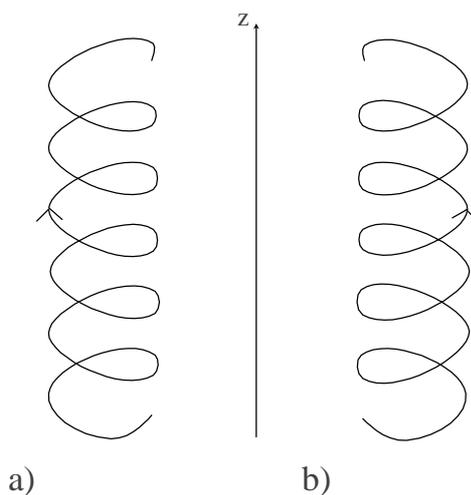


Abb. 3-3. Bewegung des elektrischen Feldvektors bei Ausbreitung des elliptisch polarisierten Lichtes in positive z -Richtung:
 a) linkselliptisch polarisiertes Licht,
 b) rechtselliptisch polarisiertes Licht.

3.2. Mueller-Calculus für die Wechselwirkung von Licht mit einer homogenen chiralen anisotropen Probe

Eine Probe, die depolarisierend wirkt, kann nicht mehr mit dem Jones-Calculus beschrieben werden [32, 33]. Anstelle des Jones-Calculus tritt dann der Mueller-Calculus, für den das Licht mittels vier reeller Größen, den sogenannten Stokes-Parametern, die im Stokes-Vektor

$$\underline{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} \quad (3-9)$$

zusammengefaßt sind, dargestellt wird. Aus Platzgründen werden im folgenden Spaltenvektoren durch Zeilen wie z.B. $\underline{\mathbf{s}} = \{s_0, s_1, s_2, s_3\}$ dargestellt. Durch den Vektor $\bar{\mathbf{s}} = \{s_1, s_2, s_3\}$ wird der Polarisationszustand der Lichtwelle beschrieben, s_0 ist die Intensität des Lichtstrahls.

Die Stokes-Parameter ergeben sich gemäß Gl. (3-2) und (3-3) zu:

$$s_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2, \quad (3-10)$$

$$s_1 = 2E_{0x}E_{0y} \cos \Delta, \quad (3-11)$$

$$s_2 = 2E_{0x}E_{0y} \sin \Delta, \quad (3-12)$$

$$s_3 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2. \quad (3-13)$$

Dabei sind E_{0x} und E_{0y} die maximalen Amplituden der Oszillation des elektrischen Feldvektors in x- und in y-Richtung. s_0 , s_1 , s_2 und s_3 sind als Erwartungswerte von Intensitätsmessungen unter bestimmten experimentellen Bedingungen aufzufassen [33]. Für einen vollständig polarisierten Lichtstrahl gilt:

$$s_0^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2. \quad (3-14)$$

Azimet φ und Elliptizität ϑ ergeben sich dann für den Lichtstrahl zu

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{s_1}{s_3}, \quad (3-15)$$

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{s_2}{\left[(s_1)^2 + (s_3)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3-16)$$

$$\sin 2\vartheta = \frac{s_2}{s_0}. \quad (3-17)$$

Die Veränderung, die ein Lichtstrahl mit dem Stokes-Vektor $\underline{\underline{s}}$ beim Durchgang durch eine differentielle Schicht einer homogenen, anisotropen und chiralen Probe erfährt, folgt der Gleichung

$$\frac{d\underline{\underline{s}}(z)}{dz} = -2n\underline{\underline{A}}(z)\underline{\underline{s}}(z). \quad (3-18)$$

Dabei ist $\underline{\underline{A}}(z)$ die Mueller-Matrix einer differentiellen Schicht der Probe am Ort z und n die Teilchenzahldichte, d.h. die Zahl der Teilchen N in einem bestimmten Volumen V . Nach Integration über z gelangt man zu:

$$\underline{\underline{s}}^d = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{s}}^0. \quad (3-19)$$

Dabei ist $\underline{\underline{s}}^0$ der Stokes-Vektor des einfallenden Lichtstrahls, $\underline{\underline{s}}^d$ der Stokes-Vektor des die Probe verlassenden Lichtes und $\underline{\underline{F}}$ die Mueller-Matrix, welche die Anisotropie der Probe beschreibt [34, 35, 36, 37, 38].

Die Matrix $\underline{\underline{F}}$ für eine nicht depolarisierende Probe der Dicke d resp. für eine nicht depolarisierende differentielle Schicht ist gegeben durch [34, 37, 38]

$$\underline{\underline{F}} = \exp(-2n\underline{\underline{A}}d) \quad \text{mit} \quad \underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} c' & b_1 & b_2 & b_3 \\ b_1 & c' & a_3 & -a_2 \\ b_2 & -a_3 & c' & a_1 \\ b_3 & a_2 & -a_1 & c' \end{pmatrix}, \quad (3-20)$$

wobei über den Ansatz $\underline{\underline{A}} = c' \cdot \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}}'$ die mittlere Lichtschwächung c' mit der Einheitsmatrix $\underline{\underline{I}}$ aus $\underline{\underline{A}}$ herausgezogen werden kann:

$$\underline{\underline{A}}' = \begin{pmatrix} 0 & b_1 & b_2 & b_3 \\ b_1 & 0 & a_3 & -a_2 \\ b_2 & -a_3 & 0 & a_1 \\ b_3 & a_2 & -a_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3-21)$$

Es ergibt sich

$$\underline{\underline{\mathbf{s}}}^d = \exp(-2n c' \underline{\underline{\mathbf{I}}}d) \cdot \exp(-2n \underline{\underline{\mathbf{A}}}'d) \underline{\underline{\mathbf{s}}}^0. \quad (3-22)$$

Die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}'$ repräsentiert den anisotropen und chiralen Teil der Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlenen Licht und einer differentiellen Schicht der Probe.

Über den Vektor $\underline{\underline{\mathbf{a}}} = \{a_1, a_2, a_3\}$ erhält man den mit den Brechungsindizes beschriebenen anisotropen Teil der Wechselwirkung zwischen Licht und Probe, über den Vektor $\underline{\underline{\mathbf{b}}} = \{b_1, b_2, b_3\}$ den durch Lichtabsorption verursachten anisotropen Teil der Wechselwirkung.

Der Matrixexponent $\exp(-2n d \underline{\underline{\mathbf{A}}}')$ in Gl. (3-22) kann nach dem Cayley-Hamilton'schen Theorem [39] als Matrixpolynom dritten Grades in $\underline{\underline{\mathbf{A}}}'$ dargestellt werden

$$\exp(-2n d \underline{\underline{\mathbf{A}}}') = c_0 \cdot \underline{\underline{\mathbf{A}}}^3 + c_1 \cdot \underline{\underline{\mathbf{A}}}^2 + [(\lambda^2 - \kappa^2)c_0 + c_2] \underline{\underline{\mathbf{A}}}' + [(\lambda^2 - \kappa^2)c_1 + c_3] \underline{\underline{\mathbf{I}}}. \quad (3-23)$$

Die Koeffizienten c_i ($i = 0, 1, 2, 3$) ergeben sich zu [34]

$$c_0 = -\frac{1}{\kappa^2 + \lambda^2} \left\{ \frac{1}{\kappa} \text{sh}(2n\kappa d) - \frac{1}{\lambda} \sin(2n\lambda d) \right\}, \quad (3-24)$$

$$c_1 = \frac{1}{\kappa^2 + \lambda^2} \{ \text{ch}(2n\kappa d) - \cos(2n\lambda d) \}, \quad (3-25)$$

$$c_2 = -\frac{1}{\kappa^2 + \lambda^2} \{ \kappa \text{sh}(2n\kappa d) + \lambda \sin(2n\lambda d) \}, \quad (3-26)$$

$$c_3 = \frac{1}{\kappa^2 + \lambda^2} \{ \kappa^2 \text{ch}(2n\kappa d) + \lambda^2 \cos(2n\lambda d) \}. \quad (3-27)$$

d ist die Schichtdicke der homogenen Probe. Weiterhin stellen λ und κ Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}'$ dar, wobei für die vier Eigenwerte μ_i gilt: $\mu_1 = -\mu_2 = \kappa$ und $\mu_3 = -\mu_4 = i\lambda$ mit

$$\left. \begin{matrix} \kappa \\ \lambda \end{matrix} \right\} = \left[\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\underline{\underline{\mathbf{b}}}^2 - \underline{\underline{\mathbf{a}}}^2) + 4(\underline{\underline{\mathbf{a}}}\underline{\underline{\mathbf{b}}})^2} \pm (\underline{\underline{\mathbf{b}}}^2 - \underline{\underline{\mathbf{a}}}^2) \right\} \right]^{1/2}. \quad (3-28)$$

In der weiteren Betrachtung werden nur die beiden reellen Eigenwerte genutzt, da nur die physikalische Bedeutung der zugehörigen reellen Eigenvektoren, die als Eigenpolarisationszustände der Probe interpretiert werden können, bekannt ist. Für die beiden nicht reellen Eigenvektoren ist eine physikalische Interpretation nicht bekannt.

Der Stokes-Vektor des aus einer nicht depolarisierenden Probe austretenden Lichtstrahls ergibt sich somit im allgemeinen Fall zu

$$\underline{\mathbf{s}}^d = \exp(-2nc'd) \left\{ c_0 \cdot \underline{\underline{\mathbf{A}}}^3 + c_1 \cdot \underline{\underline{\mathbf{A}}}^2 + [(\lambda^2 - \kappa^2)c_0 + c_2] \underline{\underline{\mathbf{A}}}^1 + [(\lambda^2 - \kappa^2)c_1 + c_3] \underline{\underline{\mathbf{I}}} \right\} \underline{\mathbf{s}}^0. \quad (3-29)$$

Setzt man nun in Gl. (3-29) die Terme

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}}^3 \underline{\mathbf{s}}^0 = \begin{pmatrix} [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_1 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_1]s_1^0 + [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_2 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_2]s_2^0 + [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_3 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_3]s_3^0 \\ [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_1 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_1]s_0^0 + [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_3 - \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_3]s_2^0 + [-(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_2 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_2]s_3^0 \\ [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_2 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_2]s_0^0 + [-(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_3 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_3]s_1^0 + [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_1 - \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_1]s_3^0 \\ [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{b}}_3 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{a}}_3]s_0^0 + [(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_2 - \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_2]s_1^0 + [-(\underline{\mathbf{b}}^2 - \underline{\mathbf{a}}^2)\underline{\mathbf{a}}_1 + \underline{\mathbf{a}}\underline{\mathbf{b}}\underline{\mathbf{b}}_1]s_2^0 \end{pmatrix}, \quad (3-30)$$

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}}^2 \underline{\mathbf{s}}^0 = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{b}}^2 s_0^0 + (\underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{b}}_3 - \underline{\mathbf{a}}_3 \underline{\mathbf{b}}_2) s_1^0 + (\underline{\mathbf{a}}_3 \underline{\mathbf{b}}_1 - \underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{b}}_3) s_2^0 + (\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{b}}_2 - \underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{b}}_1) s_3^0 \\ (-\underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{b}}_3 + \underline{\mathbf{a}}_3 \underline{\mathbf{b}}_2) s_0^0 + (\underline{\mathbf{b}}_1^2 - \underline{\mathbf{a}}_2^2 - \underline{\mathbf{a}}_3^2) s_1^0 + (\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{a}}_2 + \underline{\mathbf{b}}_1 \underline{\mathbf{b}}_2) s_2^0 + (\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{a}}_3 + \underline{\mathbf{b}}_1 \underline{\mathbf{b}}_3) s_3^0 \\ (-\underline{\mathbf{a}}_3 \underline{\mathbf{b}}_1 + \underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{b}}_3) s_0^0 + (\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{a}}_2 + \underline{\mathbf{b}}_1 \underline{\mathbf{b}}_2) s_1^0 + (\underline{\mathbf{b}}_2^2 - \underline{\mathbf{a}}_3^2 - \underline{\mathbf{a}}_1^2) s_2^0 + (\underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{a}}_3 + \underline{\mathbf{b}}_2 \underline{\mathbf{b}}_3) s_3^0 \\ (-\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{b}}_2 + \underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{b}}_1) s_0^0 + (\underline{\mathbf{a}}_1 \underline{\mathbf{a}}_3 + \underline{\mathbf{b}}_1 \underline{\mathbf{b}}_3) s_1^0 + (\underline{\mathbf{a}}_2 \underline{\mathbf{a}}_3 + \underline{\mathbf{b}}_2 \underline{\mathbf{b}}_3) s_2^0 + (\underline{\mathbf{b}}_3^2 - \underline{\mathbf{a}}_1^2 - \underline{\mathbf{a}}_2^2) s_3^0 \end{pmatrix}, \quad (3-31)$$

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}}^1 \underline{\mathbf{s}}^0 = \begin{pmatrix} \underline{\mathbf{b}}_1 s_1^0 + \underline{\mathbf{b}}_2 s_2^0 + \underline{\mathbf{b}}_3 s_3^0 \\ \underline{\mathbf{b}}_1 s_0^0 + \underline{\mathbf{a}}_3 s_2^0 - \underline{\mathbf{a}}_2 s_3^0 \\ \underline{\mathbf{b}}_2 s_0^0 - \underline{\mathbf{a}}_3 s_1^0 + \underline{\mathbf{a}}_1 s_3^0 \\ \underline{\mathbf{b}}_3 s_0^0 + \underline{\mathbf{a}}_2 s_1^0 - \underline{\mathbf{a}}_1 s_2^0 \end{pmatrix} \quad (3-32)$$

ein, so erhält man die expliziten Ausdrücke für die Koordinaten des Stokes-Vektors des die Probe verlassenden Lichtes in Abhängigkeit von c_i, s_i^0 ($i = 0, 1, 2, 3$) und a_i, b_i ($i = 1, 2, 3$):

$$\begin{aligned}
s_0^d = \exp(-2nc'd) & \left[\left\{ c_1 \underline{a}^2 + c_3 \right\} s_0^0 \right. \\
& + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_1 + c_1(a_2b_3 - a_3b_2) + c_2b_1 \right\} s_1^0 \\
& + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_2 + c_1(a_3b_1 - a_1b_3) + c_2b_2 \right\} s_2^0 \\
& \left. + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_3 + c_1(a_1b_2 - a_2b_1) + c_2b_3 \right\} s_3^0 \right]
\end{aligned} \tag{3-33}$$

$$\begin{aligned}
s_1^d = \exp(-2nc'd) & \left[\left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_1 + c_1(a_3b_2 - a_2b_3) + c_2b_1 \right\} s_0^0 \right. \\
& + \left\{ c_1(a_1^2 - b_2^2 - b_3^2) + c_3 \right\} s_1^0 \\
& + \left\{ -c_0(\underline{a}\underline{b})b_3 + c_1(a_1a_2 + b_1b_2) + c_2a_3 \right\} s_2^0 \\
& \left. + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})b_2 + c_1(a_1a_3 + b_1b_3) - c_2a_2 \right\} s_3^0 \right]
\end{aligned} \tag{3-34}$$

$$\begin{aligned}
s_2^d = \exp(-2nc'd) & \left[\left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_2 + c_1(a_1b_3 - a_3b_1) + c_2b_2 \right\} s_0^0 \right. \\
& + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})b_3 + c_1(a_1a_2 + b_1b_2) - c_2a_3 \right\} s_1^0 \\
& + \left\{ c_1(a_2^2 - b_3^2 - b_1^2) + c_3 \right\} s_2^0 \\
& \left. + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})b_1 + c_1(a_2a_3 + b_2b_3) + c_2a_1 \right\} s_3^0 \right]
\end{aligned} \tag{3-35}$$

$$\begin{aligned}
s_3^d = \exp(-2nc'd) & \left[\left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})a_3 + c_1(a_2b_1 - a_1b_2) + c_2b_3 \right\} s_0^0 \right. \\
& + \left\{ -c_0(\underline{a}\underline{b})b_2 + c_1(a_1a_3 + b_1b_3) + c_2a_2 \right\} s_1^0 \\
& + \left\{ c_0(\underline{a}\underline{b})b_1 + c_1(a_2a_3 + b_2b_3) - c_2a_1 \right\} s_2^0 \\
& \left. + \left\{ c_1(a_3^2 - b_1^2 - b_2^2) + c_3 \right\} s_3^0 \right]
\end{aligned} \tag{3-36}$$

Für die $G\bar{O}$ -Parameter a_i und b_i läßt sich angeben, wie diese über die circularen oder linearen Doppelbrechungseffekten bzw. den circularen oder linearen Dichroismus dargestellt werden können [42]:

$$a_1 = \frac{\pi\bar{v}}{n} (n_{45^\circ} - n_{-45^\circ}), \tag{3-37}$$

$$a_3 = \frac{\pi\bar{v}}{n} (n_{0^\circ} - n_{90^\circ}), \tag{3-38}$$

$$a_2 = \frac{\pi\bar{v}}{n} (n_L - n_R), \tag{3-39}$$

$$b_1 = \frac{10^3 \ln 10}{2N_A} (\epsilon_{45^\circ} - \epsilon_{-45^\circ}), \tag{3-40}$$

$$b_3 = -\frac{10^3 \ln 10}{4N_A} (\epsilon_{0^\circ} - \epsilon_{90^\circ}), \quad (3-41)$$

$$b_2 = -\frac{10^3 \ln 10}{4N_A} (\epsilon_L - \epsilon_R). \quad (3-42)$$

Die Drehung der Probe um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung wird durch die Transformation

$$\underline{\hat{\mathbf{A}}}' = \underline{\mathbf{O}} \underline{\mathbf{A}}' \underline{\mathbf{O}}^{-1} \quad \text{mit} \quad \underline{\mathbf{O}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta & 0 & \sin 2\theta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\sin 2\theta & 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix}. \quad (3-43)$$

beschrieben, mit der die Matrix $\underline{\mathbf{A}}'$ nach $\underline{\hat{\mathbf{A}}}'$ überführt wird.

Dabei ergibt sich, daß die a_i, b_i ($i = 1, 3$) abhängig vom Winkel θ sind [43]:

$$a_1(\theta) = a_1 \cos 2(\theta) + a_3 \sin 2(\theta), \quad (3-44)$$

$$a_3(\theta) = -a_1 \sin 2(\theta) + a_3 \cos 2(\theta), \quad (3-45)$$

$$b_1(\theta) = b_1 \cos 2(\theta) + b_3 \sin 2(\theta), \quad (3-46)$$

$$b_3(\theta) = -b_1 \sin 2(\theta) + b_3 \cos 2(\theta). \quad (3-47)$$

Die Parameter a_2 und b_2 werden durch diese Transformation nicht verändert.

3.2.1. Proben mit kleinen Anisotropieeffekten

Liegen in der zu untersuchenden Probe nur kleine Anisotropieeffekte vor, so kann der Matrixexponent in Gl. (3-22) in einer Reihe entwickelt werden. Bricht man nach dem linearen Glied ab, so folgt für $\underline{\mathbf{F}}$, die Mueller-Matrix der Probe [36, 40, 41]

$$\underline{\mathbf{F}} = \exp(-2nc'd) \left[\underline{\mathbf{I}} - 2n\underline{\mathbf{A}}'d \right] \quad (3-48)$$

und damit für die Koordinaten des Stokes-Vektors

$$s_0^d = \exp(-2nc'd) [s_0^0 - 2nb_1s_1^0d - 2nb_2s_2^0d - 2nb_3s_3^0d], \quad (3-49)$$

$$s_1^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_1s_0^0d + s_1^0 - 2na_3s_2^0d + 2na_2s_3^0d], \quad (3-50)$$

$$s_2^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_2s_0^0d + 2na_3s_1^0d + s_2^0 - 2na_1s_3^0d], \quad (3-51)$$

$$s_3^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_3s_0^0d - 2na_2s_1^0d + 2na_1s_2^0d + s_3^0]. \quad (3-52)$$

Für Proben mit kleinen Anisotropieeffekten, dargestellt durch Gl. (3-49) bis (3-52), können gemäß Gl. (3-15) bis (3-17) die aus dem Experiment zugänglichen charakteristischen Größen für einen Lichtstrahl, Azimut φ und Elliptizität ϑ erhalten werden [35].

Experimentelle Analyse dünner Schichten mit kleiner Anisotropie

Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben untersucht, für die die linearen und circularen Effekte kleine Anisotropien besitzen und für die vorausgesetzt werden kann, daß sie uniaxial bezüglich der linearen Effekte sind und sich lineare und circular Effekte additiv verhalten. Es wird vorausgesetzt, daß die optische Achse parallel zur Substratebene liegt. Das heißt, das Hauptachsensystem der linearen Doppelbrechung, das im Experiment bestimmt werden muß, liegt so, daß die Ebene (x_1^+ , x_2^+) parallel zur Substratebene liegt. An diesen Proben wird die Drehung und Elliptizität des durchtretenden Lichtes als Funktion des Azimuts der Probe gemessen. Mit der Drehung der Probe um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung wird die erforderliche Zahl an Meßinformationen erhalten. Um die Meßeffekte zu beschreiben, wird ein laborfestes Koordinatensystem bezogen auf die Apparatur (x_1' , x_2') eingeführt. Der Winkel zwischen der x_1' - und x_1^+ - Achse der Hauptachsensysteme des uniaxialen Systems wird mit θ_0 bezeichnet (Abb. 3-4). Die Drehung der Probe bezogen auf das laborfeste Koordinatensystem um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung wird durch den Winkel ρ' zwischen der x_1' - Achse eines willkürlichen probenbezogenen Koordinatensystems (x_1 , x_2) und der x_1' - Achse des laborfesten Koordinatensystems beschrieben. Wie aus Abb. 3-4 ersichtlich wird der Azimut des Lichtstrahls bezogen auf das laborfeste Koordinatensystem durch φ_0' beschrieben.

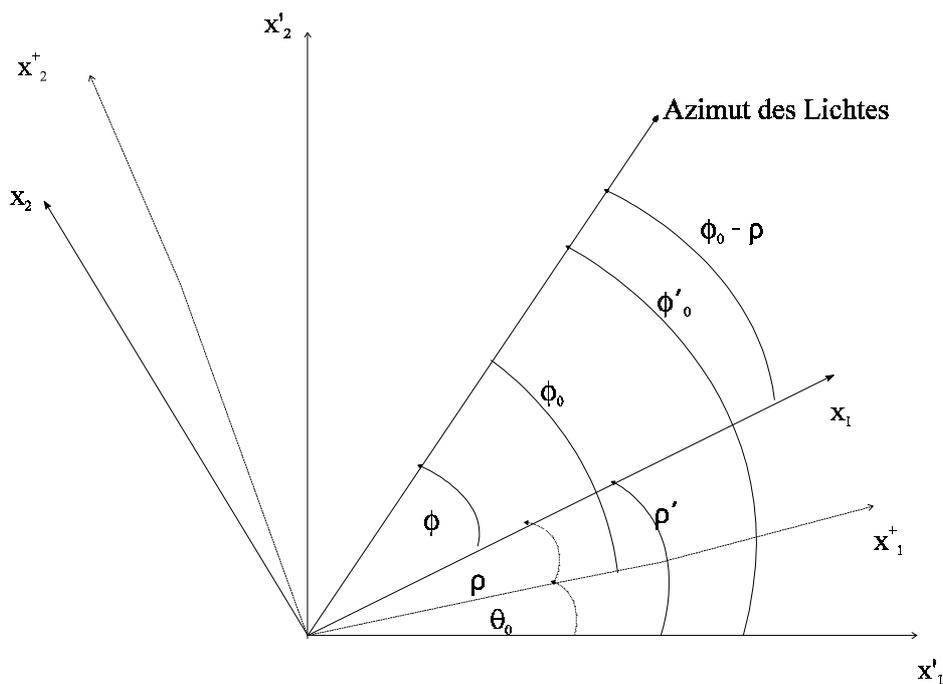


Abb. 3-4. Definition der Winkel im laborfesten und auf die Probe bezogenen Koordinatensystem (Hauptachsensystem).

Die Orientierung der Achse x_1' bzw. x_2' kann so gewählt werden, daß a_1 und b_1 gleich Null sind, so daß eine Beschreibung in vereinfachter Form erfolgen kann. In Gl. (3-53) bis (3-56) wird nach Abb. 3-4 der Winkel θ in Gl. (3-44) bis (3-47) durch $\theta_0 + \rho$ ersetzt:

$$a_1(\theta_0 + \rho) = a_3 \sin 2(\theta_0 + \rho), \quad (3-53)$$

$$a_3(\theta_0 + \rho) = a_3 \cos 2(\theta_0 + \rho), \quad (3-54)$$

$$b_1(\theta_0 + \rho) = b_3 \sin 2(\theta_0 + \rho), \quad (3-55)$$

$$b_3(\theta_0 + \rho) = b_3 \cos 2(\theta_0 + \rho), \quad (3-56)$$

ρ gibt den Drehwinkel der Probe im Experiment wieder. Der auf die Probe treffende Lichtstrahl wird linear polarisiert angenommen und durch den folgenden Stokes-Vektor festgelegt:

$$\begin{pmatrix} s_0^0 \\ s_1^0 \\ s_2^0 \\ s_3^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \sin 2\phi'_0 \\ 0 \\ \cos 2\phi'_0 \end{pmatrix}. \quad (3-57)$$

Aus den Gl. (3-49) bis (3-52) ergibt sich mit Gl. (3-53) bis (3-56) und Gl. (3-57) für die Koordinaten des Stokes-Vektors des die Probe verlassenden Lichtes:

$$s_0^d = \exp(-2nc'd) [1 - 2nb_3(\cos 2(\theta_0 + \rho - \varphi'_0))d], \quad (3-58)$$

$$s_1^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_3(\sin 2(\theta_0 + \rho))d + \sin 2\varphi'_0 + 2na_2(\cos 2\varphi'_0)d], \quad (3-59)$$

$$s_2^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_2d + 2na_3(\cos 2(\theta_0 + \rho))(\sin 2\varphi'_0)d - 2na_3(\cos 2\varphi'_0)(\sin 2(\theta_0 + \rho))d], \quad (3-60)$$

$$s_3^d = \exp(-2nc'd) [-2nb_3(\cos 2(\theta_0 + \rho))d + \cos 2\varphi'_0 - 2na_2(\sin 2\varphi'_0)d]. \quad (3-61)$$

Beschreibt man mit φ'^d , wobei $\varphi'^d = \varphi_d - \varphi_0$ mit $\varphi_0 \equiv$ Teilkreiseinstellung bei Azimutmessung ohne Probe, $\varphi_d \equiv$ Teilkreiseinstellung bei Azimutmessung mit Probe, den Azimut des Lichtes nach Durchlaufen der Probe, so erhält man

$$\operatorname{tg} 2\varphi'^d = \frac{-2nb_3(\sin 2(\theta_0 + \rho))d + \sin 2\varphi'_0 + 2na_2(\cos 2\varphi'_0)d}{-2nb_3(\cos 2(\theta_0 + \rho))d - 2na_2(\sin 2\varphi'_0)d + \cos 2\varphi'_0}. \quad (3-62)$$

Diese Gleichung läßt sich mittels der Additionstheoreme für die Sinus- ($\sin(x-y) = \sin x \cos y - \cos x \sin y$) und die Cosinusfunktion ($\cos(x-y) = \cos x \cos y + \sin x \sin y$) und der allgemeinen Beziehung

$$\begin{aligned} a \cos \varphi + b \sin \varphi &= \sqrt{a^2 + b^2} \left(\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \cos \varphi + \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \sin \varphi \right) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} (\sin \beta \cos \varphi + \cos \beta \sin \varphi) \\ &= \sqrt{a^2 + b^2} \sin(\varphi + \beta) \end{aligned} \quad (3-63)$$

mit

$$\sin \beta = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad \text{und} \quad \cos \beta = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (3-64)$$

überführen in

$$\operatorname{tg} 2\varphi^{\text{d}} = \frac{\sin(2\varphi'_0 + 2\sigma)}{\cos(2\varphi'_0 + 2\sigma)} = \operatorname{tg}(2\varphi'_0 + 2\sigma), \quad (3-65)$$

bzw. $\varphi^{\text{d}} - \varphi'_0 = \sigma$ mit

$$\sin 2\sigma = \frac{2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d}{\left[(1 - 2nb_3(\cos 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 + (2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3-66)$$

$$\cos 2\sigma = \frac{1 - 2nb_3(\cos 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d}{\left[(1 - 2nb_3(\cos 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 + (2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 \right]^{1/2}}. \quad (3-67)$$

Für die Elliptizität ϑ ergibt sich

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{-2nb_2d + 2na_3(\cos 2(\theta_0 + \rho))(\sin 2\varphi'_0)d - 2na_3(\cos 2\varphi'_0)(\sin 2(\theta_0 + \rho))d}{\left[(-2nb_3(\sin 2(\theta_0 + \rho))d + \sin 2\varphi'_0 + 2na_2(\cos 2\varphi'_0)d)^2 + (-2nb_3(\cos 2(\theta_0 + \rho))d - 2na_2(\sin 2\varphi'_0)d + \cos 2\varphi'_0)^2 \right]^{1/2}}. \quad (3-68)$$

Die analoge Anwendung der Additionstheoreme für die Sinus- und die Cosinusfunktion und Gl. (3-63) führt zu

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{-2nb_2d + 2na_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d}{\left[(1 - 2nb_3(\cos 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 + (2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 \right]^{1/2}}. \quad (3-69)$$

Mit $\sin 2\vartheta = \frac{\operatorname{tg} 2\vartheta}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\vartheta}}$ läßt sich Gl. (3-69) weiter umformen in

$$\sin 2\vartheta = \frac{-2nb_2d + 2na_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d}{\left[(1 - 2nb_3(\cos 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 + (2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d)^2 \right]^{1/2} + (2na_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d - 2nb_2d)^2}. \quad (3-70)$$

Die Gl. (3-66) und (3-70) lassen sich prinzipiell für die Analyse von Drehungs- und Elliptizitätsmessungen nutzen, da sie die experimentellen Größen σ und ϑ in Abhängigkeit von der Stellung der Probe im Lichtstrahl enthalten.

Da die zu untersuchenden Meßeffekte sehr klein sind, ergeben sich die a_i , b_i in einer Größenordnung, daß der Nenner in Gl. (3-66) und (3-70) maximal um ein Prozent vom Wert eins abweicht. Deshalb dienen die Gl. (3-71) und (3-72) als Grundlage für die Analyse, in denen gegenüber den Gl. (3-66) und (3-70) der Nenner gleich eins gesetzt wurde:

$$\sin 2\sigma = 2na_2d + 2nb_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d, \quad (3-71)$$

$$\sin 2\vartheta = -2nb_2d + 2na_3(\sin 2(\varphi'_0 - \theta_0 - \rho))d. \quad (3-72)$$

Man erkennt, daß in dieser linearen Näherung, sich die linearen und circularen Effekte additiv verhalten. Die unbekannt Parameter $\varphi'_0 - \theta_0$, b_3 , a_2 bzw. $\varphi'_0 - \theta_0$, b_2 , a_3 können über ein nicht-lineares Anpassungsprogramm, das standardmäßig für Meßprobleme dieser Art benutzt wird [44], ermittelt werden. Über die ersten und zweiten Ableitungen der Funktion $\sin 2\sigma$ nach den Parametern $\varphi'_0 - \theta_0$, b_3 , a_2 und der Funktion $\sin 2\vartheta$ nach den Parametern $\varphi'_0 - \theta_0$, b_2 , a_3 wird durch das Programm eindeutig der beste Parametersatz $\varphi'_0 - \theta_0$, b_3 , a_2 bzw. $\varphi'_0 - \theta_0$, b_2 , a_3 für die vorhandenen Meßwerte ermittelt.

Die Struktur der obigen Gleichungen läßt erkennen, daß die Parameter a_2 und b_2 im wesentlichen für die vertikale Verschiebung der Meßkurven, die Parameter a_3 und b_3 für die Amplitude verantwortlich sind.

Die Gl. (3-71) und (3-72) gelten für eine bestimmte Wellenlänge. Führt man diese Analyse bei verschiedenen Wellenlängen durch, erhält man die Koeffizienten a_i , b_i ($i=2,3$) und damit letztlich auch Δn , Δn^{LD} , $\Delta \epsilon$, $\Delta \epsilon^{LD}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Die Größen des Linear- bzw. Circular dichroismus und der linearen bzw. circularen Doppelbrechung ergeben sich aus den a_i , b_i nach:

$$\Delta n^{LD} = (n_1 - n_2) = -\frac{a_3 n}{\pi v}, \quad (3-73)$$

$$\Delta n = (n_L - n_R) = \frac{a_2 n}{\pi v}, \quad (3-74)$$

$$\Delta\varepsilon^{\text{LD}} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \frac{4b_3 N_A}{10^3 \ln 10}, \quad (3-75)$$

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_L - \varepsilon_R) = -\frac{4b_2 N_A}{10^3 \ln 10}. \quad (3-76)$$

3.3 Verknüpfung von Circular dichroismus und circularer sowie Lineardichroismus und linearer Doppelbrechung über die Kramers-Kronig-Transformation

Zwischen dem molaren Drehwert und der Extinktionsdifferenz $\Delta\varepsilon$ besteht eine Kramers-Kronig-Beziehung [46, 48]:

$$[M(\bar{\nu})] = F' \frac{2\bar{\nu}^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta\varepsilon(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)} d\bar{\nu}' \quad \text{bzw.} \quad (3-77)$$

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = -(F')^{-1} \frac{2\bar{\nu}^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{[M(\bar{\nu}')]}{\bar{\nu}'^2(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)} d\bar{\nu}' \quad (3-78)$$

mit dem Dimensionsfaktor $F' = 3300$.

Analoge Beziehungen gibt es auch für die linearen Effekte [46].

Geht man von den Gl. (3-77) und (3-78), die den gesamten Spektralbereich beschreiben, über zur Beschreibung eines einzelnen Überganges und nimmt man an, daß die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\varepsilon$ dieses Übergangs sowohl für den CD als auch den LD mit einer einzigen Gaußfunktion beschrieben werden kann, so läßt sich die Gl. (3-77) für die der circularen Doppelbrechung zugeordneten molaren Drehung $[M]$ überführen in

$$[M] = 3724 \Delta\varepsilon_{\max} \left[e^{-\left(\frac{\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}}{a}\right)^2} \int_0^{\frac{\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}}{a}} e^{x^2} dx + \frac{a}{2(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})} - \frac{a}{\bar{\nu}_0} \right], \quad (3-79)$$

für die der linearen Doppelbrechung zugeordneten molaren Größe $[M]^{\text{LD}}$ in

$$[M]^{LD} = 3722 \Delta \epsilon_{\max}^{LD} \left[e^{-\left(\frac{\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}}{a}\right)^2} \int_0^{\frac{\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}}{a}} e^{x^2} dx - \frac{a}{2(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})} \right]. \quad (3-80)$$

Dabei bezeichnen $\Delta \epsilon_{\max}$, $\Delta \epsilon_{\max}^{LD}$ das Maximum der jeweiligen Frequenzabhängigkeit und $\bar{\nu}_0$ die dazugehörige Wellenzahl. Die Größe a ist über $\Delta \nu_{1/2} = 1.6651 a$ mit der Halbwertsbreite der jeweiligen Kurve $\Delta \epsilon(\bar{\nu})$ bzw. $\Delta \epsilon^{LD}(\bar{\nu})$ verknüpft. Grundsätzlich gelten die Gl. (3-79) und (3-80) auch für den Fall, daß der Übergang durch eine Summe von Gaußfunktionen beschrieben wird. Dieser auf diesem Weg aus $\Delta \epsilon$ errechnete molare Drehwert läßt sich mit dem experimentell ermittelten vergleichen.

Aus der Drehungs- und Elliptizitätsmessung erhält man nach Gl. (3-73) und (3-74) zunächst die Größen Δn und Δn^{LD} . Diese können über die Beziehung

$$[M] = \frac{100 \Delta n \pi \bar{\nu}}{c} \text{ [rad l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]. \quad (3-81)$$

in die zugehörigen molaren Größen umgerechnet werden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Meßgeräte

UV/VIS-Spektroskopie: Spektrometer Cary 17 und Cary 2200 der Firma Varian, Meßfehler nach Herstellerangabe Cary 17 0.2% im Extinktionsbereich 0 bis 1, 0.5% im Extinktionsbereich 1 bis 2, Cary 2200 0.2%; Wellenlängenungenauigkeit für Cary 17/Cary 2200 maximal 0.2 nm.

CD-Spektroskopie: Dichrograph Mark IV der Firma Jobin-Yvon, Genauigkeit ΔE laut Hersteller $\pm 0.2 \cdot 10^{-5}$ bei 400 nm und $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ bei 200 nm bei einer Wellenlängenungenauigkeit von maximal 0.2 nm.

Mikroskop: Aristomet der Firma Leitz

Videokamera: F-15 der Firma Panasonic

AFM-Aufnahmen: Digital Nanoscope III im tapping-mode mit Silizium-Spitze

Strukturanalyse: Kleinwinkel-Synchrotronstreuung (GID), Polymerstrahl A2 HASYLAB (DESY, Hamburg), Wellenlänge 0.150 nm.

Die Erfassung der UV/CD-Daten erfolgte mittels einer PDP-11 der Firma Digital Equipment, die Weiterverarbeitung im Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern mit AIX-Cluster (Unix). Die dazu benötigten Programme wurden von Herrn Dr. H. Schulze und Herrn E. Elbrächter erstellt.

Die Erfassung der Meßdaten aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes erfolgte mit einem handelsüblichen IBM-kompatiblen PC mit MS-DOS Betriebssystem, die Weiterverarbeitung der Daten mit selbst erstellten Fortran-Programmen.

4.2. Präparation der spin-casting Filme

Die spin-casting Filme unterschiedlicher Rotationssymmetrie wurden aus einer THF-Lösung (Kap. 5) in der Arbeitsgruppe Wulff in Düsseldorf bzw. Toluollösung (Kap. 8) in der Arbeitsgruppe Möller in Ulm mit 0.2-0.5 Gewichtsprozent Polymer (2500 Umdrehungen pro Minute, $T = 22^{\circ}\text{C}$) hergestellt. Als Probenträger wurden Quarzplatten Suprasil 1 (Durchmesser 2.5 cm, Dicke 1 mm) der Firma Heraeus verwendet. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte alternativ mittels AFM oder Abtasten der Oberfläche mit einer Nadel.

4.3. Das Meßverfahren zur Bestimmung des Circular- und Lineardichroismus sowie der circularen und linearen Doppelbrechung

4.3.1. Proben mit großen homogenen Bereichen

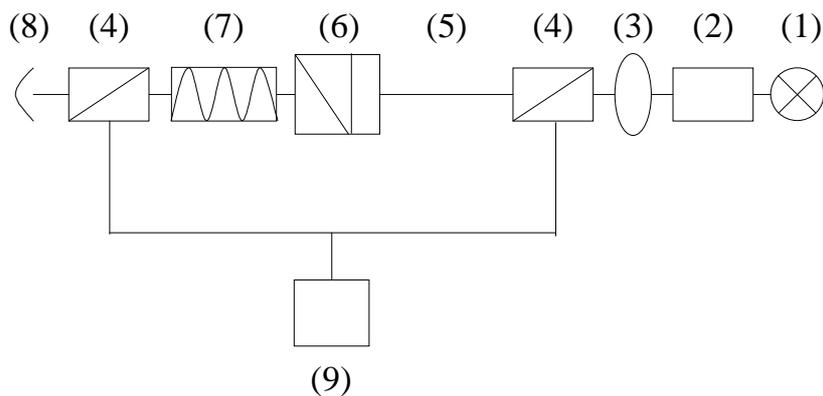


Abb. 4-1. Schematischer Aufbau der Meßapparatur; wiedergegeben wird die Anordnung der Bauelemente auf der optischen Bank, nicht der Strahlengang des Lichtes.

- (1) Xenonhochdrucklampe mit Quarzkondensator 450W (Schoeffel)
- (2) Doppelmonochromator MM12 (Zeiss)
- (3) Rohr mit Quarzachromat und drei äquidistanten Lochblenden zur Erzeugung eines telezentrischen Strahlengangs
- (4) Teilkreis mit Glan-Thompson Polarisator aus Kalkspat
- (5) Probenraum
- (6) Soleil-Babinet Kompensator
- (7) Faraday-Spule mit Wasserfüllung als aktivem Material

- (8) Photomultiplier mit hochstabilisiertem Netzgerät (Knott), Lock-In-Verstärker (Ithaco) und Referenzspannungstrafo
- (9) Netzgerät für Teilkreisbeleuchtung

Die in Abb. 4-1 dargestellte Apparatur ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden und hier deshalb nur noch einmal kurz im Überblick dargestellt [45, 47, 48, 49, 50]. Voraussetzung für die Nutzung einer Versuchsanordnung entsprechend Abb. 4-1 ist, daß die vorliegende Probe homogene Bereiche besitzt, die in ihrem Durchmesser mindestens dem Durchmesser des verwendeten Lichtstrahls (5 mm) entsprechen.

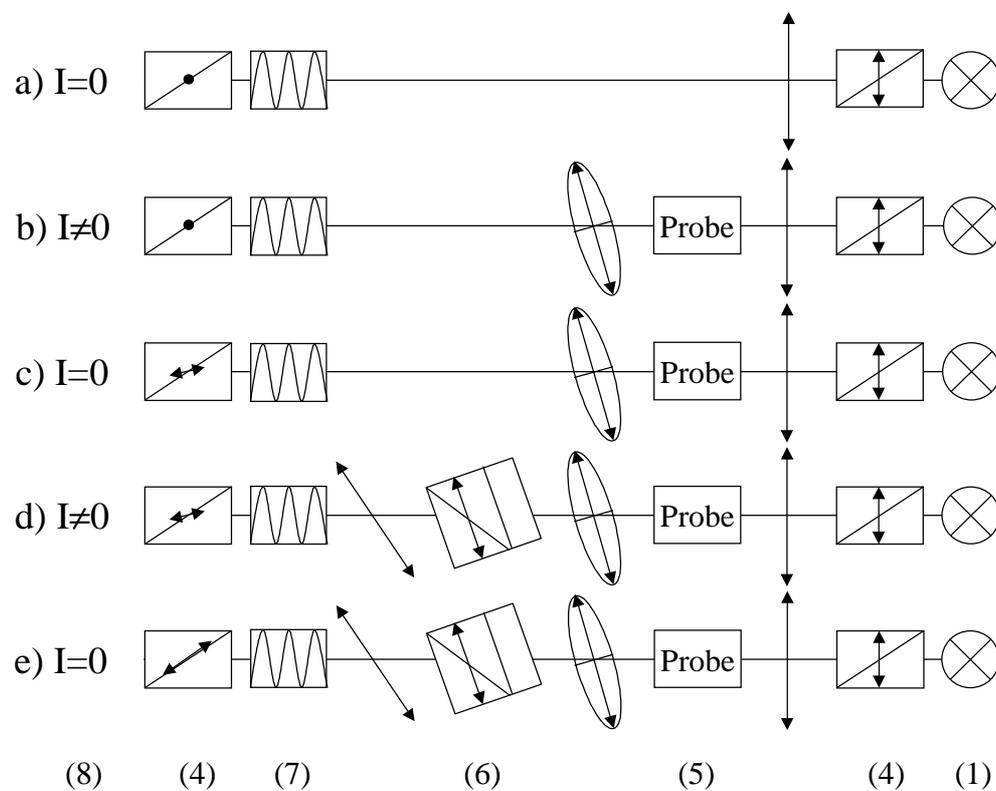


Abb. 4-2. Schematische Darstellung des Meßverfahrens zur Bestimmung der optischen Drehung und der Elliptizität. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind als Bauteile der Apparatur nur Lichtquelle, Polarisator, Faraday-Spule und Analysator (a - e), sowie Kompensator (d, e) dargestellt. Die einzelnen Doppelpfeile sowie die Ellipsen mit Doppelpfeil symbolisieren den Polarisationszustand des Lichtes. I ist die Lichtintensität, die am Photomultiplier detektiert wird.

Zur Messung der optischen Drehung wird zunächst ohne Probe im Strahlengang die Einstellung des Analysators am Teilkreis bestimmt, bei der am Lock-In-Verstärker ein Nullabgleich erreicht wird (1. Meßwert, Abb. 4-2a). Durch Einbringen einer im allgemeinen Fall elliptisch doppelbrechenden absorbierenden Probe verändert sich die Anzeige des Lock-In-Verstärkers (Abb. 4-2b). Nach erneutem Nullabgleich wird am Teilkreis der 2. Meßwert abgelesen (Abb. 4-2c). Die Differenz zwischen dem zweiten und ersten Meßwert liefert die optische Drehung σ . Kennt man die Lage der optischen Achsen des Soleil-Babinet Kompensators und hat man an diesem die Phasendifferenz $+$ oder $-\pi/2$ eingestellt, so läßt sich die Elliptizität des die Probe verlassenden Lichtstrahls ermitteln. Dazu wählt man die optischen Achse des Kompensators parallel zu den Achsen der Polarisationsellipse. Bezüglich dieser Achsen weist der Lichtstrahl je nach Umlaufsinn der Ellipse eine Phasendifferenz von $+$ oder $-\pi/2$ auf. Dazu wird dann die Phasendifferenz des Kompensators addiert und man erhält nach dem Kompensator wieder linear polarisiertes Licht dessen Azimut wieder gedreht ist (Abb. 4-2d). Durch erneuten Nullabgleich erhält man somit einen dritten Meßwert (Abb. 4-2e). Die Differenz zwischen dem dritten und zweiten Meßwert ist somit ein Maß für die Elliptizität. Die Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren beträgt $\pm 0.005^\circ$ bis $\pm 0.01^\circ$. Wichtig ist, daß Achsen und Phasendifferenz des Kompensators für jede Wellenlänge erst unmittelbar vor der Messung bestimmt werden, da sonst durch die temperaturabhängigen Schwankungen der Achslagen Fehler unvermeidlich sind, da der Kompensator aus Quarz besteht, einem Material, das starke Temperatureffekte aufweist. Die Einstellung der Phasendifferenz des Kompensators verlangt dagegen keine so hohe Genauigkeit [47, 48].

Im folgenden soll nun beschrieben werden, wie die Achslagen des Kompensators und die Phasendifferenz des Soleil-Babinet Kompensators nach der Analysator-Azimut Methode ermittelt werden können. Dazu bringt man den Kompensator zwischen die gekreuzten Polarisatoren der Meßanordnung ohne Probe. Durch schrittweises Drehen lassen sich innerhalb einer Periode von 2π acht Stellungen ermitteln, für die ein Nullabgleich am Lock-In-Verstärker gewährleistet ist. Vier von ihnen repräsentieren den Fall, in dem das einfallende linear polarisierte Licht parallel zu jeweils einer optischen Achse des Kompensators polarisiert ist und damit unverändert den Kompensator verläßt. Die restlichen um $\pi/4$ verschobenen Stellungen des Kompensators erzeugen circular polarisiertes Licht, das beim Nullabgleich ein erhöhtes Grundrauschen verursacht, und sind somit für die Messung nicht geeignet. Nach Auswahl einer geeigneten Kompensator-Stellung dreht man sowohl Analysator als auch Kompensator gleichsinnig um einen Winkel von etwa 10° aus der

ursprünglichen Lage heraus. An der Einstellschraube des Kompensators werden dessen beide Quarzkeile solange gegeneinander verschoben, bis eine Phasendifferenz von $+$ oder $-\pi/2$ erreicht ist. Damit wird ein Nullabgleich am Lock-In-Verstärker erreicht. Die geänderte Phasendifferenz bewirkt nun aber wieder eine Veränderung der Achslage, weshalb dieses Verfahren mehrfach bis zur Konstanz der Werte wiederholt werden muß [47, 48, 50]. Die Festlegung welche Kompensator-Einstellung nun einer Phasendifferenz von $+$ oder $-\pi/2$ entspricht erfolgt mittels einer Eichsubstanz wie in [51] beschrieben.

Circular- und Lineardichroismus sowie circulare und lineare Doppelbrechung lassen sich quantitativ bestimmen, wenn man die optische Drehung und die Elliptizität in Abhängigkeit vom Azimut der Probe bestimmt. Dazu wird die Probe in einer Ebene senkrecht zur Lichtausbreitungsrichtung in Schritten von $5-10^\circ$ gedreht. Dieses aufwendige Verfahren ist immer dann nötig, wenn die Lage der optischen Achsen in der Probe nicht bekannt ist. Die theoretischen Hintergründe des Verfahrens und die zugrundeliegenden Voraussetzungen sind in Kap. 3 beschrieben.

4.3.2. *Proben mit kleinen homogenen Bereichen*

Sind die homogenen Bereiche in der Probe zu klein, so ist es nicht möglich den Lichtstrahl von 5 mm Durchmesser entsprechend weit einzuengen, da der damit verbundene Intensitätsverlust zu groß ist. In diesem Fall bietet es sich an, durch einen entsprechenden optischen Aufbau ein reelles Bild der Probe im Bereich des gegebenen Durchmessers des Lichtstrahls von 5 mm zu erzeugen und weiter zu verarbeiten. In einem Abstand von 670 mm zur Probe wird unmittelbar hinter dem Analysator eine Bikonvex-Linse der Brennweite 200 mm gesetzt. Diese erzeugt in 285 mm Abstand zu ihrer Hauptebene ein umgekehrtes verkleinertes Bild. Eine zweite Bikonvex-Linse der Brennweite 20 mm wird nun so plaziert, daß das Bild der ersten Linse genau in ihrem Brennpunkt entsteht. D. h. der Abstand der beiden Linsen beträgt 305 mm. Dann erzeugt die zweite Linse ein aufrechtes und stark vergrößertes reelles Bild, das in einem Abstand von 900 mm auf einer Leinwand aufgefangen werden kann. Der ursprünglich 5 mm große Probenausschnitt wird dadurch auf 93 mm vergrößert. Zur Weiterverarbeitung ist es jedoch sinnvoll, unmittelbar hinter die zweite Linse eine Videokamera zu setzen, mit deren Hilfe das Bild aufgenommen und danach digitalisiert werden kann. Mit Hilfe eines von Dr. H. Schulze entwickelten Bildverarbeitungsprogrammes war es möglich, in dem aufgenommenen Bild eine beliebig große Fläche zu definieren und

deren Helligkeit zu ermitteln. Als Maß für die Helligkeit dient der sog. Helligkeitswert, der sich aus den von den Rot-, Grün und Blau-Sensoren der Videokamera gelieferten Informationen zusammensetzt (30% rot, 59% grün, 11% blau). Faraday-Spule und Lock-In-Verstärker mit zugehöriger Elektronik werden in diesem Fall nicht mehr benötigt. Diese in Abb. 4-3 schematisch dargestellten technischen Voraussetzungen führten zur nachfolgend beschriebenen Meßvorschrift.

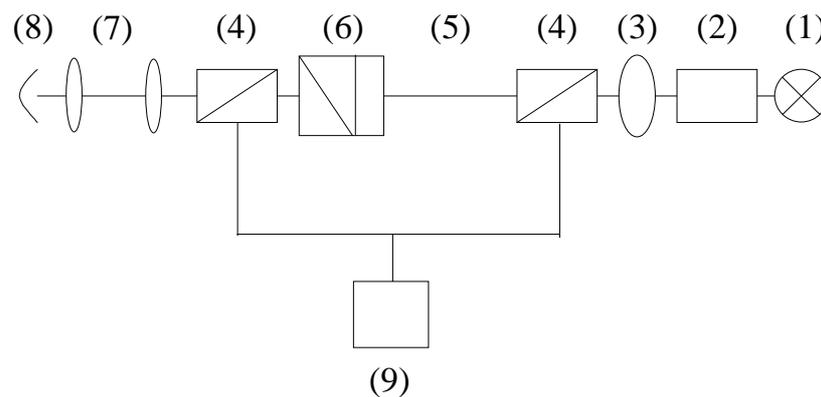


Abb. 4-3. Schematischer Aufbau der Meßapparatur; wiedergegeben wird die Anordnung der Bauelemente auf der optischen Bank, nicht der Strahlengang des Lichtes.

- (1) Xenonhochdrucklampe mit Quarzkondensator 450W (Schoeffel)
- (2) Doppelmonochromator MM12 (Zeiss)
- (3) Rohr mit Quarzachromat und drei äquidistanten Lochblenden zur Erzeugung eines telezentrischen Strahlengangs
- (4) Teilkreis mit Glan-Thompson Polarisator aus Kalkspat
- (5) Probenraum
- (6) Soleil-Babinet Kompensator
- (7) System aus zwei Bikonvex-Linsen der Brennweite 200 bzw. 20mm
- (8) Videokamera, Digitizer und PC zur Bildverarbeitung
- (9) Netzgerät für Teilkreisbeleuchtung

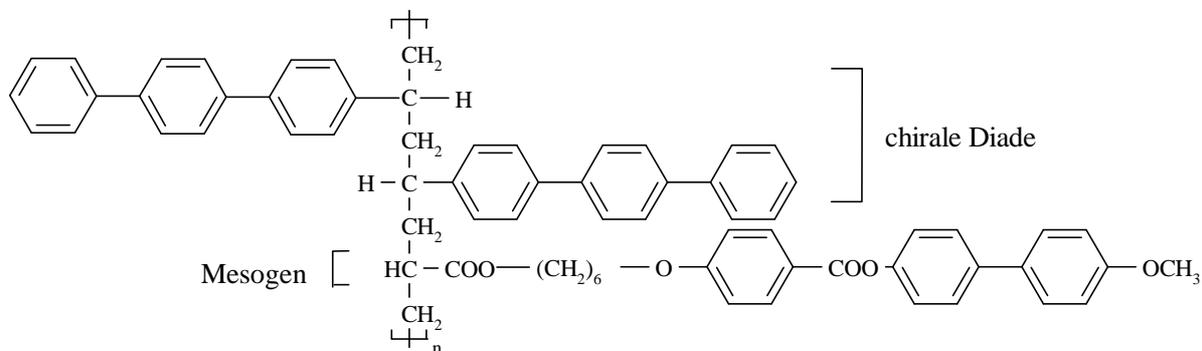
Zunächst wird bei gekreuzten Polarisatoren ohne Probe ein Bild digitalisiert, um die von der Videokamera registrierte Grundhelligkeit zu ermitteln. Bringt man dann die Probe in den Strahlengang, so wird durch diese der Polarisationszustand des Lichtes verändert. Der gleiche Bildausschnitt weist damit eine deutlich größere Helligkeit auf. Dreht man den Analysator in genügend kleinen Schritten in einem Intervall von π oder 2π , digitalisiert jedesmal ein Bild, so

erhält man für die gleiche Fläche eine Intensitätsveränderung, die einer \cos^2 -Abhängigkeit folgt. Aus dieser kann die Analysatorstellung ermittelt werden, die einem Intensitätsminimum entspricht. Die Differenz zwischen dieser Analysatorstellung und der Analysatorstellung ohne Probe liefert die optische Drehung hervorgerufen durch die Probe. Um das Ausmaß der Überlagerung mit linearen Effekten einzuschätzen, muß dieses Verfahren bei mehreren Azimutstellungen der Probe wiederholt werden.

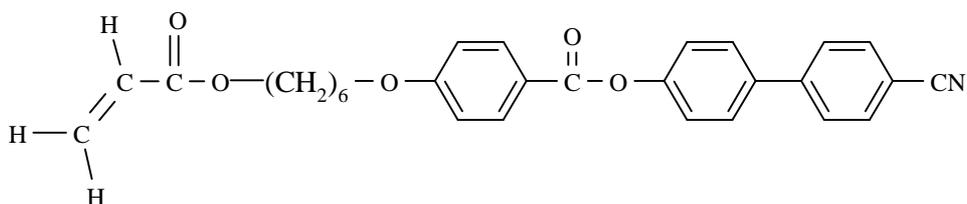
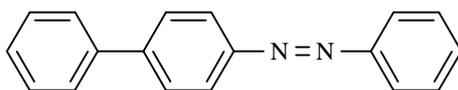
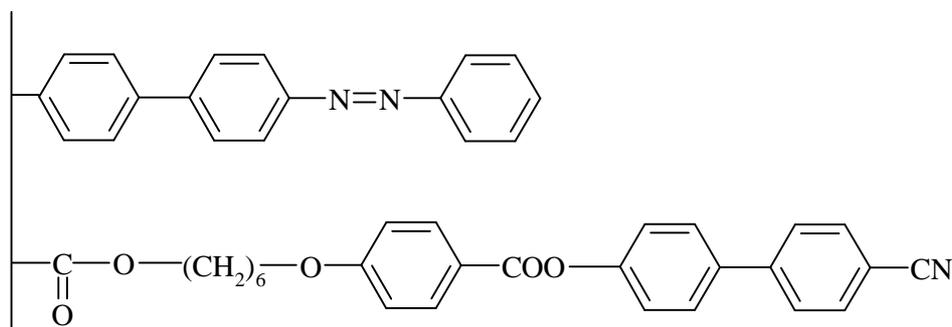
Mit der Kenntnis der optischen Drehung und einer nach Kap. 4.3.1. ermittelten Achslage und Phasendifferenz des Kompensators, kann die Elliptizität ermittelt werden. Dazu wird bei im Strahlengang befindlichem entsprechend orientiertem Kompensator erneut durch Drehung des Analysators eine Intensitätsveränderung ermittelt und es kann die Analysatorstellung gefunden werden, die einem Intensitätsminimum entspricht. Die Differenz zwischen dieser Analysatorstellung und der ermittelten Analysatorstellung aus der Drehungsmessung liefert die gesuchte Elliptizität. Im Gegensatz zur in Kap. 4.3.1. beschriebenen Meßmethode ist die zu erwartende Genauigkeit hier nur etwa $1-2^\circ$.

5. Chirale Polyvinyl-Copolymere

In diesem Abschnitt werden Filme des Copolymers (PV1) untersucht,



sowie Lösungen des Copolymers PV2, dessen genaue Sequenz der Kohlenstoffatome in der Hauptkette nicht bekannt ist, und Lösungen des Diazomonomers M1 und des Homopolymers aus M2.



5.1. Hintergrund der Untersuchungen

Bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren des Typs PV1, die asymmetrische Kohlenstoffatome in der Hauptkette besitzen, werden in dünnen Schichten ausgeprägte cholesterische Texturen beobachtet, sofern der Spacer $-(\text{CH}_2)_n-$ zur Polymerhauptkette im Mesogen nicht zu lang ist [52, 53, 54]. In Lösung findet man ein sehr schwaches negatives CD-Signal ($g \approx 10^{-5}$), das den Terphenylgruppen der chiralen Diade zugeordnet wird. Dagegen beobachtet man in sehr dünnen spin-casting Filmen, die zunächst im Temperaturbereich der cholesterischen Phase getempert und danach auf Raumtemperatur in den Glaszustand abgeschreckt wurden, einen CD, der den schwach negativen CD in isotroper Lösung um Größenordnungen übersteigt ($g \approx 10^{-2}$). Beim Erhitzen über den Klärpunkt verschwindet das Signal und taucht dann unverändert wieder auf. Ein analoges Verhalten des Circular dichroismus wurde von Saeva auch an Polymeren mit Biphenyl- und Benzoat-Einheiten beobachtet, deren asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Seitenkette sitzt [55].

Die experimentell gefundene Intensivierung des CD-Signals beim Übergang von isotroper Lösung eines dissymmetrischen Moleküls in einen möglicherweise anisotropen chiralen Festkörper wirft nun die Frage auf, ob es sich dabei um einen Prozeß der Übertragung der molekularen Chiralität der Diade auf das Polymermolekül unter Einbeziehung des an sich achiralen Mesogens handelt, d.h. ob es zur Ausbildung einer Phase mit suprastruktureller Chiralität kommt. Dieser Vorgang der Übertragung von Chiralität der Ebene zwei auf die Ebene drei ist durch Arbeiten im Rahmen der chiralen Induktion wohl bekannt. Zusätzlich zu einer Intensivierung des CD-Signals könnte eine solche suprastrukturelle Ordnung im System auch zu einer Exziton-Wechselwirkung zwischen benachbarten Chromophoren, d.h. sowohl zwischen Diade und Diade als auch zwischen Diade und Mesogen, und damit auch zu einer Veränderung in der Form des CD-Signals führen.

Aufgrund des Präparationsprozesses muß man davon ausgehen, daß eine solche Probe nicht nur chiral sondern zusätzlich anisotrop ist, d.h. im Gegensatz zur isotropen Lösung ist eine CD-Messung alleine keine Chiralitätsmessung. Es werden mehr Meßinformationen benötigt, um den chiralen Anteil aus dem Gesamtmeßeffect abzutrennen. Eine Möglichkeit dazu ist die Messung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes bei verschiedenen Azimutstellungen der Probe, aufbauend auf den Ergebnissen meiner Diplomarbeit [51]. Prinzipiell kann der chirale Anteil aus dem Gesamtmeßeffect entweder aus einer Trennung von CD, CB, LD und LB über die Gl. (3-67) und (3-68) oder einfach über eine

Mittelwertbildung erhalten werden. Voraussetzung dafür ist jedoch eine nicht zu große Inhomogenität der Probe sowohl parallel zur Lichtausbreitungsrichtung als auch in der Ebene senkrecht dazu. Aufgrund der nachfolgend beschriebenen Präparationstechnik und der Reversibilität der Effekte bei Aufheizen und Abkühlen gibt es keinen Grund anzunehmen, daß eine Inhomogenität in Lichtausbreitungsrichtung vorliegt. Gegenstand der folgenden Untersuchungen wird es sein, zu analysieren, inwieweit das vorliegende Probenmaterial die geforderten Bedingungen erfüllt, um den chiralen Anteil des Meßeffectes ermitteln zu können. Ein möglicher Einfluß der Präparationsbedingungen auf den Meßeffect wird diskutiert. Der auf diesem Weg erhaltene CD der Probe ist dem CD gemessen mit einem Dichrographen gegenüberzustellen, und es ist festzustellen, ob der gemessene CD zweifelsfrei einer chiralen Überstruktur in der Probe zuzuordnen ist.

Im folgenden werden drei Serien von spin-casting Filmen untersucht, Serie 1 bestehend aus drei Filmen, Serie 2 aus zwei Filmen und Serie 3 aus ebenfalls zwei Filmen, die näher analysiert wurden. Alle hier untersuchten spin-casting Filme wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Wulff in Düsseldorf hergestellt. Grundsätzlich wurde dieselbe Präparationstechnik bei unterschiedlicher Halterung der Probe eingesetzt. Die Quarzplatten wurden entweder während der Probenpräparation durch Anlegen eines Vakuums über zwei zueinander senkrechte Führungsrinnen auf einer rotierenden Scheibe gehalten (Serie 1) oder einfach festgeklebt (Serie 2 und 3). Die beiden Techniken der Probenhalterung werden ebenso vergleichend diskutiert wie die Abhängigkeit des Meßeffectes von der Schichtdicke der Probe und bei gleicher Schichtdicke und gleicher Technik der Probenhalterung vom Präparationsgang, d.h. der Präparation zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Dazu wurden polarisationsmikroskopische Aufnahmen angefertigt, unpolarisierte UV-Spektren gemessen und der CD über die Messung mit einem kommerziellen Dichrographen und den Polarisationszustand des die Probe verlassenden Lichtes bestimmt. Alle Messungen wurden ohne besondere Temperierung durchgeführt. Grundsätzlich wurden die Filme für die Aufnahme der CD-Spektren mit einem kommerziellen Dichrographen um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung gedreht, d.h. es wurden sechs CD-Spektren bei den Winkelstellungen 0° , 30° , 60° , 90° , 120° und 150° aufgenommen und diese dann gemittelt, um eventuelle Fehler aufgrund der linearen Doppelbrechung zu beseitigen. Die Drehungs- und Elliptizitätsmessungen wurden nach dem in Kap. 4.3.1. beschriebenen Verfahren in Abhängigkeit vom Azimut der Probe durchgeführt.

5.2. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an spin-casting Filmen von PV1 verschiedener Dicke

5.2.1. Probleme aus der Probenpräparation (Serie 1)

Die unpolarisierten UV-Spektren der drei Filme der Serie 1 sind in Abb. 5-1 gezeigt. Der abknickende Verlauf in den Spektren ab etwa 45000 cm^{-1} wird durch Überschreitung des maximalen Absorptionsmeßbereiches des UV-Spektrometers verursacht. Der Versuch, einen Teil des auf die Probe treffenden Lichtstrahls durch eine Blende unmittelbar vor der Probe auszublenden, ergab keine signifikante Änderung des UV-Spektrums und damit keinen Hinweis für eine Inhomogenität des Filmes bezogen auf den Ort in der Probe. Aus der UV-Messung mit unpolarisiertem Licht kann geschlossen werden, daß offensichtlich keine Schwankungen in der Teilchenzahldichte oder der Schichtdicke der Probe auftreten. Weiterhin kann ortsabhängig innerhalb einer Probe keine Veränderung im Tilt der Polymermoleküle zur Oberfläche auftreten.

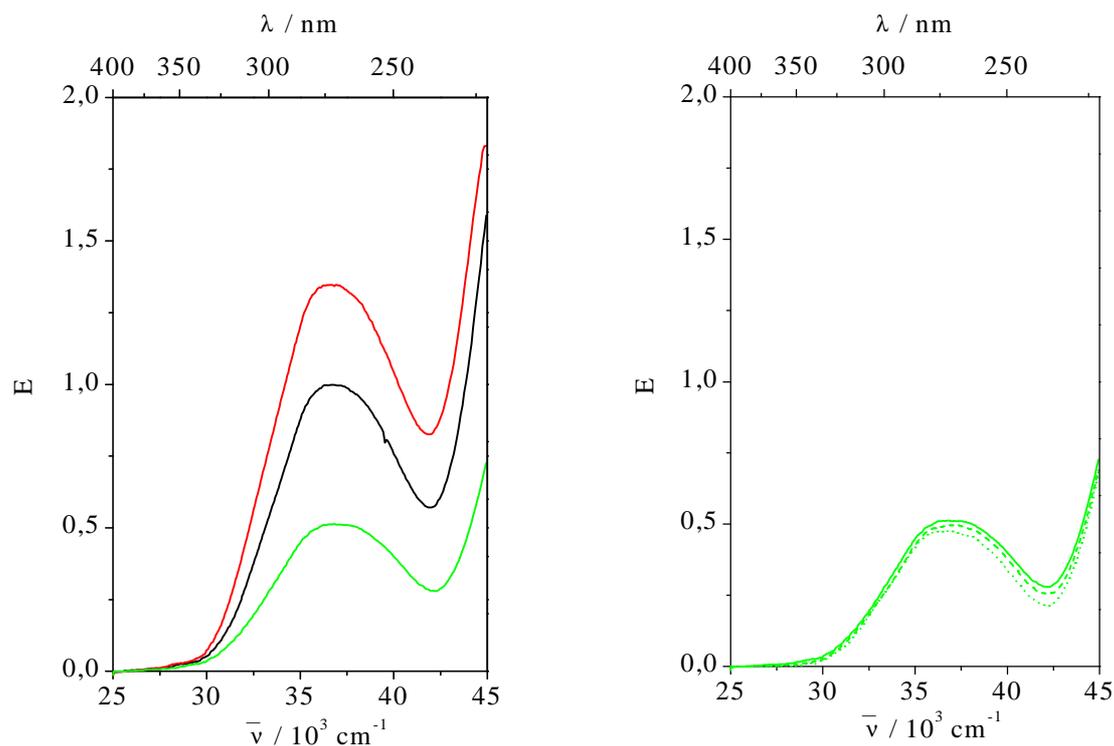


Abb. 5-1. UV-Spektren mit unpolarisiertem Licht von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 verschiedener Dicke: (—) $d = 335\text{ nm}$, (—) $d = 275\text{ nm}$, (—) $d = 102\text{ nm}$ (links); UV-Spektren des spin-casting Filmes des Copolymers PV1 (Dicke: $d = 102\text{ nm}$): (—) ohne Ausblendung des Meßstrahls, (---) spaltförmige Ausblendung $1 \times 10\text{ mm}$, (.....) quadratische Ausblendung $1 \times 1\text{ mm}$ (rechts).

Tab. 5-1. Extinktion im Maximum der Absorptionsbande E_{\max} und Lage des Absorptionsmaximums $\bar{\nu}_{\max}$ für Filme von PV1 verschiedener Dicke.

| Filmdicke [nm] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] |
|-------------------|------------|---|
| 102 ± 10 | 0.512 | 36900 |
| 275 ± 10 | 0.998 | 36765 |
| 335 ± 20 | 1.347 | 36630 |

Die Schichtdicke der spin-casting Filme wurde durch Abtasten der Oberfläche mit einer Nadel mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ am Rand des Filmes bestimmt. Daraus ergab sich ein Schichtdickenverhältnis von 1 : 2.7 : 3. Eine Inhomogenität der Filmdicke über den gesamten Film betrachtet könnte in der Mitte des Filmes zu veränderten Werten führen. Wie Abb. 5-1 und Tab. 5-1 zeigen, ergibt sich aus der UV-Messung ein Verhältnis der Extinktionen im Maximum der Absorptionsbande von 1 : 1.9 : 2.6. Bis auf den Film der Dicke 275nm liegt die Abweichung des Extinktionsverhältnisses vom Schichtdickenverhältnis im Rahmen des angegebenen Schichtdickenfehlers. Sollte sich die Art der Anisotropie in den Filmen verschiedener Dicke unterscheiden, d.h. sollte sich der Tiltwinkel der Polymermoleküle zum Substrat in Abhängigkeit von der Schichtdicke verändern, so würden im Extremfall die Übergangsmomente einmal parallel und einmal senkrecht zum Substrat stehen. Damit wäre die Intensität der Absorptionsbande kein Maß mehr für die Schichtdicke. Eine Angabe von ϵ_{\max} ist nicht möglich, da aus den UV-Spektren die Konzentration resp. die Teilchenzahldichte bestimmt wird.

Die CD-Spektren, die an den drei Filmen mit einem Dichrographen erhalten werden, sind in Abb. 5-2 gezeigt. Dabei handelt es sich wie zuvor beschrieben jeweils um den Mittelwert aus sechs Azimutstellungen der Probe. Zur Einschätzung der Winkelabhängigkeit sind die Spektren für die einzelnen Winkelstellungen in Abb. 5-3 gezeigt. Bei allen drei Filmen findet man Abweichungen vom Mittelwert um höchstens 3% in der Amplitude des Meßsignals, was im Rahmen der erreichbaren Meßgenauigkeit liegt.

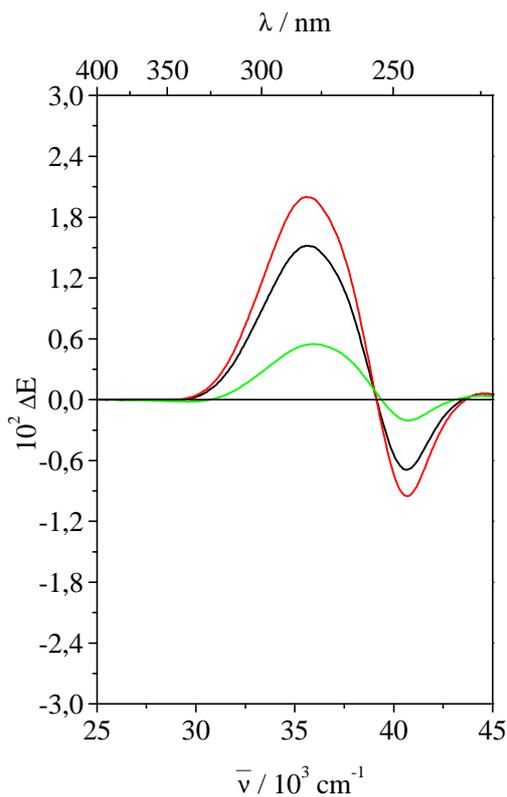


Abb. 5-2. CD-Spektren von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 verschiedener Dicke, gemittelt über sechs Winkelstellungen: (—) $d = 275$ nm, (—) $d = 335$ nm, (—) $d = 102$ nm.

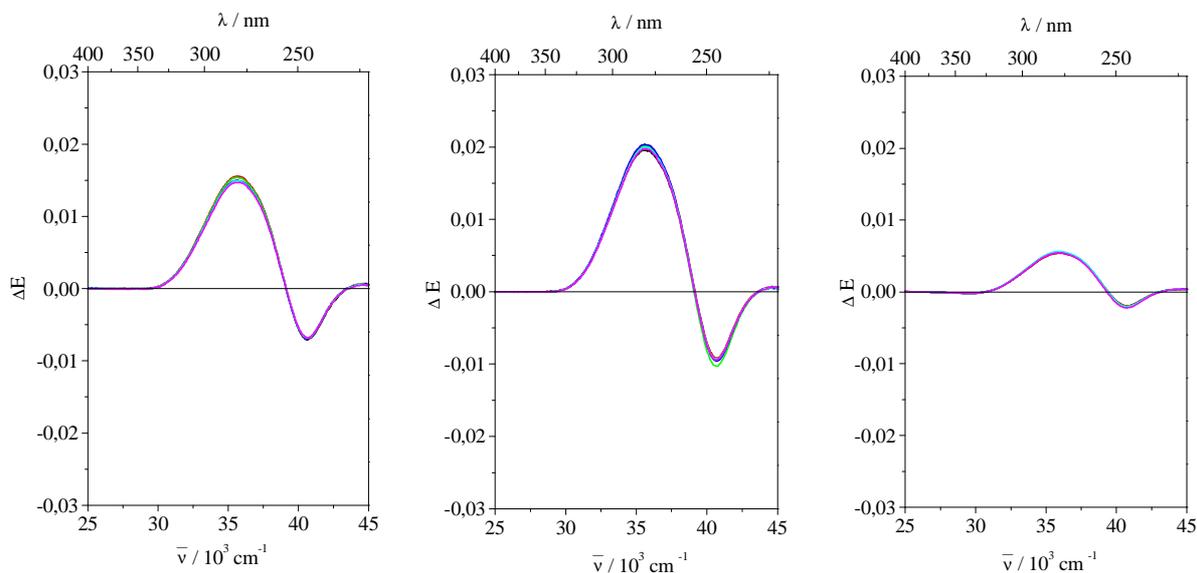


Abb. 5-3. Winkelabhängigkeit der CD-Spektren von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 verschiedener Dicke: $d = 275$ nm (links), $d = 335$ nm (Mitte), $d = 102$ nm (rechts).

Tab. 5-2. ΔE im Maximum des positiven (ΔE_{\max}) und negativen (ΔE_{\min}) CD-Signals, Wellenzahl des positiven ($\bar{\nu}_{\max}$) und negativen ($\bar{\nu}_{\min}$) CD-Maximums, sowie des Nulldurchgangs ($\bar{\nu}_{\text{null}}$) für Filme von PV1 verschiedener Dicke.

| Filmdicke [nm] | ΔE_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | ΔE_{\min} | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] |
|-------------------|-------------------|---|--|-------------------|---|
| 102 ± 10 | 0.00548 | 35971 | 39370 | -0.00205 | 40733 |
| 275 ± 10 | 0.01517 | 35714 | 39139 | -0.00693 | 40650 |
| 335 ± 20 | 0.01995 | 35714 | 39139 | -0.00950 | 40650 |

Das aus der Messung folgende Verhältnis der Amplituden des CD-Signals ergibt sich zu 1 : 2.9 : 3.8 (Abb. 5-2, Tab. 5-2) und entspricht damit dem Schichtdickenverhältnis im Rahmen des angegebenen Schichtdickenfehlers.

Bis zu diesem Punkt zeigen die Filme keine wesentlichen Unterschiede zu denen, die in meiner Diplomarbeit untersucht wurden. Betrachtet man sich jedoch exemplarisch für den Film der Dicke 335 nm die Meßkurve der optischen Drehung und der Elliptizität, so fällt auf, daß diese eine $\pi/2$ Periodizität (Abb. 5-4 links) zeigen. Der Befund steht im Gegensatz zur π Periodizität, die bei den Messungen während der Diplomarbeit und allen weiteren im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beobachtet wurde. Weiterhin zeigt eine fotografische Aufnahme des spin-casting Filmes des Copolymers PV1 der Dicke $d = 102$ nm in Reflexion (Abb. 5-5) ein Muster mit zwei zueinander senkrechten grünen Streifen, deren Lage in der Ebene des Films mit vier der acht Nullstellen, die man bei der Messung der optischen Drehung und der Elliptizität unter Drehung der Probe erhält, zusammenfällt. Die symmetrische Einengung des Probenausschnittes durch eine Blende führt zu einer Veränderung in der Drehungskurve (Abb. 5-4 rechts).

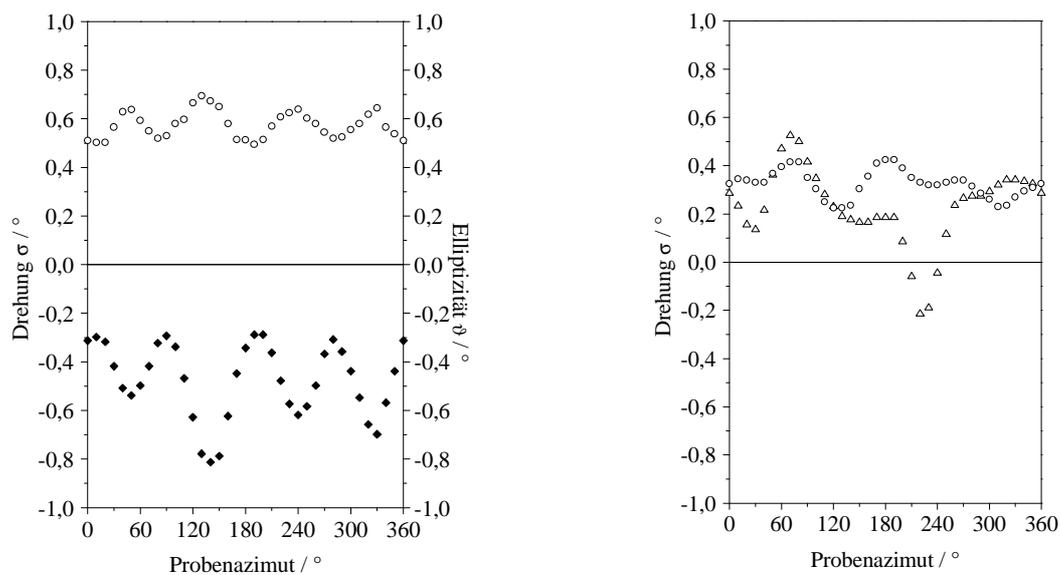


Abb. 5-4. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) des spin-casting Filmes des Copolymers PV1 der Dicke $d = 335$ nm bei einer Wellenzahl von 37037 cm^{-1} (links); Drehung der Polarisationssebene ohne (○) und mit spaltförmiger Ausblendung des Lichtstrahls (△) des spin-casting Filmes des Copolymers PV1 der Dicke $d = 335$ nm bei einer Wellenzahl von 33333 cm^{-1} .

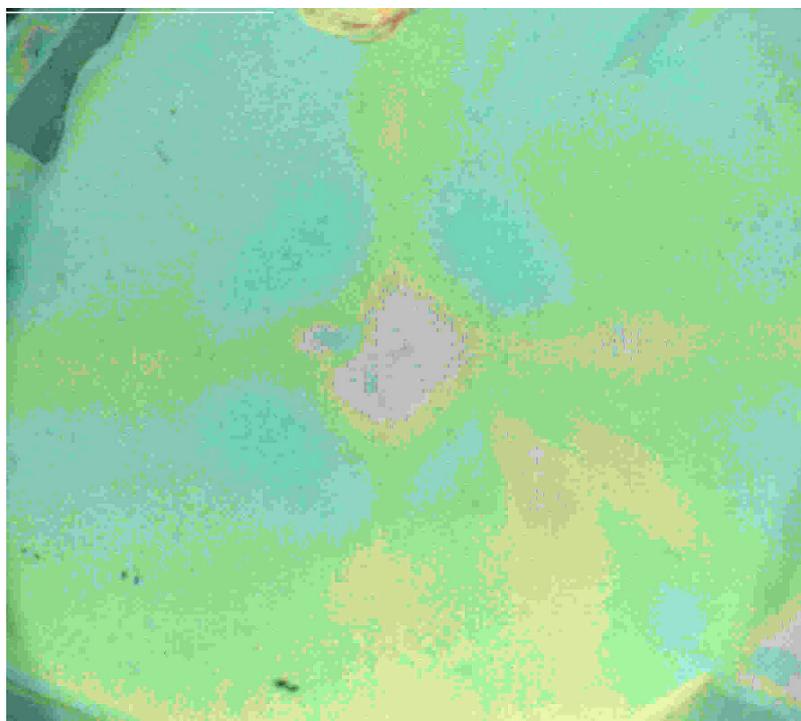


Abb. 5-5. Aufnahme des spin-casting Filmes des Copolymers PV1 der Dicke $d = 102$ nm in Reflexion; Lichtquelle Sonnenlicht; kleiner Winkel zwischen Reflexionsrichtung und Beobachtungsrichtung.

Der Befund der Drehungs- und Elliptizitätsmessung spricht für eine inhomogene Materialverteilung, d.h. eine Abweichung von der erwarteten nahezu rotationssymmetrischen Verteilung des Probenmaterials, im Zentrum des Films oder eine erhöhte und veränderte Doppelbrechung der Quarzplatte. Die Ursache für die inhomogene Materialverteilung im Zentrum des Films liegt dabei offensichtlich bereits im Prozeß der Probenherstellung verborgen. Die Quarzplatten wurden während der Probenpräparation durch Anlegen eines Vakuums über zwei zueinander senkrechte Führungsrinnen auf einer rotierenden Scheibe gehalten. Dementsprechend wiesen die Filme, deutlich erkennbar an den grünen Bereichen in Abb. 5-5, zwei zur Lage der Führungsrinnen parallele zueinander senkrechte Vorzugsrichtungen auf.

Wäre der Film ideal homogen in Abhängigkeit vom Ort in der Probe, so dürfte sich bei Ausblendung eines Teils des Lichtstrahls keine Änderung in der Meßkurve der Drehung ergeben. Dies mag also auf den ersten Blick Anzeichen für eine örtliche Inhomogenität in der Probenebene sein. Man muß jedoch kritisch im Blick behalten, daß auch Lichtstreuung oder Beugung an den Kanten der Blende zu Problemen führen kann. Eine elegantere Methode wäre die Untersuchung unsymmetrisch gecasteter Filme, um die Anisotropie auf mikroskopischer Ebene zu zeigen.

Nimmt man diese Erklärungen als Ursache für die veränderte Periodizität, so ist eine Analyse der Meßkurven nach den Gl. (3-67) und (3-68), die eine π Periodizität bedingen, nicht möglich. Durch Anwendung einer anderen Halterungstechnik beim Präparationsvorgang, bei der der Quarzträger auf der rotierenden Scheibe festgeklebt wird, lies sich dieses Problem beseitigen (Serie 2 und 3).

5.2.2. *Spin-casting Filme variierter Schichtdicke aus unterschiedlichen Präparationsgängen*

Untersucht wurden zwei Filme der Dicke 120 nm und 230 nm aus einem Präparationsgang (Serie 2) und zwei weitere Filme der Dicke 96.5 nm und 112.5 nm aus einem weiteren Präparationsgang (Serie 3).

5.2.2.1. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Alle Filme erscheinen bei Drehung zwischen gekreuzten Polarisatoren gleichförmig dunkel. Die Betrachtung in unpolarisiertem Licht liefert am Rand des Filmes der Dicke 120 nm erkennbare aber nicht eindeutig zuordenbare Strukturen, in dessen Mitte keine, ebenso wie beim Film der Dicke 230 nm. Bei den Filmen der Serie 3 läßt sich in beiden Fällen eine schwache Strukturierung in unpolarisiertem Licht erkennen, beim Film der Dicke 230.5 nm nur am Rand, beim Film der Dicke 387.5 nm auch in der Probenmitte. Bei den Filmen der Probenserie 3 handelt es sich nicht um die später spektroskopisch untersuchten Filme sondern um zwei dicke Filme, deren Absorption für weitere Untersuchungen zu groß war. Eventuell auftretende senkrechte Streifen in den Bildern sind drucktechnisch bedingt und nicht probenspezifisch.

Weder die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der beiden Filme der Probenserie 2 (Abb. 5-6) noch zweier Film der Probenserie 3 (Abb. 5-7) geben wesentlichen Aufschluß über die Morphologie der Probe bezüglich der Frage, ob eine Grandjean- oder Fingerprint-Textur vorliegt, d.h. ob die Helixachse einer möglichen helikalen Überstruktur in der Probe parallel oder senkrecht zur Substratfläche liegt. Möglicherweise ist eine den Aufnahmen am Probenrand oder in einem Fall in der Probenmitte entsprechende Struktur bei den dünneren Filmen in der Probenmitte nicht zu erkennen. Damit ist eine definitive Entscheidung, ob sich filmabhängig und damit schichtdickenabhängig eine unterschiedliche chirale Struktur ausbildet, nicht möglich.

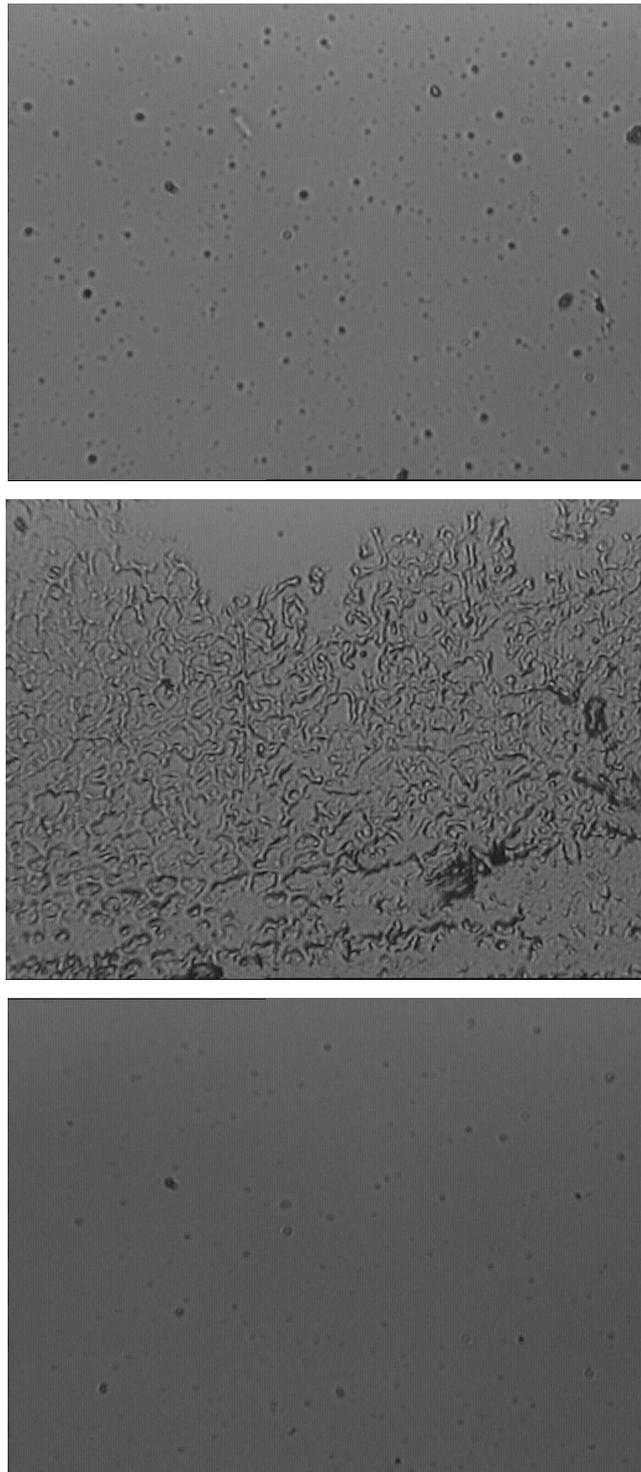


Abb. 5-6. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 verschiedener Dicke, Vergrößerung 20 fach: Dicke 120 nm Probenmitte (oben) und Probenrand (Mitte), Dicke 230 nm Probenmitte (unten).

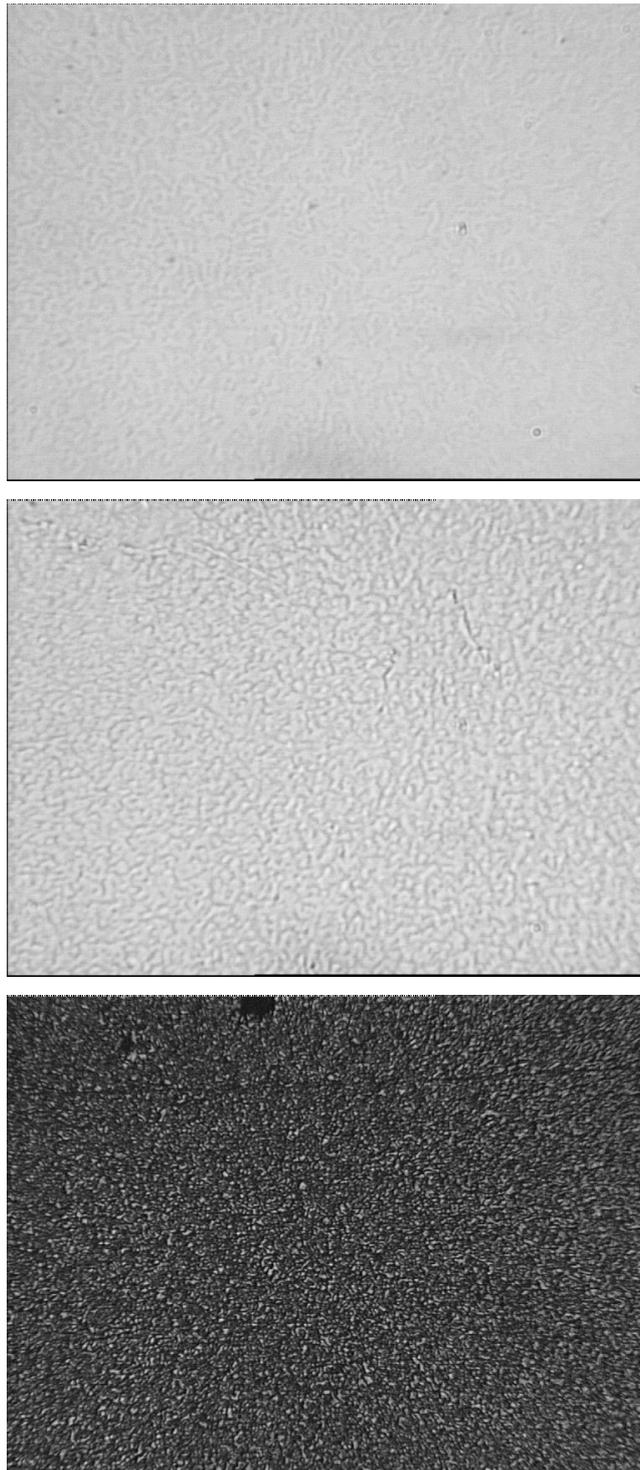


Abb. 5-7. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 verschiedener Dicke, Vergrößerung 40 fach: Dicke 230.5 nm Probenmitte (oben) und Probenrand (Mitte), Dicke 387.5 nm Probenmitte (unten).

5.2.2.2. UV-Spektroskopie

Die unpolarisierten UV-Spektren der Filme aus den Serien 2 und 3 sind in Abb. 5-8 gezeigt. Oberhalb von etwa 45000 cm^{-1} wird durch Überschreitung des maximalen Absorptionsmeßbereiches eine Messung unmöglich.

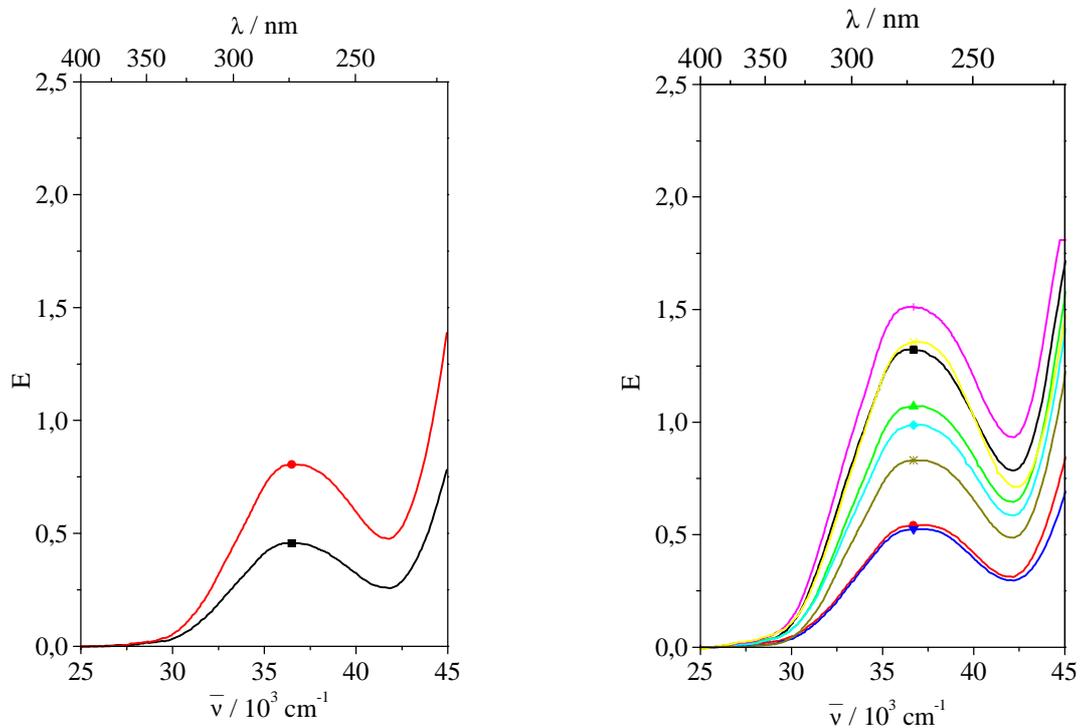


Abb. 5-8. UV-Spektren mit unpolarisiertem Licht von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 der Dicke (—) $d = 120 \text{ nm}$ und (—) $d = 230 \text{ nm}$ aus Serie 2 (links); UV-Spektren mit unpolarisiertem Licht von spin-casting Filmen des Copolymers PV1 der Dicke (—) $d = 280.5 \text{ nm}$, (—) $d = 112.5 \text{ nm}$, (—) $d = 213.5 \text{ nm}$, (—) $d = 96.5 \text{ nm}$, (—) $d = 190.5 \text{ nm}$, (—) $d = 387.5 \text{ nm}$, (—) $d = 250.5 \text{ nm}$ und (—) $d = 230.5 \text{ nm}$ aus Serie 3.

In Tab. 5-3 sind die Ergebnisse für die Filme aus beiden Serien einander gegenübergestellt.

Tab. 5-3. Extinktion im Maximum der Absorptionsbande E_{\max} und Lage des Absorptionsmaximums $\bar{\nu}_{\max}$ für Filme von PV1 verschiedener Dicke und verschiedener Präparationsgänge in Abhängigkeit von der Dicke der Filme. Das Maximum der Absorptionsbande ist auf $\pm 350 \text{ cm}^{-1}$ aus den Experimenten zu ermitteln.

| Filmdicke [nm] | Serie | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] |
|-------------------|-------|------------|--|
| 96.5 ± 10 | 3 | 0.524 | 36700 |
| 112.5 ± 10 | 3 | 0.543 | 37100 |
| 120 ± 20 | 2 | 0.457 | 36500 |
| 190.5 ± 20 | 3 | 0.987 | 36700 |
| 213.5 ± 20 | 3 | 1.070 | 36700 |
| 230 ± 20 | 2 | 0.805 | 36500 |
| 230.5 ± 20 | 3 | 0.829 | 37000 |
| 250.0 ± 25 | 3 | 1.356 | 36800 |
| 280.5 ± 30 | 3 | 1.322 | 36700 |
| 387.5 ± 40 | 3 | 1.511 | 36700 |

Aus der Schichtdickenbestimmung erhält man für die Filme innerhalb der Serie 2 (Zuordnung s. Tab. 5-3) ein Schichtdickenverhältnis von 1 : 1.9 bezogen auf den Film der Dicke 120 nm, für die Filme innerhalb von Serie 3 (Zuordnung s. Tab. 5-3) ein Schichtdickenverhältnis von 1: 1.2 : 2 : 2.2 : 2.4 : 2.6 : 2.9 : 4 bezogen auf den Film der Dicke 96.5 nm. Vergleicht man das Schichtdickenverhältnis für Serie 2 mit dem Extinktionsverhältnis, so stimmen beide Verhältnisse innerhalb des angegebenen Schichtdickenfehlers überein. Vergleicht man das Schichtdickenverhältnis für Serie 3 mit dem Extinktionsverhältnis, so ergibt sich zwischen beiden Verhältnissen eine Übereinstimmung innerhalb des angegebenen Schichtdickenfehlers außer bei den Filmen der Dicke 230.5 nm und 387.5 nm. Für alle weiteren Untersuchungen wurden die Filme der Dicke 96.5 nm (Serie 3), 112.5 nm (Serie 3), 120 nm (Serie 2) und 230 nm (Serie 2) benutzt. Innerhalb dieser vier Filme ergibt sich ein Schichtdickenverhältnis von 1 : 1.2 : 1.25 : 2.38. Für alle vier Filme ergibt sich innerhalb des angegebenen Schichtdickenfehlers eine Übereinstimmung zum gemessenen Extinktionsverhältnis. Damit ist

bei den vorliegenden zehn Filmen die Übereinstimmung zwischen Schichtdicken- und Extinktionsverhältnis die Regel. Bei den vier weiterhin intensiv untersuchten Filmen der Dicke 96.5 nm (Serie 3), 112.5 nm (Serie 3), 120 nm (Serie 2) und 230 nm (Serie 2) ergibt sich aus der UV-Spektroskopie also kein Hinweis auf einen veränderten Tiltwinkel der Polymermoleküle in der Probe oder auf eine Inhomogenität des Filmes bezüglich der Schichtdicke. Damit ist es gerechtfertigt, davon auszugehen, daß für alle Filme der gleiche Extinktionskoeffizient angesetzt werden kann. Dies ist notwendig, wenn man von der Betrachtung der Extinktionsverhältnisse und der daraus resultierenden $c \cdot d$ -Verhältnisse auf Aussagen einer absoluten Konzentration oder Teilchenzahldichte übergehen will. Dazu wird dann die nach Anritzen der Probe durch Abtasten der Oberfläche mit einer Nadel bestimmte Schichtdicke und der aus Lösungsmittelmessungen bekannte Extinktionskoeffizient $\epsilon = 77000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in THF für den Übergang um 37000 cm^{-1} eingesetzt. Dies geschieht unter der Annahme, daß die Übergänge des Polymers im Film die gleichen Extinktionskoeffizienten wie in Lösung besitzen. Diese Annahme ist sicher nicht exakt und führt bei der Ermittlung aller späteren $\Delta\epsilon$ -Werte zu systematischen Abweichungen.

5.2.2.3. Drehungs- und Elliptizitätsmessungen

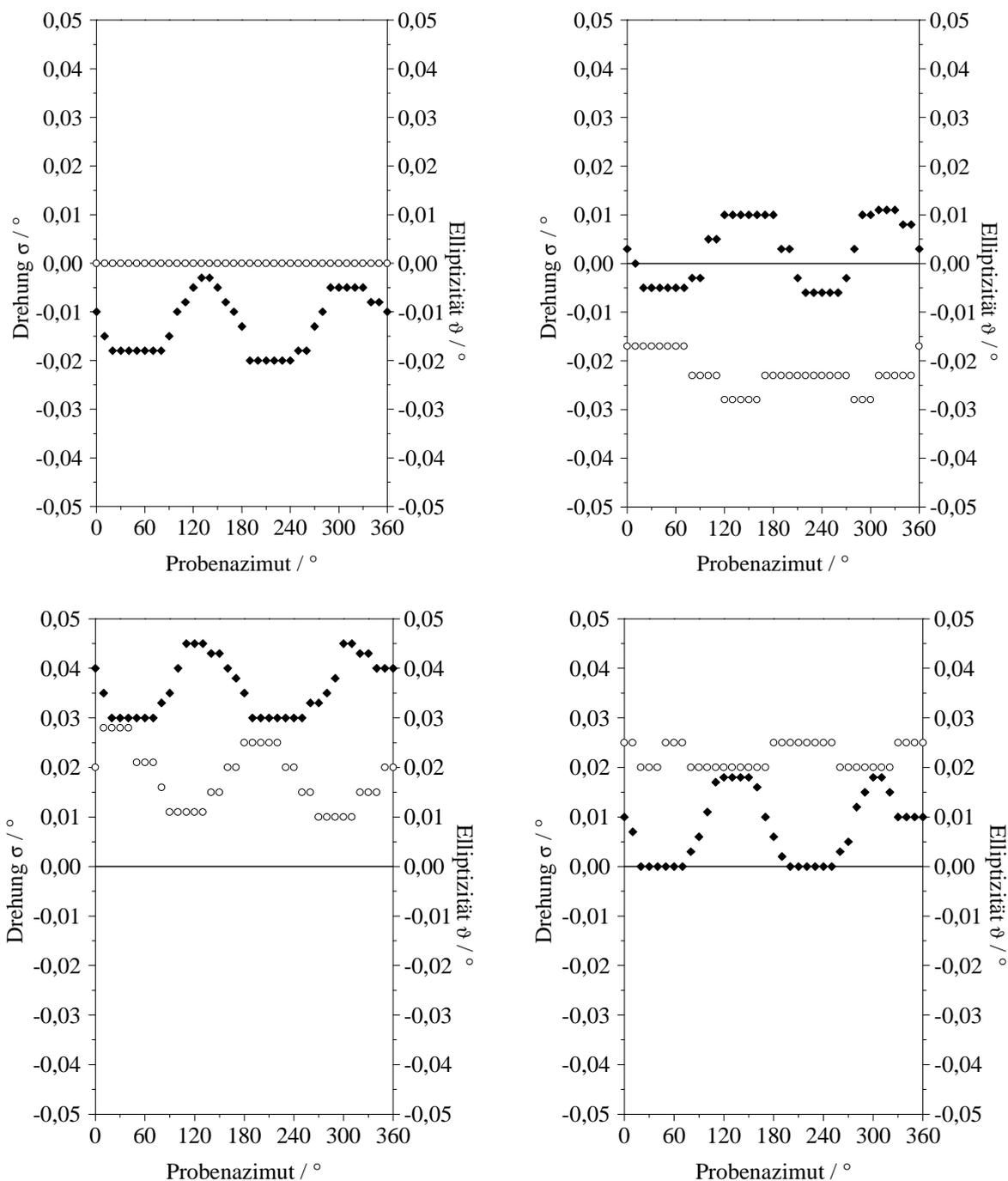


Abb. 5-9. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 120$ nm bei einer Wellenzahl im negativen Maximum des CD-Signals (41667 cm^{-1} , oben links), in der Nähe des Nulldurchgangs (39216 cm^{-1} , oben rechts), im positiven Maximum des CD-Signals (35714 cm^{-1} , unten links) und im Anstieg zum positiven CD-Maximum (33333 cm^{-1} , unten rechts).

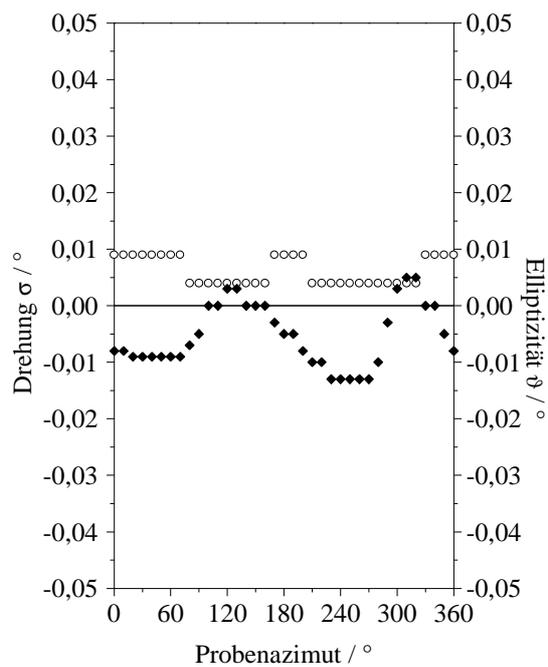


Abb. 5-10. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 120$ nm bei einer Wellenzahl von 28571 cm^{-1} außerhalb der CD-Bande.

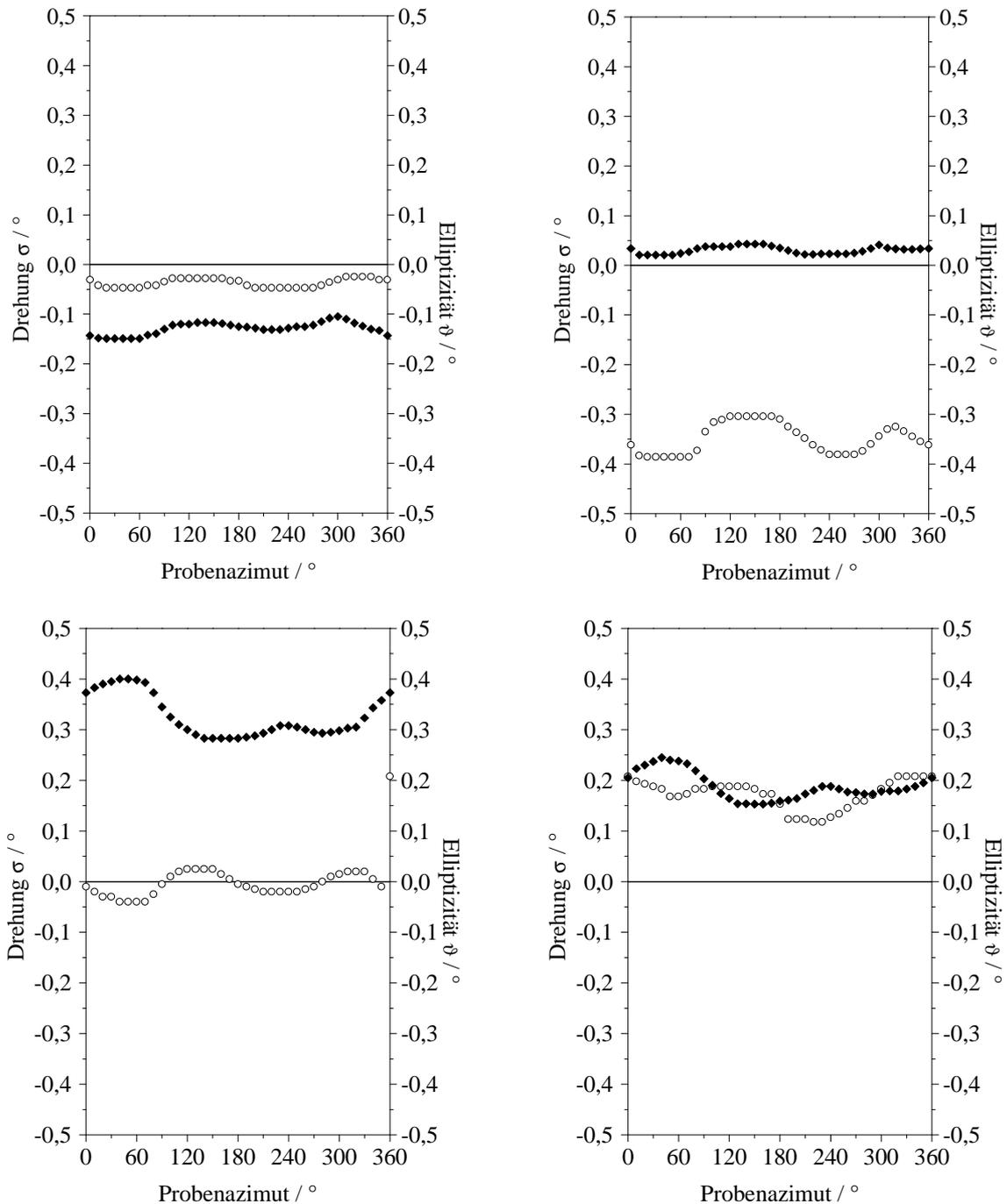


Abb. 5-11. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 230$ nm bei einer Wellenzahl im negativen Maximum des CD-Signals (41667 cm^{-1} , oben links), in der Nähe des Nulldurchgangs (39216 cm^{-1} , oben rechts), im positiven Maximum des CD-Signals (35714 cm^{-1} , unten links) und im Anstieg zum positiven CD-Maximum (33333 cm^{-1} , unten rechts).

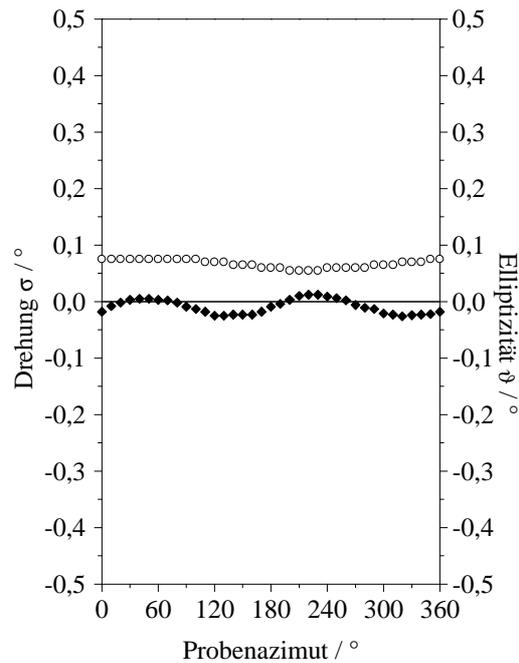


Abb. 5-12. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 230 \text{ nm}$ bei einer Wellenzahl von 28571 cm^{-1} außerhalb der CD-Bande.

Die in den Abb. 5-9 bis 5-12 dargestellten Meßkurven zeigen in den meisten Fällen eine sehr kleine Winkelabhängigkeit mit Amplituden nicht größer als $0.02\text{-}0.05^\circ$ und damit in der Größenordnung der Genauigkeit der Meßapparatur (etwa 0.005°). Deshalb wird oft bei mehreren Azimutstellungen hintereinander der gleiche Meßwert registriert. Trotz der kleinen Effekte können die Meßwerte aber reproduziert werden. Dies wird durch die Übereinstimmung der Meßergebnisse für die Elliptizitätsmessung einmal mit der Phasendifferenz $+\pi/2$ und einmal mit der Phasendifferenz $-\pi/2$ innerhalb der Genauigkeit der Meßapparatur belegt, sowie die Übereinstimmung der Werte für den identischen Probenazimut 0° und 360° . Bei den größeren Amplituden beobachtet man Abweichungen von der π Periodizität. Diese Abweichung bezieht sich zum einen darauf, daß der Abstand der beiden Maxima und Minima zueinander nicht immer 180° , bzw. der der Nullstellen zueinander nicht immer 90° ist. Drastischer sind jedoch die unterschiedlichen Amplituden aus den paarweise zueinander gehörenden Maxima und Minima. Verursacht werden könnte dies durch Inhomogenitäten in der Ebene des Films. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die Doppelbrechung der Quarzplatten in der Größenordnung von $\pm 0.015^\circ$ liegt und den gefundenen Meßeffect überlagert. Ein Abzug dieser "Baseline" ist in diesem Fall nicht möglich, da die Bestimmung dieser Doppelbrechung exemplarisch an den Quarzplatten aus

Kap. 5.2.1. durchgeführt wurde. Eine Auswertung der Amplitude der Meßkurve zur Bestimmung der linearen Doppelbrechung und des Lineardichroismus mit den Gl. (3-67) und (3-68) ist aus diesen Gründen aber nicht möglich, da sich sowohl für die die Amplitude repräsentierenden Parameter a_3 und b_3 als auch den Offset θ_0 , der die Verschiebung der Meßkurve entlang der x-Achse (Probenazimut) angibt, keine konsistenten Werte in der Anpassung erhalten lassen. Als einzige Information liefert der Mittelwert aus allen Meßpunkten der einzelnen Meßkurven, adäquat zur Verschiebung der Meßkurven gegenüber der Nulllinie, ein Maß für die circulare Doppelbrechung und den Circular dichroismus der Probe (a_2 und b_2). Im Bereich des Maximums der CD-Kurve ist der Mittelwert aus der Elliptizitätsmeßkurve mit 0.04° bzw. 0.35° jedoch weit außerhalb des Meßfehlers. Dies rechtfertigt den späteren Vergleich mit dem CD gemessen an einem Dichrographen.

Tab. 5-4. Ergebnis aus der Drehungs- und Elliptizitätsmessung an den Filmen von PV1 der Dicke 120 nm (Spalte 2 und 3) und 230 nm (Spalte 4 und 5).

| $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | a_2 10 ⁻¹⁹ [cm ²] | b_2 10 ⁻¹⁹ [cm ²] | a_2 10 ⁻¹⁹ [cm ²] | b_2 10 ⁻¹⁹ [cm ²] |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| 28571 | 0.301 | 0.259 | 1.864 | 0.249 |
| 33333 | 1.090 | -0.378 | 4.785 | -5.230 |
| 35714 | 0.878 | -1.773 | 0.002 | -9.047 |
| 39216 | -1.106 | -0.122 | -9.696 | -0.855 |
| 41667 | 0.0 | 0.610 | -1.035 | 3.566 |

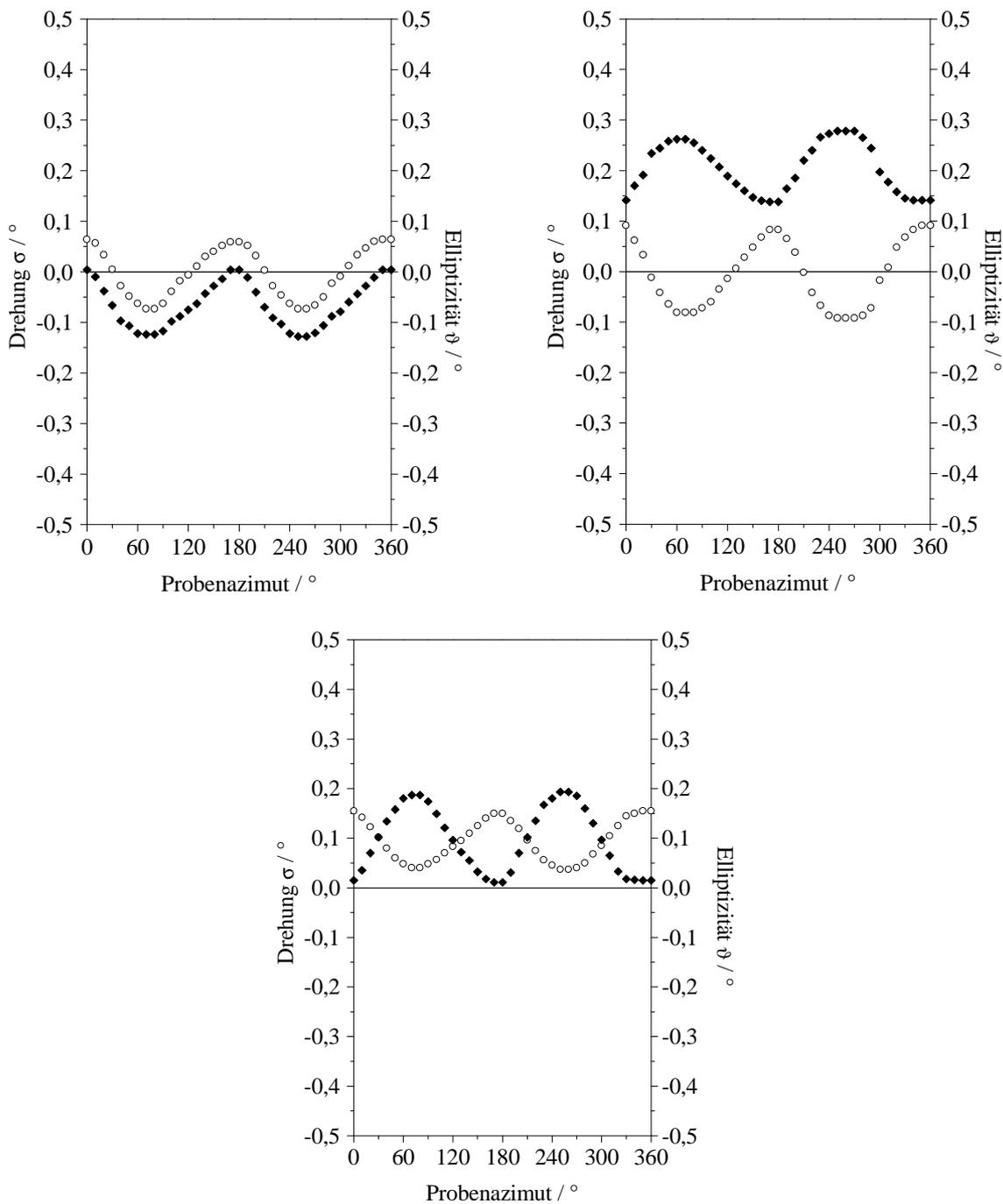


Abb. 5-13. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 112.5$ nm bei einer Wellenzahl im negativen Maximum des CD-Signals (41667 cm^{-1} , oben links), im positiven Maximum des CD-Signals (35714 cm^{-1} , oben rechts) und im Anstieg zum positiven Maximum (33333 cm^{-1} , unten).

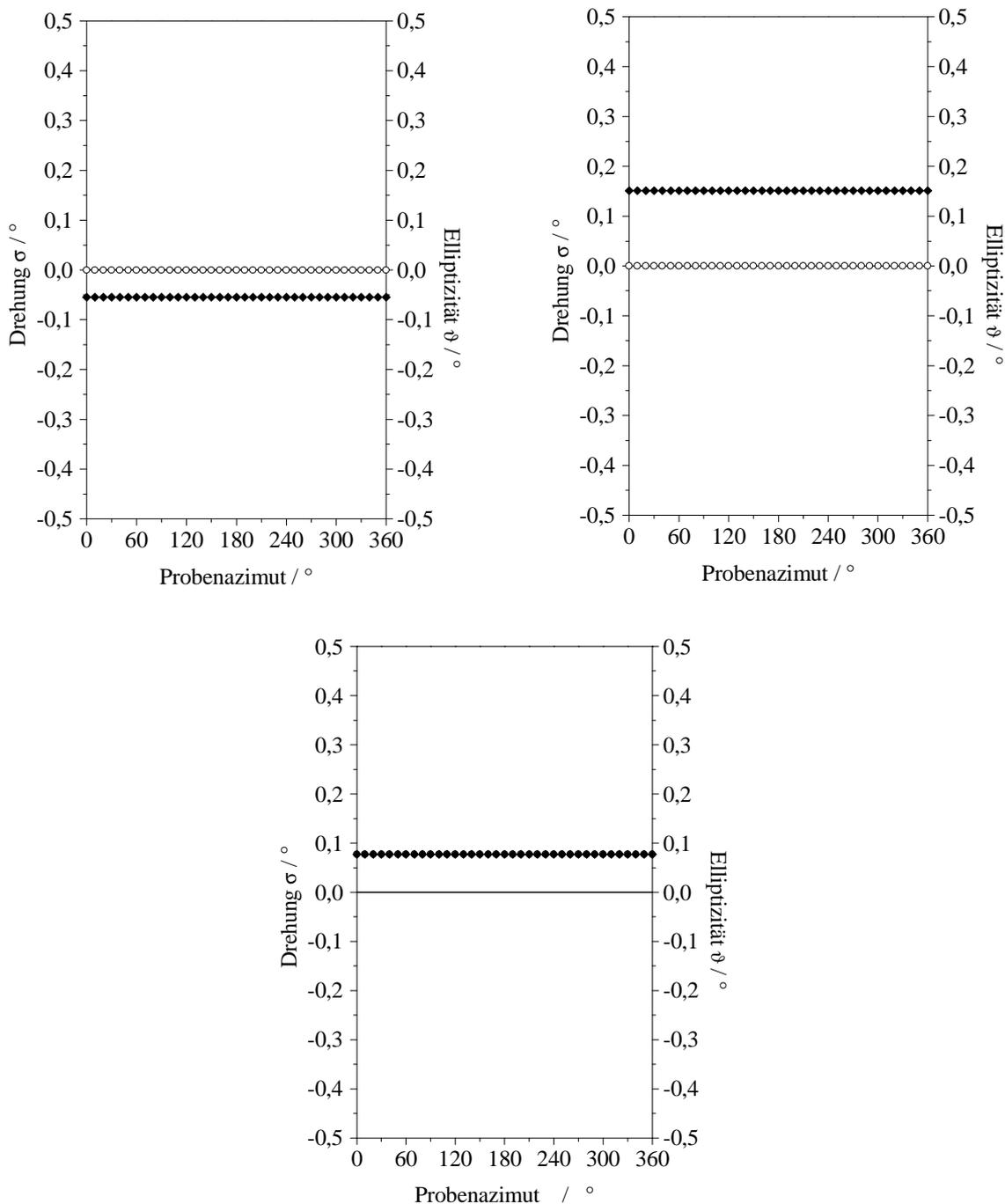


Abb. 5-14. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen am Film von PV1 der Dicke $d = 96.5$ nm bei einer Wellenzahl im negativen Maximum des CD-Signals (41667 cm^{-1} , oben links), im positiven Maximum des CD-Signals (35714 cm^{-1} , oben rechts) und im Anstieg zum positiven Maximum (33333 cm^{-1} , unten).

Besonders auffallend ist, daß der Film der Dicke 96.5 nm in der Messung der Drehung und der Elliptizität im Rahmen des Meßfehlers keinerlei Winkelabhängigkeit zeigt (Abb. 5-14). Trotz der vergleichsweise großen Amplituden im Vergleich zu den Filmen der Serie 2 ist jedoch in den Meßkurven des Filmes der Dicke 112.5 nm eine Abweichung von der π Periodizität. Diese Abweichung bezieht sich vor allem darauf, daß der Abstand der beiden Maxima und Minima zueinander nicht immer 180° , bzw. der der Nullstellen zueinander nicht immer 90° ist. Deshalb erhält man als Meßinformation auch hier lediglich den Mittelwert aus den Meßwerten der Drehungs- und Elliptizitätsmessung als Maß für CB und CD.

5.2.2.4. Vergleich der Ergebnisse aus Elliptizitätsmessungen und Messungen am Dichrographen

Aus dem Mittelwert der Elliptizitätsmeßkurven läßt sich mit dem winkelunabhängigen Teil in Gl. (3-68) der Go-Parameter b_2 erhalten, der seinerseits über Gl. (3-72) mit dem Circular dichroismus $\Delta\varepsilon$ der Probe verknüpft ist. Die auf diesem Weg erhaltenen Werte für $\Delta\varepsilon$ bei den fünf bzw. drei Wellenzahlen können mit den CD-Spektren des Dichrographen verglichen werden.

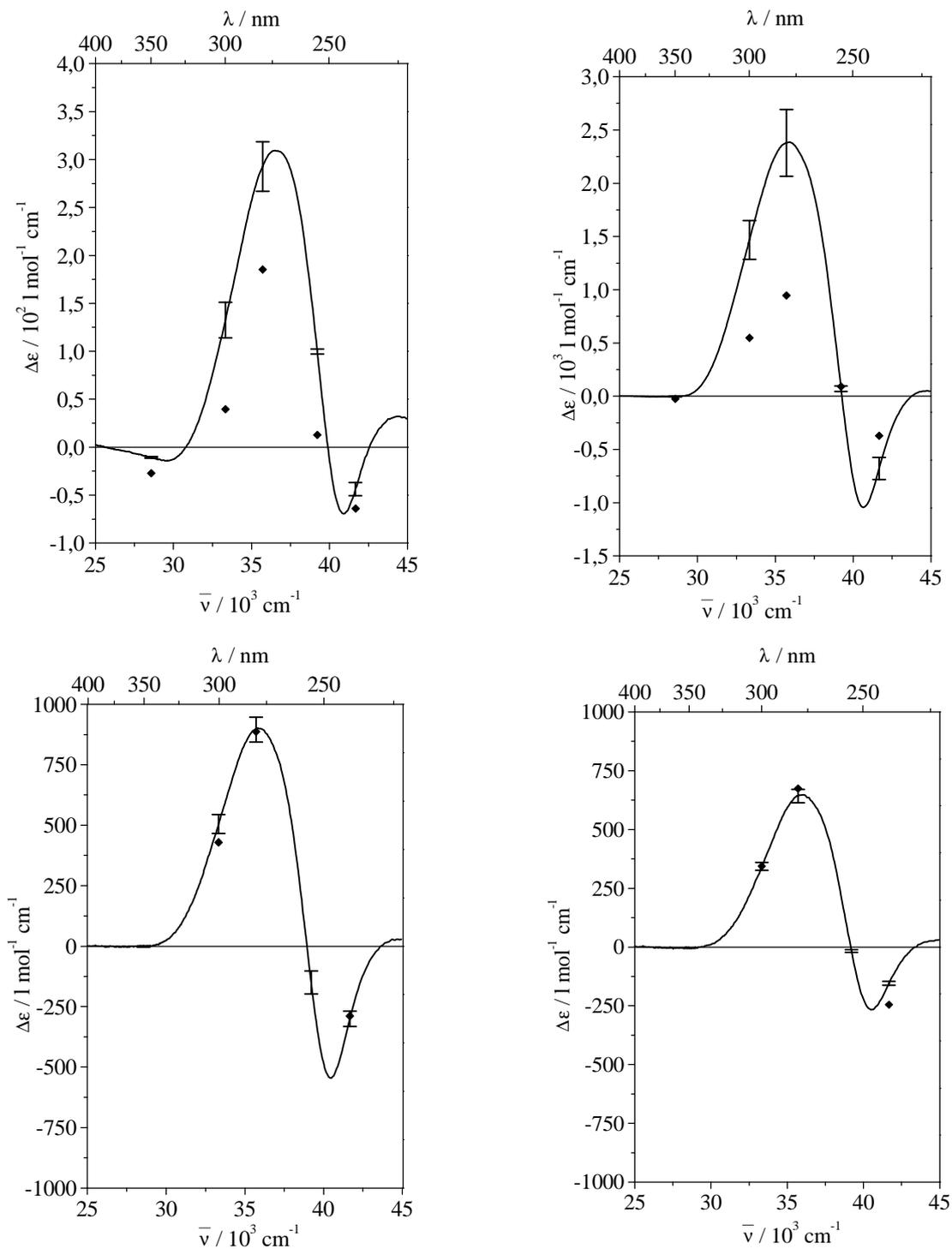


Abb. 5-15. Vergleich der $\Delta\epsilon$ Werte erhalten aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes (◆) und aus der Messung mit einem Dichrographen (—) für den Film von PV1 der Dicke 120 nm (oben links), 230 nm (oben rechts), 112.5 nm (unten links) und 96.5 nm (unten rechts).

Tab. 5-5. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven ($\Delta\epsilon_{\max}$) und negativen ($\Delta\epsilon_{\min}$) CD-Signals, spektrale Lage des positiven ($\bar{\nu}_{\max}$) und negativen ($\bar{\nu}_{\min}$) CD-Maximums, sowie des Nulldurchgangs ($\bar{\nu}_{\text{null}}$) für Filme von PV1 verschiedener Dicke und verschiedener Präparationsgänge.

| Filmdicke [nm] | Serie | $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [$\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm^{-1}] |
|-------------------|-------|---|--|---|---|--|
| 96.5 | 3 | 647.5 | 36036 | 39139 | -267.0 | 40486 |
| 112.5 | 3 | 900.8 | 35842 | 38998 | -546.1 | 40486 |
| 120 | 2 | 309.0 | 36697 | 39920 | -69.35 | 40900 |
| 230 | 2 | 2387 | 35907 | 39293 | -1040 | 40733 |

Im Gegensatz zur UV-Spektroskopie sind in die Amplituden von $\Delta\epsilon$ die Schichtdicken bereits eingerechnet. Deshalb sollte bei gleicher chiraler Struktur $\Delta\epsilon$ unabhängig von der Schichtdicke sein. Dies ist jedoch, wie Tab. 5-5 zeigt, weder innerhalb einer Meßserie noch beim Vergleich ähnlich dicker Filme aus Präparationsgänge verschiedenen Präparationsgängen der Fall. Die drei Filme, die sich in ihrer Schichtdicke nur um 20% unterscheiden weichen in der Amplitude des CD-Signals bis zu einem Faktor 4 voneinander ab. Da die Probe durch Abschrecken von der cholesterischen Phase in den Glaszustand erzeugt wird, ist dieser Befund nur so zu erklären, daß sich dort trotz gleicher Schichtdicke unterschiedliche chirale Strukturen ausbilden, die sich in einem stark unterschiedlichen CD äußern.

Vergleicht man die Werte für $\Delta\epsilon$ erhalten aus den beiden unterschiedlichen Methoden für die vier Filme (Tab. 5-6 bis 5-9), so findet man, daß die Amplitude des mit dem Dichrographen gemessenen CD-Signals für den Film der Dicke 120 nm um den Faktor 1.3 und für den Film der Dicke 230 nm um den Faktor 2.3 größer sind als die Amplituden des CD-Signals, das man aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes erhält. In beiden Fällen sind die linearen Effekte in der Größenordnung des CD (Abb. 5-9 bis 5-12), was eine Abweichung in dieser Größenordnung erklären kann. Bei den beiden Filmen der Serie 3 sieht man, daß die Amplitude des mit dem Dichrographen gemessenen CD-Signals für den Film der Dicke 96.5 nm bis auf 5% und für den Film der Dicke 112.5 nm bis auf 1% mit der Amplituden des CD-Signals übereinstimmt, das man aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes erhält. Beim Film der Dicke

96.5 nm sind die linearen Effekte im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich null, beim Film der Dicke 112.5 nm liegen sie in der Größenordnung des CD (Abb. 5-13 und 5-14). Das Fehlen der linearen Effekte im einen Fall erklärt die gute Übereinstimmung mit der Messung des Dichrographen, die gute Übereinstimmung beim Film der Dicke 112.5 nm ist bei linearen Effekten in gleicher Größenordnung wie bei den Filmen der Serie 3 verwunderlich. Trotz der Abweichungen die man in einigen Fällen für $\Delta\epsilon$ zwischen den beiden Methoden erhält, ist aufgrund der Größe der Meßeffekte außerhalb des Fehlers auch über die zweite Methode bestätigt, daß Filme nahezu identischer Schichtdicke sich in ihrem CD unterscheiden.

Der Dissymmetriefaktor g berechnet sich aus der Amplitude des CD-Signals (Tab. 5-5) im Maximum der Absorptionsbande ($\epsilon = 77000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu Werten, die zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ liegen.

Tab. 5-6. Vergleich der $\Delta\epsilon$ -Werte erhalten aus der Messung am Dichrographen und aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes am Film der Dicke 120 nm aus Serie 2.

| $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\text{Dichro}}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] | $\Delta\epsilon_{\text{Ellipt.}}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] | Abweichung $\Delta\epsilon_{\text{Ellipt.}} - \Delta\epsilon_{\text{Dichro}}$ in % bezogen auf $\Delta\epsilon_{\text{Dichro}}$ |
|-------------------------------------|---|--|---|
| 28571 | -10.61 | -27.10 | 155 |
| 33333 | 132.6 | 39.55 | 70 |
| 35714 | 292.7 | 185.5 | 37 |
| 39216 | 99.83 | 12.76 | 87 |
| 41667 | -43.61 | -63.82 | 46 |

Tab. 5-7. Vergleich der $\Delta\varepsilon$ -Werte erhalten aus der Messung am Dichrographen und aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes am Film der Dicke 230 nm aus Serie 2.

| $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Abweichung $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}} - \Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ in % bezogen auf $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ |
|------------------------------------|--|---|--|
| 28571 | -2.873 | -26.05 | 807 |
| 33333 | 1467 | 547.2 | 63 |
| 35714 | 2379 | 946.6 | 60 |
| 39216 | 69.91 | 89.46 | 28 |
| 41667 | -678.0 | -373.1 | 45 |

Tab. 5-8. Vergleich der $\Delta\varepsilon$ -Werte erhalten aus der Messung am Dichrographen und aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes am Film der Dicke 96.5 nm aus Serie 3.

| $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Abweichung $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}} - \Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ in % bezogen auf $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ |
|------------------------------------|--|---|--|
| 33333 | 343.6 | 343.7 | 0 |
| 35714 | 641.8 | 674.0 | 5 |
| 41667 | -154.8 | -245.5 | 59 |

Tab. 5-9. Vergleich der $\Delta\varepsilon$ -Werte erhalten aus der Messung am Dichrographen und aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes am Film der Dicke 112.5 nm aus Serie 3.

| $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Abweichung $\Delta\varepsilon_{\text{Ellipt.}} - \Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ in % bezogen auf $\Delta\varepsilon_{\text{Dichro}}$ |
|------------------------------------|--|---|--|
| 33333 | 504.9 | 429.5 | 15 |
| 35714 | 895.0 | 886.7 | 1 |
| 41667 | -300.3 | -288.8 | 4 |

Generell ist die Abweichung zwischen den beiden Methoden für alle Filme im positiven Maximum des CD-Signals am geringsten. Dort ist aufgrund der Größe der gemessenen Elliptizität dieser Wert höchstens mit einem Fehler von 10% behaftet (s. Diskussion der Fehler in Kap. 5.2.2.3.). Am Rand der CD-Bande sind dagegen die Fehler, die aufgrund der Auflösung in der Elliptizitätsmessung zu erwarten sind, in der Größenordnung von 50-100%. Im Bereich des negativen Maximums der CD-Bande ist ebenfalls mit höheren Fehlern zu rechnen, da die Wellenzahl von 41667 cm^{-1} das kurzwellige Ende des Meßbereichs für die Drehungs- und Elliptizitätsmessungen darstellt, d.h. dort liefert die verwendete Xenonhochdrucklampe nur noch eine geringe Lichtintensität. Dennoch sind die für die Filme der Serie 2 gefundenen Abweichungen zwischen den beiden Methoden außerhalb des Meßfehlers und können somit Hinweis auf eine Beeinflussung des Meßsignals des Dichrographen durch die linearen Effekte sein.

5.2.2.5. Kramers-Kronig-Transformation CD/CB für die beiden Filme der Serie 2

Zur Konsistenzprüfung der aus den Mittelwerten der Meßpunkte aus der Drehungs- und der Elliptizitätsmessung erhaltenen Werte für den Circular dichroismus bzw. die circulare Doppelbrechung, dient die Tatsache, daß man über eine Kramers-Kronig-Transformation nach Gl. (3-74) aus der Meßkurve des CD die molare Drehung $[M]$ ausrechnen und mit den experimentell aus der Drehungsmessung nach Gl. (3-73) erhaltenen Werten vergleichen kann (Abb. 5-16). Dazu werden die aus der Elliptizitätsmessung erhaltenen Werte für $\Delta\varepsilon$ mit einer Gaußbande angepaßt und dann über die Kramers-Kronig-Transformation die Kurve für den molaren Drehwert ermittelt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die gemessenen und errechneten molaren Drehwerte in den Tab. 5-10 und 5-11 einander gegenübergestellt.

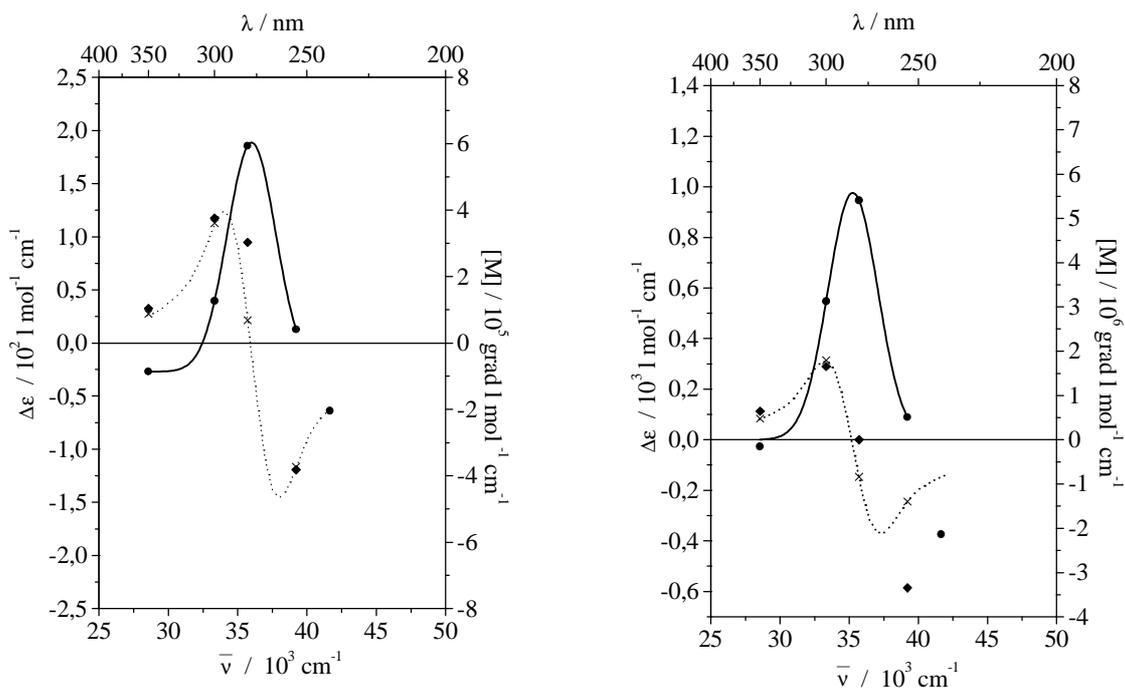


Abb. 5-16. Gemessener Circulardichroismus (●); (—) Gaußkurve für das CD Signal aus Anpassung, aus der Messung erhaltene molare Drehwerte [M] (◆) und (.....) über Kramers-Kronig-Transformation errechnete Kurve sowie Werte (×) für [M] für einen spin-casting Film des Copolymers PV1 der Dicke $d = 120$ nm (links) und $d = 230$ nm (rechts).

Tab. 5-10. Vergleich der molaren Drehwerte [M] erhalten aus der Messung am Film von PV1 der Dicke 120 nm und aus einer Kramers-Kronig-Transformation.

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $10^4 \Delta n$ ($\Delta n = n_L - n_R$) | $10^{-5} [\text{M}]_{\text{mess}}$ [$\text{lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] | $10^{-5} [\text{M}]_{\text{ber}}$ [$\text{lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] | Abweichung [$\text{M}]_{\text{ber}} - [\text{M}]_{\text{mess}}$ in % bezogen auf [$\text{M}]_{\text{mess}}$ |
|--|---|---|--|---|
| 28571 | 0.998 | 1.039 | 0.876 | 16 |
| 33333 | 3.10 | 3.765 | 3.610 | 4 |
| 35714 | 2.33 | 3.032 | 0.682 | 78 |
| 39216 | -2.67 | -3.815 | -3.727 | 2 |
| 41667 | 0.0 | 0.0 | -1.999 | - |

Tab. 5-11. Vergleich der molaren Drehwerte [M] erhalten aus der Messung am Film von PV1 der Dicke 230 nm und aus einer Kramers-Kronig-Transformation.

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | 10 ⁴ Δn ($\Delta n = n_L - n_R$) | 10 ⁻⁵ [M] _{mess} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 10 ⁻⁵ [M] _{ber} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Abweichung [M] _{ber} - [M] _{mess} in % bezogen auf [M] _{mess} |
|---|--|---|--|--|
| 28571 | 5.68 | 6.434 | 4.770 | 26 |
| 33333 | 12.5 | 16.52 | 17.96 | 9 |
| 35714 | 0 | 0.069 | -8.389 | 1225 |
| 39216 | -21.5 | -33.43 | -13.99 | 58 |
| 41667 | -2.16 | -3.568 | -8.138 | 128 |

Für die beiden Filme der Dicke 120 nm und 230 nm aus Serie 2 betragen die Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Werten im positiven Maximum unter 10%. Dies ist im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung. Für den Film der Dicke 120 nm gilt dies auch für das negative Maximum. Beim Film der Dicke 230 nm ergibt sich bei dieser Wellenzahl eine Abweichung von nahezu 60%. Generell mit dem höchsten prozentualen Fehler sind die Werte im Bereich des Nulldurchgangs und bei der größten Wellenzahl behaftet. Bei den höheren Fehlern ist zu berücksichtigen, daß die durch die verwendete Xenonlampe zur Verfügung stehende Lichtintensität bei steigenden Wellenzahlen ab 39000 cm⁻¹ stark abnimmt. Dies fällt um so stärker ins Gewicht, je höher die Dicke und damit die Absorption der Probe ist. Die aus den Drehungs- und Elliptizitätsmessungen erhaltenen Werte für den Circular dichroismus und die circulare Doppelbrechung sind also im Rahmen der experimentellen Fehler als konsistent anzusehen.

5.2.3. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen am Diazomonomer M1, einem Homopolymer aus M2 und Copolymeren von PV2 mit variiertem Anteil an M1

Durch Einführung einer Azogruppe M1 anstelle der Diade aus Terphenylgruppen kann das Polymer so modifiziert werden, daß die Absorptionsbanden des Chromophors der chiralen Gruppe und des Mesogens unterschieden werden können. Dies erleichtert zum einen die Interpretation der Spektren und liefert eine Möglichkeit, über die UV-Spektroskopie den Anteil der chiralen Gruppe im Copolymer zu bestimmen, da deren Einbau über die Synthese nicht gesteuert werden kann. Um dies zu verdeutlichen wurden sowohl die UV-Spektren des

Diazomonomers M1 und des Mesogens M2 in THF als auch die UV- und CD-Spektren an zwei Copolymerproben PV2 unterschiedlichen Anteils an M1 in THF gemessen. Aufgabe dieses Abschnittes ist es hauptsächlich, zu zeigen, daß der Anteil an chiralem Strukturelement aus den UV-Spektren bestimmt werden kann.

5.2.3.1. Spektren

Wie Abb. 5-17 und Tab. 5-12 zeigen, weisen die monomeren Bestandteile, Azoverbindung M1 und Mesogen M2, des Copolymers PV2 zumindest zwei voneinander soweit getrennte Absorptionsbanden bei 29240 cm^{-1} bzw. 36232 cm^{-1} auf, daß eine Zuordnung dieser Banden auch im Copolymer möglich ist. Die zweite Bande des Diazomonomers M1 bei 43103 cm^{-1} wird in den weiteren Betrachtungen vernachlässigt, da sie ihre wesentliche Intensität kurzweilliger als die Absorptionsbande des Mesogens und damit in der Nähe des Anstiegs besitzt und deutlich intensitätsschwächer ist. Diese Vernachlässigung ist gerechtfertigt, da die Absorptionsbande des Diazomonomers M1 bei 43103 cm^{-1} unter der Annahme, daß Diade und Mesogen im Copolymer nicht im Verhältnis 1 : 1 sondern 1 : 4 oder kleiner vorliegen, zur integralen Absorption des Mesogens M2 weniger als 4% beiträgt.

Tab. 5-12. Absorptionskoeffizient ϵ für die Maxima im UV-Spektrum und Lage $\bar{\nu}$ der Maxima für das Diazomonomer M1 und das Homopolymer aus dem Mesogen M2 in THF.

| Verbindung | ϵ_{\max} [$\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | ϵ_{\max} [$\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] |
|------------|---|--|---|--|
| M1 | 27938 | 29240 | 14826 | 43103 |
| M2 | 43915 | 36232 | - | - |

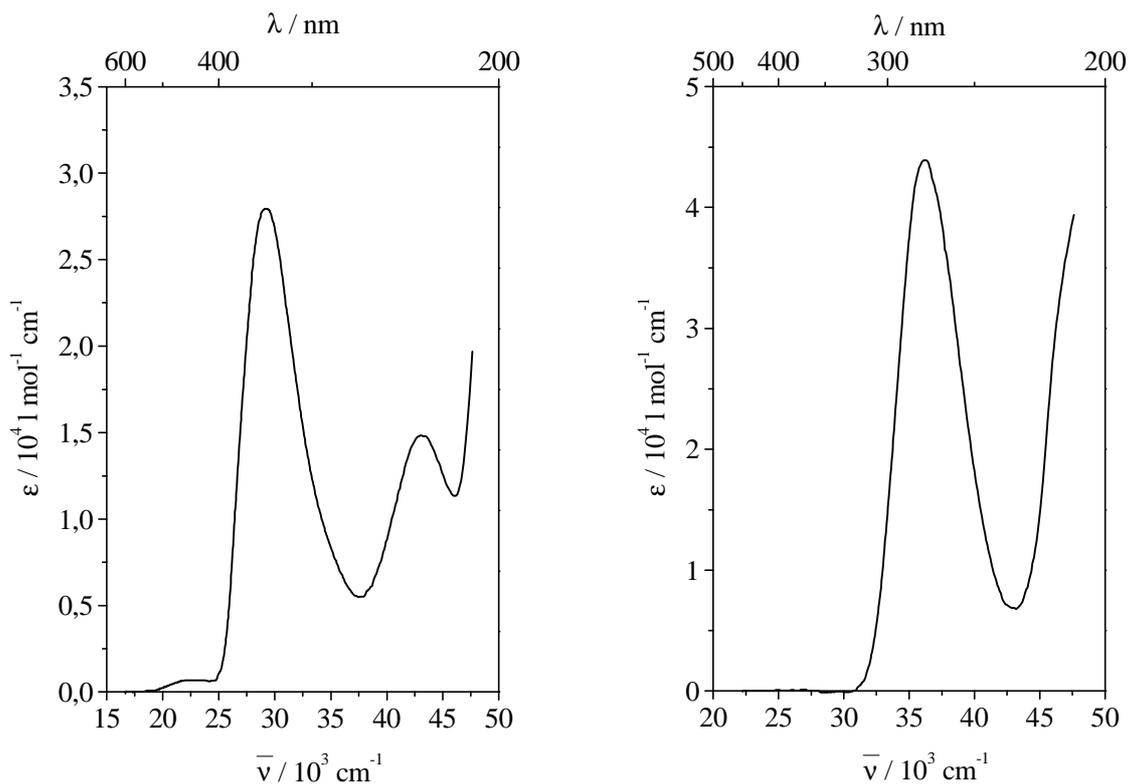


Abb. 5-17. UV-Spektrum des Diazomonomers M1 in THF bei 20°C, Schichtdicke 0.01cm (links); UV-Spektrum des Homopolymers aus dem Mesogen M2 in THF bei 20°C, Schichtdicke 0.01cm (rechts).

Abb. 5-18 und 5-19 sowie Tab. 5-13 und Tab. 5-14 zeigen die UV- und CD-Spektren für zwei Proben von PV2 in THF, die sich durch den Anteil an Diazomonomer M1 unterscheiden. Im CD-Spektrum wird lediglich im Absorptionsbereich des Diazomonomers ein schwaches negatives CD-Signal beobachtet.

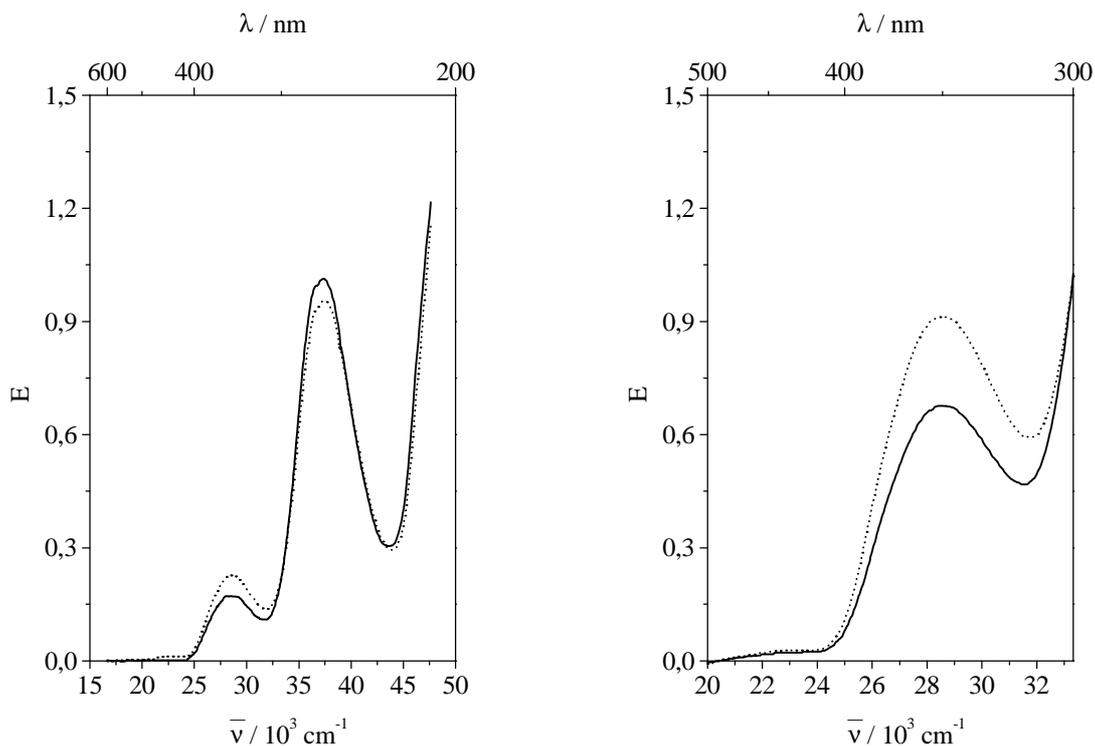


Abb. 5-18. UV-Spektren des Copolymers PV2 aus M1 und M2 in THF bei 20°C, Schichtdicke 0.01cm (links) und 0.5 cm (rechts): (—) geringerer Anteil an M1, (.....) höherer Anteil an M1.

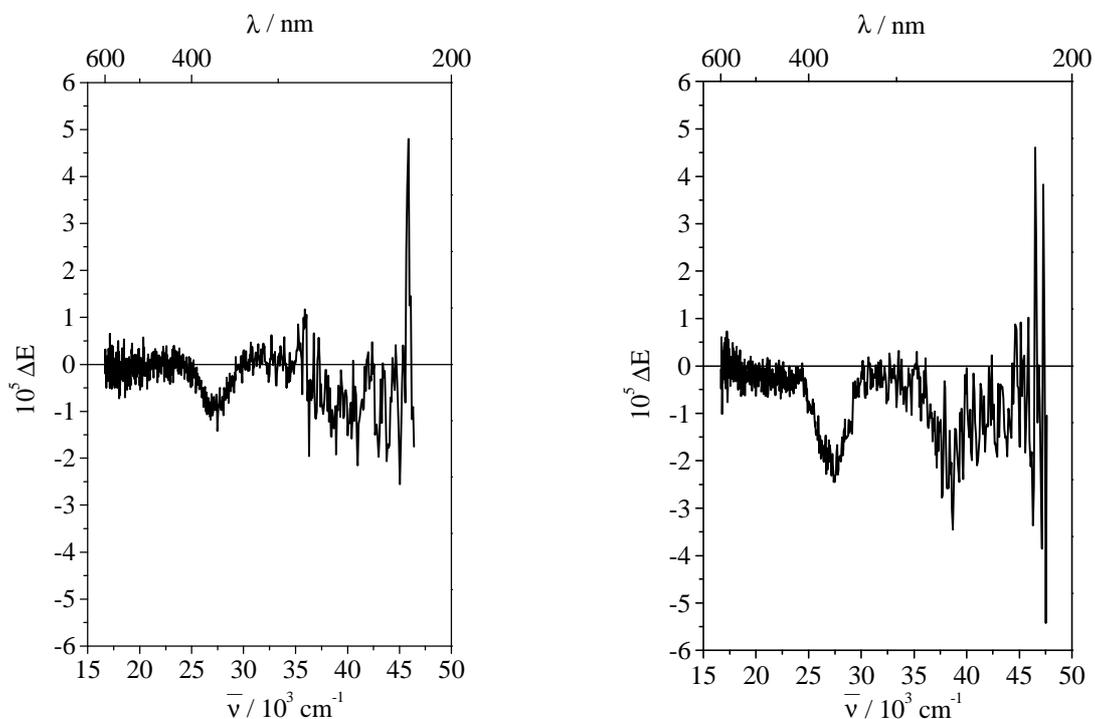


Abb. 5-19. CD-Spektren des Copolymers PV2 aus M1 und M2 in THF bei 20°C, Schichtdicke 0.01cm: geringerer Anteil an M1 (links), höherer Anteil an M1 (rechts).

Tab. 5-13. Extinktion E für die beiden Maxima im UV-Spektrum und Lage $\bar{\nu}$ der Maxima des Copolymers PV2 mit niedrigerem und höherem Anteil an M1 in THF.

| chiraler Anteil | Schichtdicke [cm] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] |
|-----------------|----------------------|------------|---|------------|---|
| niedrig | 0.01 | 0.172 | 28531 | 1.013 | 37383 |
| | 0.5 | 0.676 | 28531 | - | - |
| hoch | 0.01 | 0.227 | 28531 | 0.955 | 37383 |
| | 0.5 | 0.912 | 28531 | - | - |

Tab. 5-14. Negatives Maximum ΔE und dessen Lage $\bar{\nu}$ im CD-Spektrum des Copolymers PV2 mit niedrigerem und höherem Anteil an M1 in THF.

| chiraler Anteil | Schichtdicke [cm] | ΔE_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] |
|-----------------|----------------------|-------------------|---|
| niedrig | 0.01 | -0.976 | 27322 |
| hoch | 0.01 | -2.035 | 27285 |

Der Dissymmetriefaktor ist mit $1\text{-}3 \cdot 10^{-4}$ niedrig (Tab. 5-15) im Vergleich zu den Filmen ($g \approx 10^{-2}$) und bestätigt noch einmal die Information des CD-Spektrums, nach dem in Lösung wie erwartet keine Übertragung der Chiralität auf das Mesogen stattfindet. Im Falle einer Übertragung müßte auch ein CD im Absorptionsbereich des Mesogens M2 zu finden sein.

Deutlich wird jedoch, daß die Größe des CD-Signals sich in Abhängigkeit vom Anteil an chiraler Struktureinheit ändert. Dieser Punkt wird im Zusammenhang mit den Filmergebnissen in Kap. 5.3. zu diskutieren sein.

Tab. 5-15. Dissymmetriefaktor g des Copolymers PV2 mit niedrigerem und höherem Anteil an M1 in THF über Integration der CD- und UV-Spektren im Wellenzahlbereich 23000 - 33000 cm^{-1} .

| chiraler Anteil | Schichtdicke [cm] | Integral $\frac{E}{\bar{\nu}}$ UV | Integral $\frac{\Delta E}{\bar{\nu}}$ CD | g |
|-----------------|----------------------|--------------------------------------|---|----------|
| niedrig | 0.01 | 0.0353 | 9.046E-7 | 1.025E-4 |
| hoch | 0.01 | 0.0460 | 3.152E-6 | 2.741E-4 |

5.2.3.2. Konzentrationsermittlung der chiralen Diade im Copolymer

Um den Anteil der chiralen Struktureinheit mit der Diazogruppe M1 in den beiden Copolymeren zu ermitteln werden die UV-Spektren aus Abb. 5-18 mit einer Summe von drei Gaußbanden angepaßt. Dabei repräsentiert Gaußbande 1 das Diazomonomer M1, Gaußbande 2 das Mesogen M2 und Gaußbande 3 berücksichtigt den kurzwelligen Anstieg im Spektrum und dient nur als Korrektur für die Werte von Gaußbande 2. Wie bereits zuvor begründet wird der Anteil der zweiten Bande des Diazomonomers M1, die unter Gaußbande 2 liegt für diese Abschätzung vernachlässigt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 5-16 und Abb. 5-20 gezeigt.

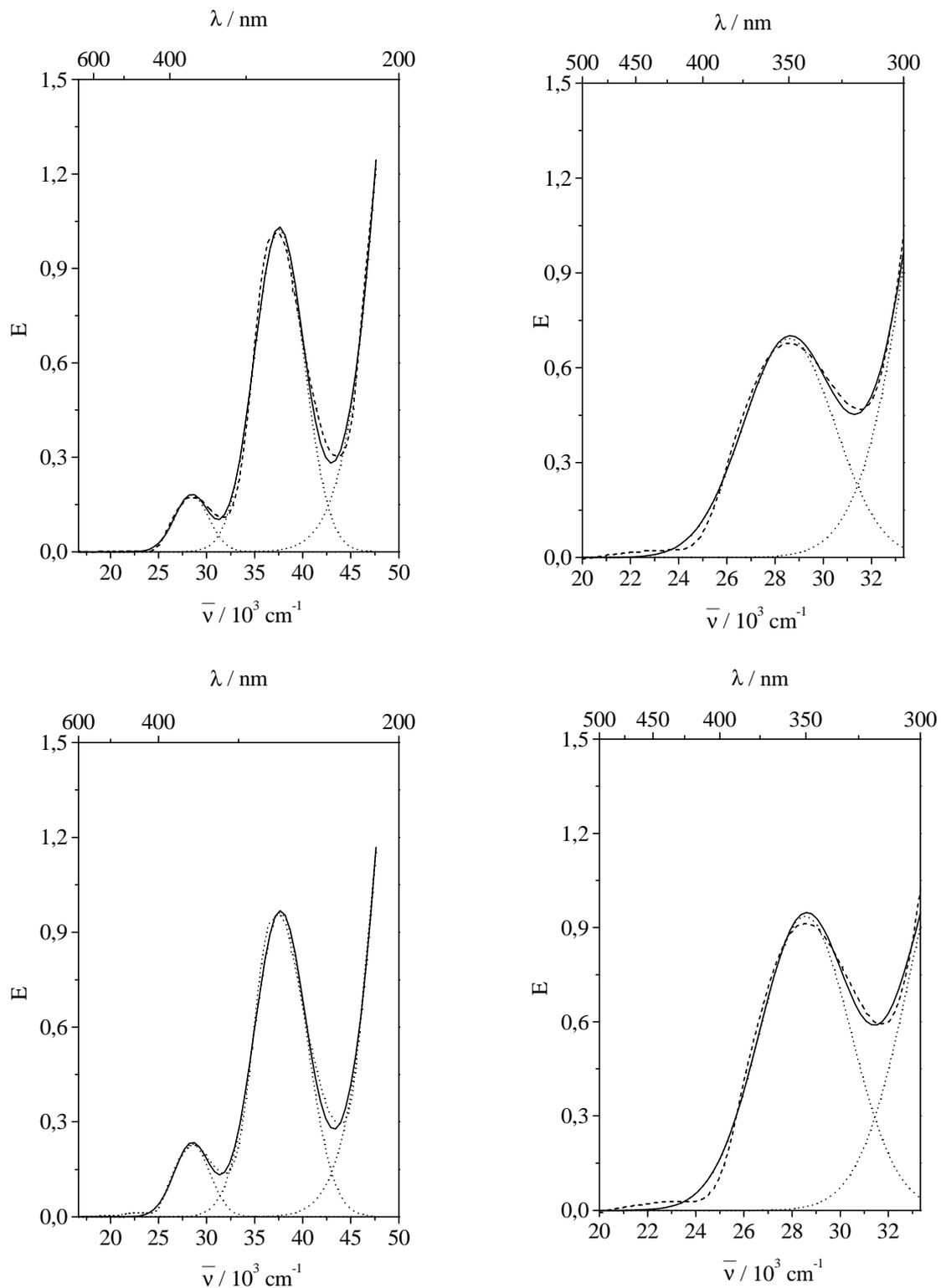


Abb. 5-20. Gemessenes UV-Spektrum (—) des Copolymer PV2 aus M1 und M2 in THF bei 20°C, (.....) über Gauß-Anpassung ermitteltes UV-Spektrum und (---) der Gauß-Anpassung zugrunde liegende Gauß-Kurven: oben geringerer Anteil an M1, Schichtdicke 0.01 cm (links) und 0.5 cm (rechts); unten höherer Anteil an M1, Schichtdicke 0.01 cm (links) und 0.5 cm (rechts).

Tab. 5-16. Ergebnisse der Gauß-Anpassung für die Absorptionsbanden im Copolymer mit niedrigem und hohem chiralen Anteil.

| chiraler Anteil | Schichtdicke [cm] | Gaußbande 1 | | Gaußbande 2 | | Gaußbande 3 | |
|-----------------|----------------------|-------------|---|-------------|---|-------------|---|
| | | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] |
| niedrig | 0.01 | 0.180 | 28441 | 1.025 | 37536 | - | 56699 |
| | 0.5 | 0.693 | 28577 | - | 36742 | - | - |
| hoch | 0.01 | 0.230 | 28479 | 0.965 | 37668 | - | 56288 |
| | 0.5 | 0.936 | 28542 | - | 34961 | - | - |

Der Anteil an chiraler Einheit im Copolymer ergibt sich aus den folgenden Rechnungen:

Copolymer mit niedrigem Anteil an M1: ϵ_{\max} (Diazomonomer) = 27938 l mol⁻¹ cm⁻¹; ϵ_{\max} (Monomer im Homopolymer) = 43915 l mol⁻¹ cm⁻¹; im Copolymer lassen sich die Absorptionsbanden Diazomonomer und Homopolymer trennen (Gauß-Anpassung); aus der Extinktion im Absorptionsbereich Diazomonomer ($E = 0.180$) und im Absorptionsbereich Homopolymer ($E = 1.025$) ergibt sich bei einer Schichtdicke von 0.01 cm unter der Annahme unveränderter Extinktionskoeffizienten $c_{\text{Diazomonomer}} = 6.443 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $c_{\text{Homopolymer}} = 23.34 \cdot 10^{-4}$ mol/l; für den Anteil der chiralen Struktureinheit mit M1 im Copolymer ergibt sich $c_{\text{Diazomonomer}} / (c_{\text{Diazomonomer}} + c_{\text{Homopolymer}})$; Anteil chirale Struktureinheit mit M1 21.6%.

Copolymer mit hohem Anteil an M1: ϵ_{\max} (Diazomonomer) = 27938 l mol⁻¹ cm⁻¹; ϵ_{\max} (Monomer im Homopolymer) = 43915 l mol⁻¹ cm⁻¹; im Copolymer lassen sich die Absorptionsbanden Diazomonomer und Homopolymer trennen (Gauß-Anpassung); aus der Extinktion im Absorptionsbereich Diazomonomer ($E = 0.227$) und im Absorptionsbereich Homopolymer ($E = 0.965$) ergibt sich bei einer Schichtdicke von 0.01 cm unter der Annahme unveränderter Extinktionskoeffizienten $c_{\text{Diazomonomer}} = 8.125 \cdot 10^{-4}$ mol/l und $c_{\text{Homopolymer}} = 21.97 \cdot 10^{-4}$ mol/l; für den Anteil der chiralen Struktureinheit mit M1 im Copolymer ergibt sich $c_{\text{Diazomonomer}} / (c_{\text{Diazomonomer}} + c_{\text{Homopolymer}})$; Anteil chirale Struktureinheit mit M1 27%.

5.3. Diskussion der Ergebnisse

5.3.1. Zusammenstellung der zu diskutierenden Ergebnisse

Insgesamt wurden vier Filme aus zwei unterschiedlichen Präparationsgängen intensiv untersucht: $d = 120$ nm und $d = 230$ nm (Serie 2); $d = 96.5$ nm und $d = 112.5$ nm (Serie 3).

Im Polarisationsmikroskop konnten Strukturen in der Filmmitte nur bei sehr dicken Filmen ($d > 300$ nm) erkannt werden, sonst nur am Rand der Filme.

Aus der UV-Spektroskopie ergibt sich für die Filme $d = 120$ nm und $d = 230$ nm (Serie 2) sowie $d = 96.5$ nm und $d = 112.5$ nm (Serie 3) innerhalb des angegebenen Schichtdickenfehlers eine Übereinstimmung zum gemessenen Extinktionsverhältnis. Lediglich bei zwei nicht weiter untersuchten Filmen der Dicke $d = 230.5$ und $d = 387.5$ nm ergab sich diesbezüglich eine Abweichung.

Die Ausblendung eines Teils der Probe führte zu keiner Veränderung in den UV-Spektren.

Aus dem Vergleich des CD gemessen mit einem Dichrographen und bestimmt aus der Elliptizitätsmessung ergab sich für die Filme der Dicke 96.5 nm und 112.5 nm aus Serie 3 eine Übereinstimmung von 5% resp. 1%. Für die Filme der Dicke 120 nm und 230 nm aus Serie 2 ergab sich, daß das CD-Signal gemessen mit dem Dichrographen um den Faktor 1.3 bzw. 2.3 größer war als der CD berechnet aus der Elliptizitätsmessung. Bei den Filmen der Serie 2 sind insgesamt die größeren linearen Effekte zu beobachten, die als Ursache für die stärkeren Abweichungen herangezogen werden können.

Die Kramers-Kronig-Transformation für die Filme der Serie 2 führte im Rahmen des zu erwartenden Fehlers zu einer Konsistenz zwischen den ermittelten Werten für CD und CB.

Vergleicht man die Amplituden der gemessenen CD-Signale ($\Delta\varepsilon$) innerhalb eines Präparationsganges, so findet man für die Filme der Serie 3 ein Amplitudenverhältnis von 1 : 1.6 und für die Filme der Serie 2 ein Amplitudenverhältnis von 1 : 9. Vergleicht man die Amplituden der gemessenen CD-Signale für zwei Filme aus verschiedenen Präparationsgängen, so findet man für die Filme der Dicke 112.5 nm und 120 nm ein Amplitudenverhältnis von 1 : 0.3.

Beim Copolymer PV2 wurde in THF ein Anstieg des CD-Signals mit steigendem Anteil an chiraler Struktureinheit beobachtet.

5.3.2. Diskussion

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es möglich, an den chiralen anisotropen Filmen von PV1 den chiralen Anteil des Meßeffectes über Messungen der Drehung und Elliptizität außerhalb des experimentellen Fehlers vom Gesamtmeßeffect abzutrennen. Daß es sich bei dem gemessenen CD um den CD einer chiralen Struktur in der Phase handelt, kann man aus dem Dissymmetriefaktor schließen, der aus der Amplitude des CD-Signals im Maximum der Absorptionsbande ermittelt wurde (Kap. 5.2.2.4.). Er liegt zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ und damit in der Größenordnung für einen inhärent dissymmetrischen Chromophor. Im Vergleich dazu liegt der Dissymmetriefaktor in Lösung, ermittelt für PV2, zwischen 1 und $3 \cdot 10^{-4}$ (Kap. 5.2.3.1.). Dies spricht dafür, daß die molekulare Chiralität in Lösung, die nur innerhalb des chiralen Strukturelements nachgewiesen werden kann, im Film in eine suprastrukturelle Chiralität umgesetzt wird. Inwieweit an dieser chiralen Struktur Diade und/oder Mesogen beteiligt sind, wie in Kap. 5.1. bereits andiskutiert, könnte im Idealfall über eine Exziton-Wechselwirkung im CD-Spektrum nachgewiesen werden. Man findet nun zwar einen Vorzeichenwechsel im CD-Spektrum, doch ist weder geklärt ob es sich um eine Exziton-Wechselwirkung handelt, noch wäre, für den Fall daß es sich um eine Exziton-Wechselwirkung handelt, unterscheidbar, ob dies eine Wechselwirkung Diade/Diade, Diade/Mesogen oder Mesogen/Mesogen ist. Dies liegt darin begründet, daß die Absorptionsbanden des Terphenyls an der chiralen Diade und des Mesogens überlagert sind (Absorptionsmaximum in THF bei 36000 cm^{-1} bzw. 38000 cm^{-1}) [56]. Für eine diesbezüglich aussagekräftigere Analyse wäre es also notwendig, zusätzliche Struktur- oder Morphologie-Informationen wie z.B. aus der Röntgenstrukturanalyse oder AFM-Untersuchungen zu erhalten. Eine Modifikation des Systems, die eine spektroskopische Unterscheidung zwischen chiraler Einheit und Mesogen ermöglicht wäre wünschenswert. Ein Ansatz dazu und ebenso zur Bestimmung des Gehaltes an chiraler Diade im Copolymer ist in Kap. 5.2.3. gezeigt.

Neben der Tatsache, daß eine chirale Struktur in den Filmen vorliegt, konnte gezeigt werden, daß diese nicht in jedem Film die gleiche ist. Wie der Vergleich der Meßserien 2 und 3 zeigt ist es so, daß sich die Amplitude des CD-Signals für Filme fast gleicher Schichtdicke (112.5nm und 120nm) aus zwei verschiedenen Präparationsgängen um den Faktor 3-4 unterscheidet, trotz nahezu identischer UV-Spektren. Ebenso beobachtet man innerhalb einer Serie eine Veränderung von $\Delta\epsilon$ bei Änderung der Schichtdicke. Daß der mit dem Dichrograph gemessene CD sich von dem aus der Elliptizitätsmessung bestimmten CD unterscheidet, ist auf die nachweislich nicht vernachlässigbaren linearen Effekte zurückzuführen. Da das

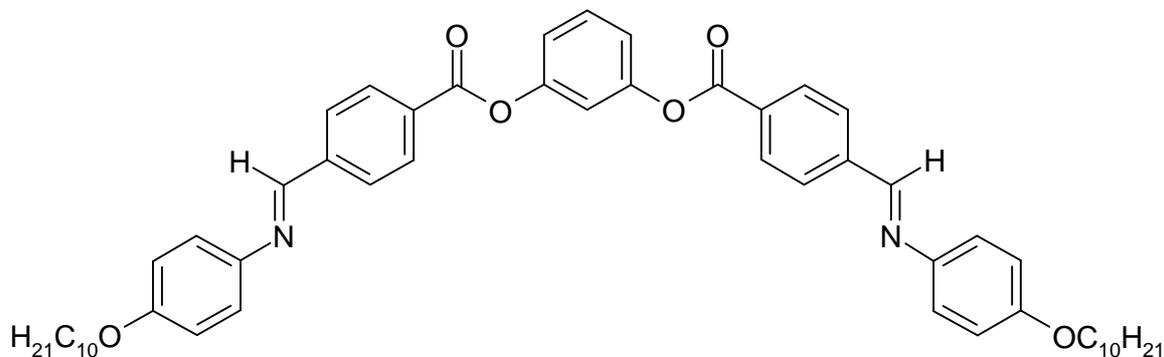
Vorzeichen von LD und LB aufgrund der Unkenntnis der optischen Achse der Probe grundsätzlich nicht mit seinem Vorzeichen bestimmt werden kann, ist eine Entscheidung, ob das Signal gemessen mit dem Dichrographen größer oder kleiner als das aus der zweiten Methode sein muß, nicht möglich.

Die Tatsache, daß bei allen intensiv untersuchten Filmen das Extinktionsverhältnis aus der UV-Spektroskopie mit dem vorgegebenen Schichtdickenverhältnis im Rahmen des Fehlers übereinstimmt, schließt aus, daß in den Filmen die gleiche chirale Struktur mit einem unterschiedlichen Tilt zur Oberfläche der Quarzplatte vorliegt. Eindeutige Hinweise auf eine Inhomogenität der Filme in der Filmebene gibt es nicht.

Da sich die untersuchten Proben nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden, kann verstanden werden, daß der unterschiedliche CD in Abhängigkeit von der Schichtdicke ein wirklicher Effekt bedingt durch unterschiedliche Überstrukturen ist. Daß sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedliche chirale Strukturen ausbilden, ist vereinbar mit den Beobachtungen im Polarisationsmikroskop, wobei diese Beobachtungen nicht als Beweis für diesen Effekt angesehen werden können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Struktur, die man bei den dicken Filmen erkennt, bei den dünnen nur nicht aufgelöst werden kann.

Der unterschiedliche CD bei nahezu gleicher Schichtdicke aber unterschiedlicher Probenserie ist mit diesem Bild nicht zu verstehen. Da nach Tempern des Filmes und erneutem Abschrecken der gleiche CD wieder erhalten wird, kann eine Inhomogenität der Probe auch nicht als Ursache dafür angesehen werden. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die beiden Probenserien mit unterschiedlichen Chargen an PV1 hergestellt wurden. Wie bereits zuvor erwähnt ist der Einbau der chiralen Struktureinheit über die Synthese nicht gut zu steuern. Deshalb ist es denkbar, daß zwei unterschiedliche Chargen von PV1 sich durch den Anteil an chiraler Struktureinheit unterscheiden. Wie aus den Lösungsmittelmessungen an PV2 bekannt ist, verändert sich der CD in Abhängigkeit vom Anteil an chiraalem Strukturelement (Kap. 5.2.3.).

6. Untersuchungen an einer achiralen bananenförmigen Verbindung



B

6.1. Hintergrund der Untersuchungen

Verbindung B zeigt temperaturabhängig eine Abfolge verschiedener bis dahin unbekannter flüssigkristalliner smektischer Phasen, u.a. die sog. B₄-Phase [57]. Die B₄-Phase ist eine Phase, die im Lichtmikroskop blau erscheint und die durch langsames Abkühlen aus der isotropen Phase erhalten werden kann. Nimmt man das Spektrum des an einer solchen Probe gestreuten oder reflektierten Lichtes auf, so findet man eine Bande mit einem Maximum bei einer Wellenzahl um 23256 cm⁻¹ (Abb. 6-13 rechts). Diese Bande wurde zunächst ohne nähere Untersuchungen als Selektivreflexionsbande, verursacht durch eine helikale Struktur in der Phase, interpretiert [12].

Untersuchungen von Heppke et al. zufolge sollte es sich jedoch um eine Streulichtbande handeln, da Bragg-Reflexion als Ursache aufgrund der Unabhängigkeit der Wellenzahl des Maximums der Bande vom Einstrahlwinkel auf die Probe ausscheidet [58]. Weiterhin lassen sich in solchen Systemen Eigenschaften wie Ferroelektrizität und auch optische Aktivität nachweisen, wie seit Beginn der Untersuchungen mit einem Bericht von Niori et al. 1996 [59] mehrfach in der Literatur dargestellt wurde [12, 13, 60]. In der Gruppe von Prof. Heppke konnte bei der Untersuchung der optischen Drehung gezeigt werden, daß man Bereiche findet, die betragsmäßig den gleichen Drehwert besitzen jedoch bei unterschiedlichem Vorzeichen [60]. Dabei kann die Größenordnung der gemessenen Drehung als Hinweis auf eine chirale Phasenstruktur in der Probe dienen. Das Zustandekommen einer solchen chiralen

Phasenstruktur zusammen mit den experimentellen Befunden wird von Heppke et al. dadurch erklärt, daß die an sich achiralen Moleküle durch ihre Formanisotropie in der Lage sind, makroskopisch chirale Domänen auszubilden. Dabei sollte makroskopisch betrachtet diese Probe Domänen entgegengesetzter Chiralität in gleicher Häufigkeit aufweisen.

Ziel der Untersuchung war es, die Existenz dieser chiralen Strukturen durch die Messung des Circular dichroismus zu beweisen. Da eine solche Probe anisotrop ist, muß man jedoch damit rechnen, daß das Ergebnis der Messung der optischen Drehung und des Circular dichroismus durch Artefakte bedingt durch die linearen Effekte verfälscht wird. Ist die chirale Struktur so ausgebildet, daß die Lichtausbreitungsrichtung bei der Messung nicht parallel oder senkrecht zur optischen Achse erfolgt, dann stellt die Messung der optischen Drehung und des Circular dichroismus keine Chiralitätsbeobachtung mehr dar. Aufgrund des kleinen Durchmessers der zu untersuchenden Probenbereiche war es notwendig, das Meßverfahren zur Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes, das die Bestimmung der optischen Drehung sowie der Elliptizität und damit des CD in Abhängigkeit vom Azimut der Probe ermöglicht, so zu modifizieren, daß einzelne Domänen nicht größer als 1 mm im Durchmesser untersucht werden können (s. Kap. 4.3.2.). Alle Messungen wurden an einer Probe von B in der sogenannten B₄-Phase durchgeführt.

6.2. Morphologie der Probe

Die untersuchte Probe wurde durch Abkühlen der Substanz B aus der isotropen Phase bei 175°C mit einer Kühlrate von 0.1 K/min zwischen zwei Suprasil-Quarzplatten, die durch Glaszylinder auf 15 µm Abstand gehalten wurden, in der Arbeitsgruppe von Prof. Heppke in Berlin hergestellt. Abb. 6-1 zeigt ein digitalisiertes Videobild der Probe, das einem Probenausschnitt des Durchmessers 5 mm entspricht. Es sind die Domänen zu sehen, an denen alle folgenden Messungen durchgeführt wurden. Dabei wurde für diese Aufnahme bei eingestrahlttem Licht der Wellenlänge 430 nm die Stellung der Polarisatoren zueinander so gewählt, daß die eine Sorte der Domänen im Bild maximal dunkel erscheint. Die zweite Sorte Domänen erscheint hier in blau.

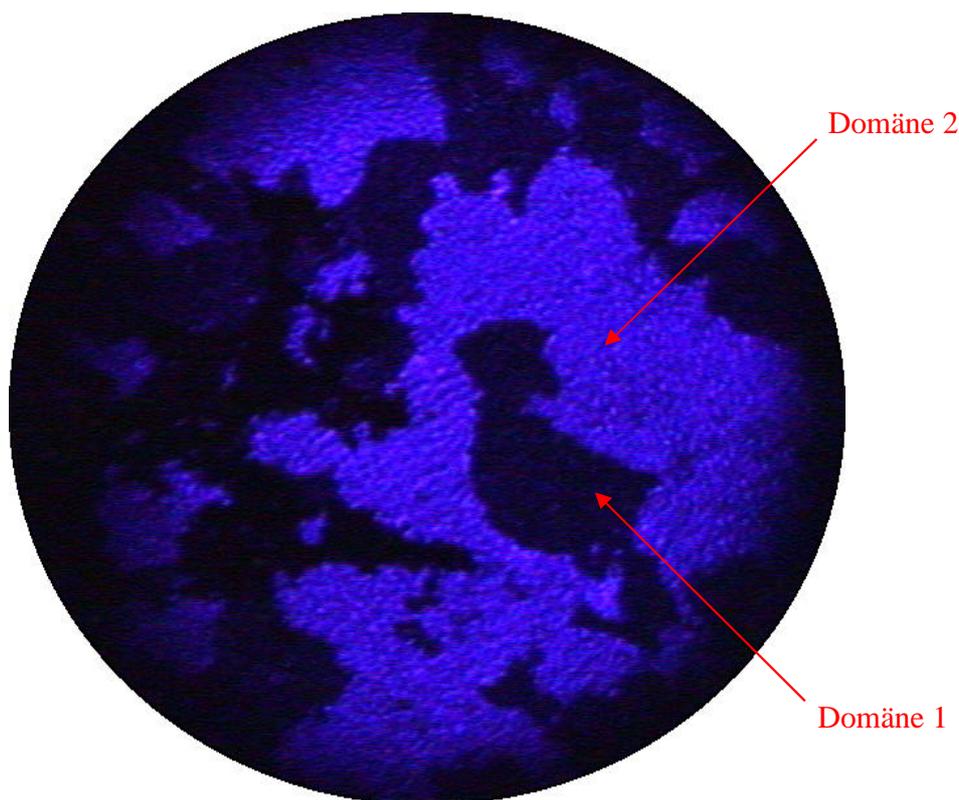


Abb. 6-1. Digitalisiertes Videobild einer Probe von B zwischen zwei Quarzplatten (Schichtdicke $d = 15 \mu\text{m}$) zwischen zwei Polarisatoren, aufgenommen bei eingestrahlem Licht der Wellenlänge 430 nm .

6.3. Drehungs- und Elliptizitätsmessungen an einer Probe von B

Die Drehungs- und Elliptizitätsmessungen wurden nach dem in Kap. 4.3.2. beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei wurde die Intensität in Abhängigkeit vom Analysatorazimut φ zur Bestimmung der optischen Drehung bei einigen Wellenzahlen ($23256, 22222, 20000 \text{ cm}^{-1}$) an zwei Domänen durchgeführt (Domäne 1 und 2). Für die Wellenzahl von 20000 cm^{-1} wurden zwei weitere Domänen zur Messung herangezogen (Domäne 3 und 4), um zu zeigen, daß der Meßeffect in allen Domänen vergleichbar ist. Nachdem durch Messungen bei den Wellenzahlen 23256 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} eine π -Periodizität bestätigt wurde, wurde bei allen weiteren Messungen der Analysator nur noch zwischen $0 \leq \varphi \leq \pi$ gedreht. Die Elliptizität wurde bei den Wellenzahlen $23529, 23256, 22727, 22222, 20833, 20408$ und 20000 cm^{-1} bestimmt. Bei den Wellenzahlen 23256 cm^{-1} und 22222 cm^{-1} wurden die Messungen zusätzlich bei verschiedenen Azimutstellungen der Probe ($0^\circ, 22.5^\circ, 60^\circ$ und 105° bzw. $0^\circ, 22.5^\circ$ und 105°) durchgeführt, um zu zeigen, daß der Meßeffect nicht durch lineare

Doppelbrechung bzw. Lineardichroismus verursacht wird. Messungen bei einer Wellenzahl größer als 23529 cm^{-1} konnten nicht durchgeführt werden, da die Intensitätsunterschiede bei Drehung des Analysators zu gering waren. Dies ist nicht auf die Absorption der Probe zurückzuführen sondern liegt einfach daran, daß die Empfindlichkeit der Videokamera bei diesen für die Messung benötigten Wellenzahlen im Bereich des sichtbaren Lichtes zu klein ist. Als Maß für die Lichtintensität dient der sog. Helligkeitswert, der sich aus den Rot-, Grün- und Blauwerten der Kamera errechnen läßt. Ohne Probe bedeutet eine Analysatorstellung von -90° , daß die beiden Polarisatoren gekreuzt sind. Die erhaltenen Meßkurven für die Lichtintensität in Abhängigkeit vom Azimut des Analysators sollten theoretisch eine \cos^2 -Funktion darstellen, weshalb sie mit der Funktion $y = a + b [\cos (c-x)]^2$ angepaßt wurden. Die Verschiebung a der Meßkurve in y -Richtung (Intensität) liegt in fast allen Fällen nahe bei Null und ist mit einem Fehler von 10-100% behaftet, spielt aber für die Ermittlung der Werte der Drehung und Elliptizität keine Rolle. Der Fehler für die Amplitude b liegt zwischen 1 und 5%, die Fehler für die Verschiebung der Meßkurve in x -Richtung c , die ein Maß für die Drehung und die Elliptizität darstellt, sind explizit in den Tab. 6-1 bis 6-3 angegeben.

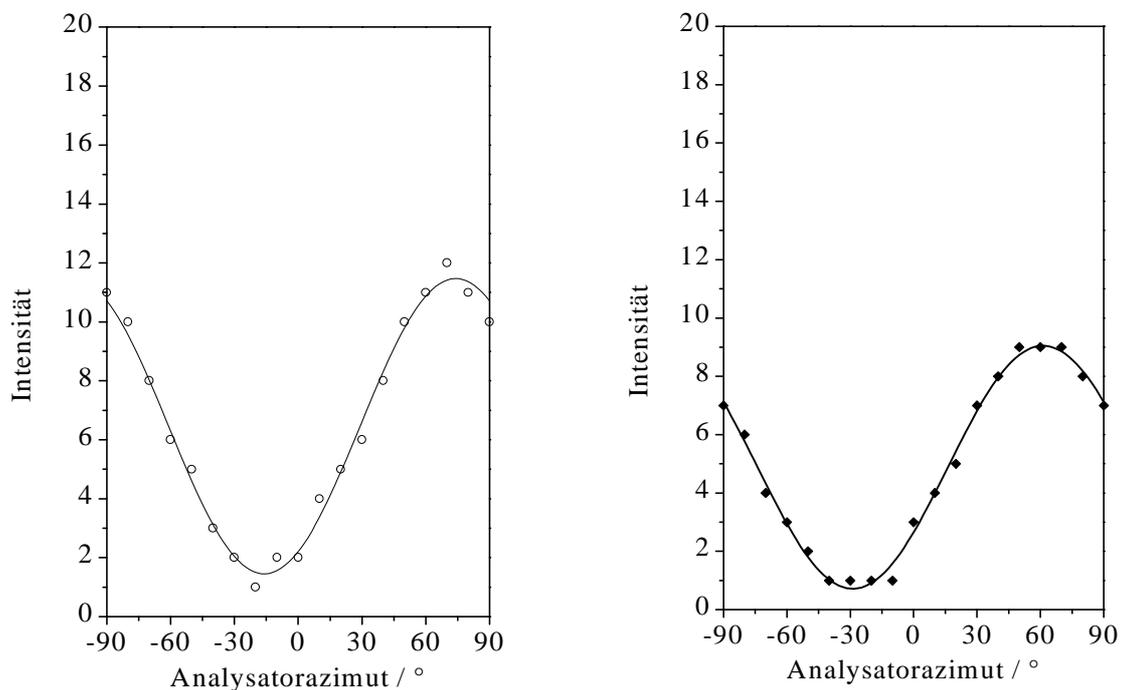


Abb. 6-2. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (O) (links) und Elliptizität (◆) (rechts) bei einer Wellenzahl von 23529 cm^{-1} und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion .

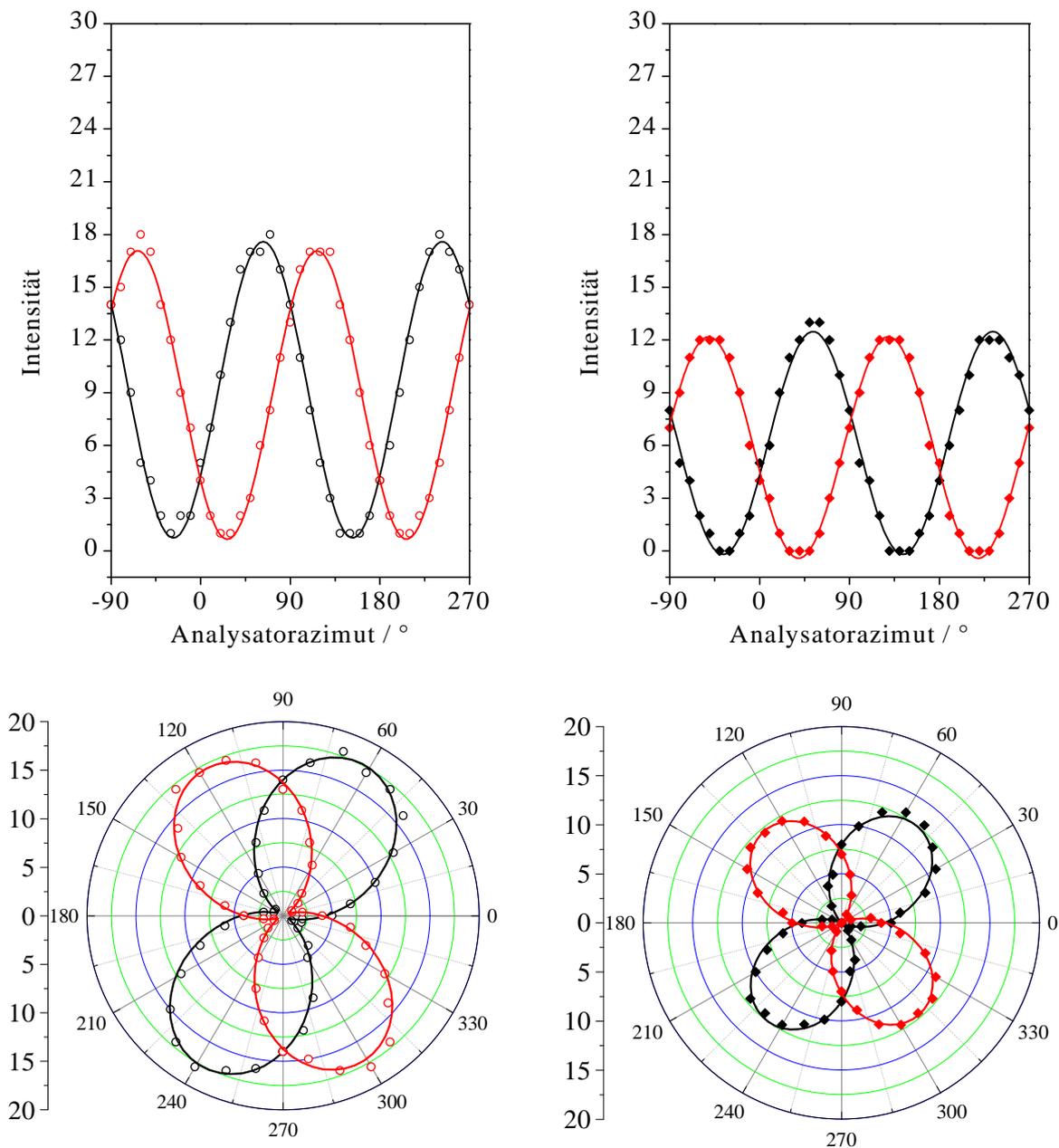


Abb. 6-3. Über eine Fläche in Domäne 1 und Domäne 2 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (Domäne 1 (\circ) und Domäne 2 (\odot), links oben) und Elliptizität (Domäne 1 (\blacklozenge) und Domäne 2 (\blacklozenge), rechts oben) bei einer Wellenzahl von 23256 cm^{-1} und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—), (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion; unten analoge Darstellung in Polarkoordinaten.

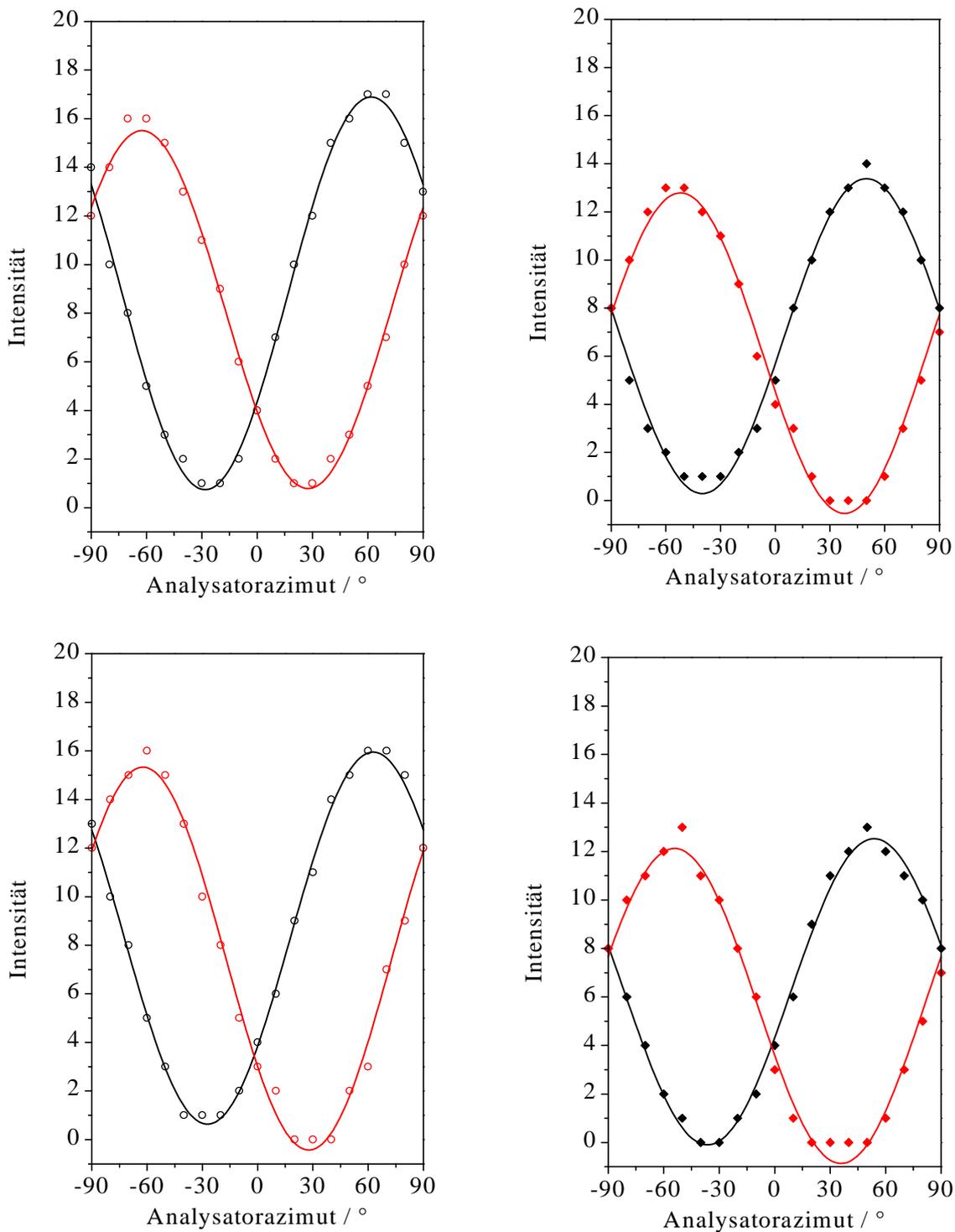


Abb. 6-4. Über eine Fläche in Domäne 1 und Domäne 2 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (Domäne 1 (\circ) und Domäne 2 (\odot), links) und Elliptizität (Domäne 1 (\blacklozenge) und Domäne 2 (\blacklozenge), rechts) bei einer Wellenzahl von 23256 cm^{-1} und einem Probenazimut von 22.5° (oben) und 105° (unten) bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—), (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

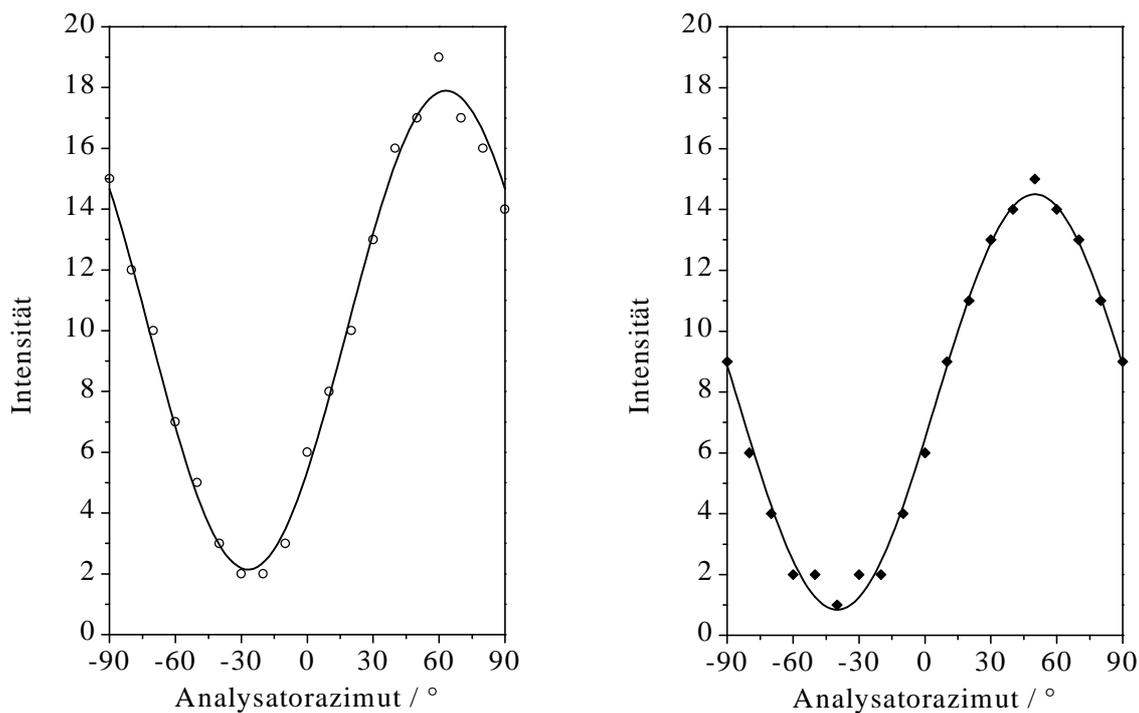


Abb. 6-5. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (○, links) und Elliptizität (◆, rechts) bei einer Wellenzahl von $23256\ \text{cm}^{-1}$ und einem Probenazimut von 60° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

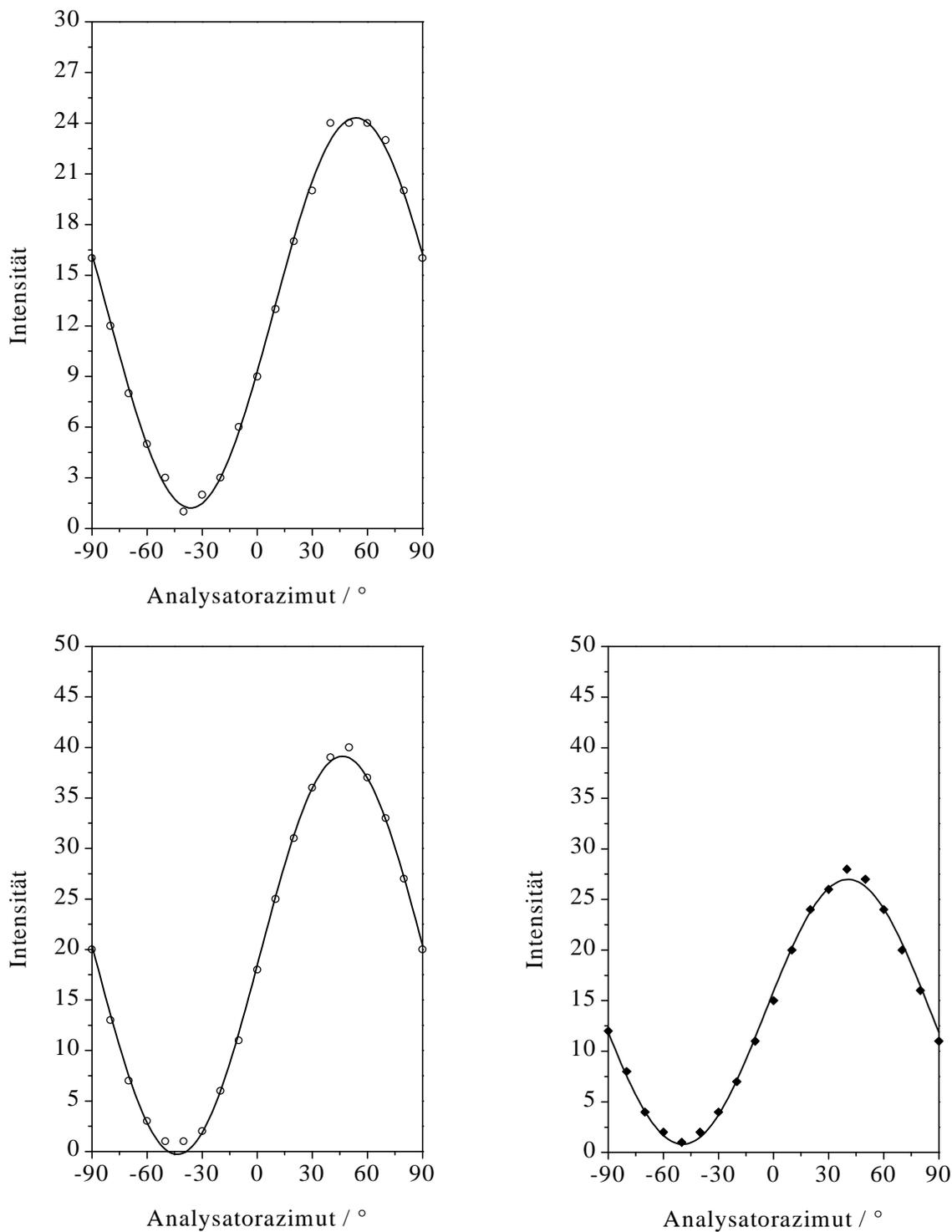


Abb. 6-6. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke 15 μm in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (\circ , links) und Elliptizität (\blacklozenge , rechts) bei einer Wellenzahl von 22989 cm^{-1} (oben) und 22727 cm^{-1} (unten) und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

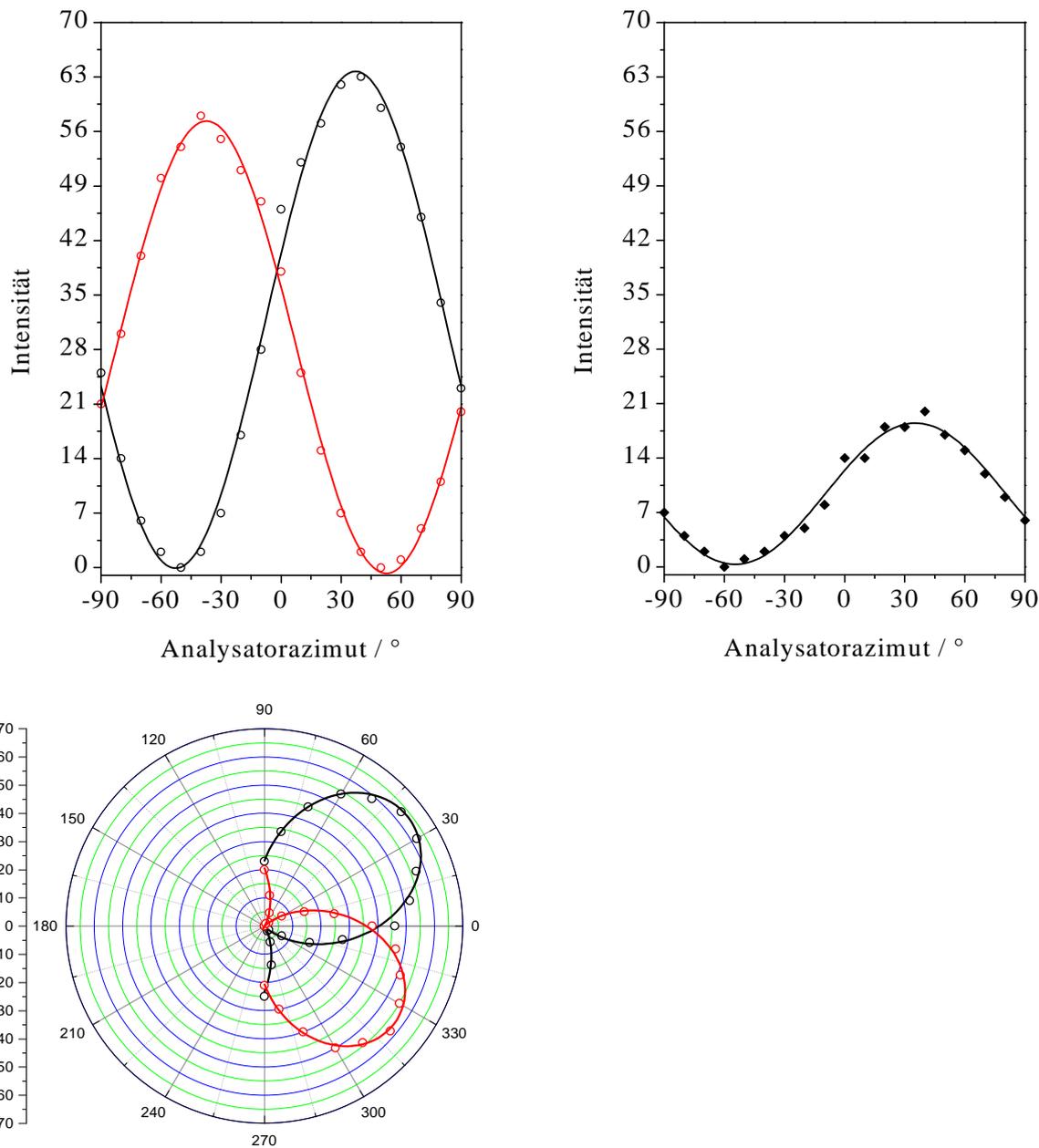


Abb. 6-7. Über eine Fläche in Domäne 1 und Domäne 2 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (Domäne 1 (○) und Domäne 2 (○), links oben) und Elliptizität (Domäne 1 (◆), rechts oben) bei einer Wellenzahl von $22222\ \text{cm}^{-1}$ und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—), (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion; unten analoge Darstellung in Polarkoordinaten.

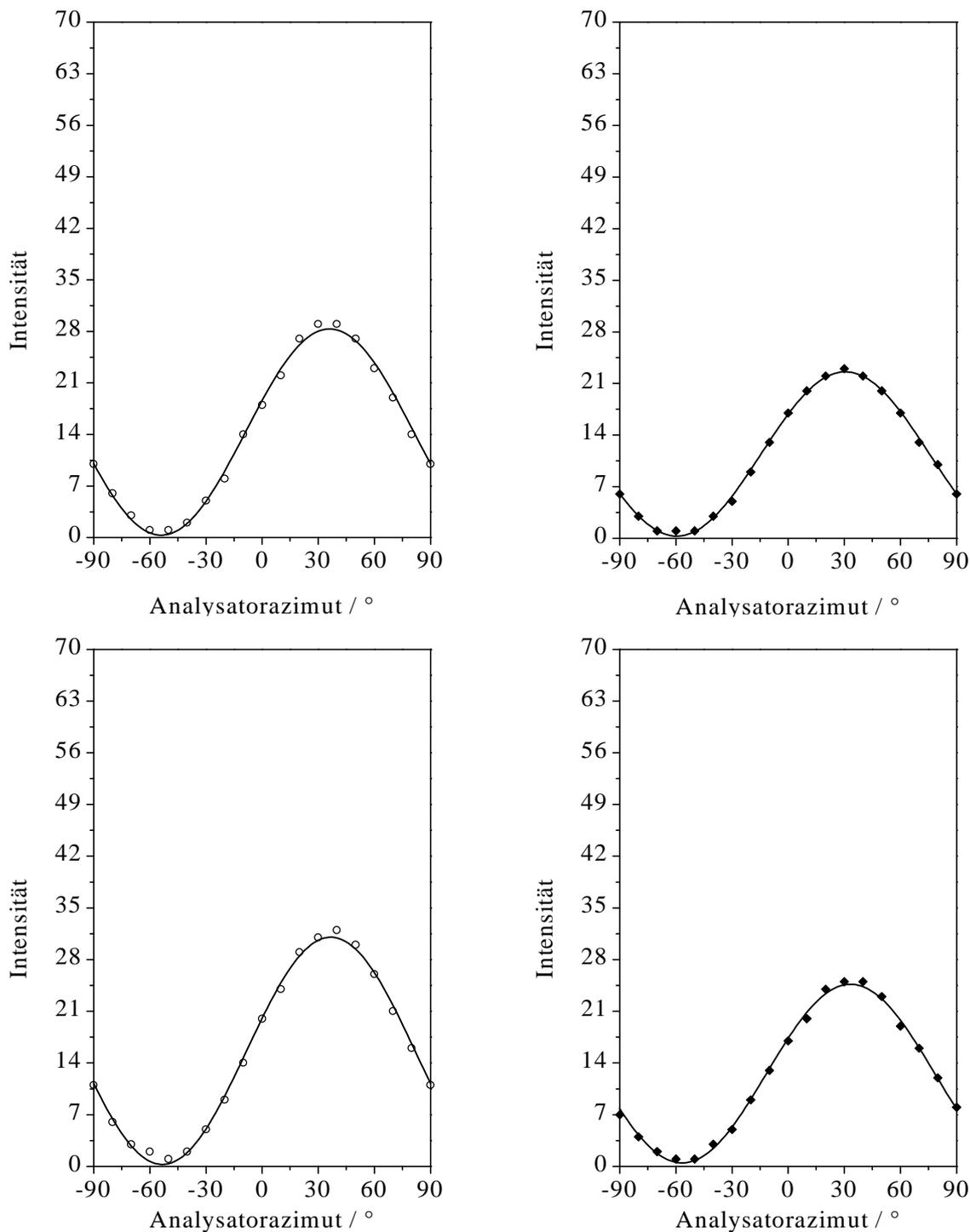


Abb. 6-8. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke 15 μm in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (○, links) und Elliptizität (◆, rechts) bei einer Wellenzahl von 22222 cm^{-1} und einem Probenazimut von 22.5° (oben) und 105° (unten) bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

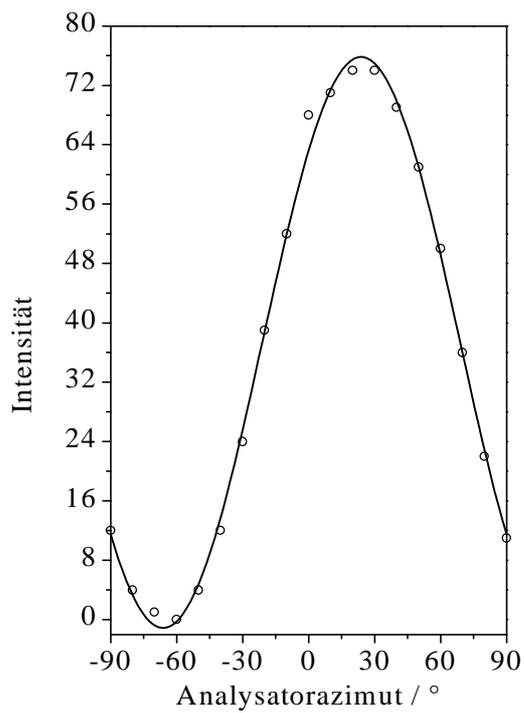
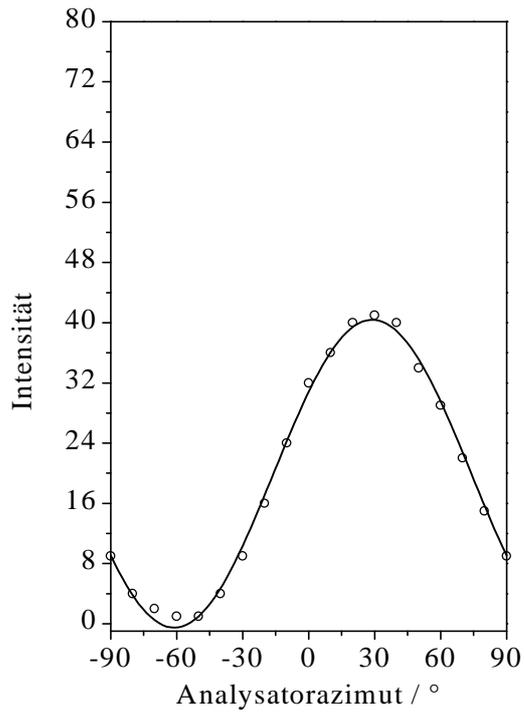


Abb. 6-9. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke 15 μm in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (\circ) bei einer Wellenzahl von 21739 cm^{-1} (oben) und 21277 cm^{-1} (unten) und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

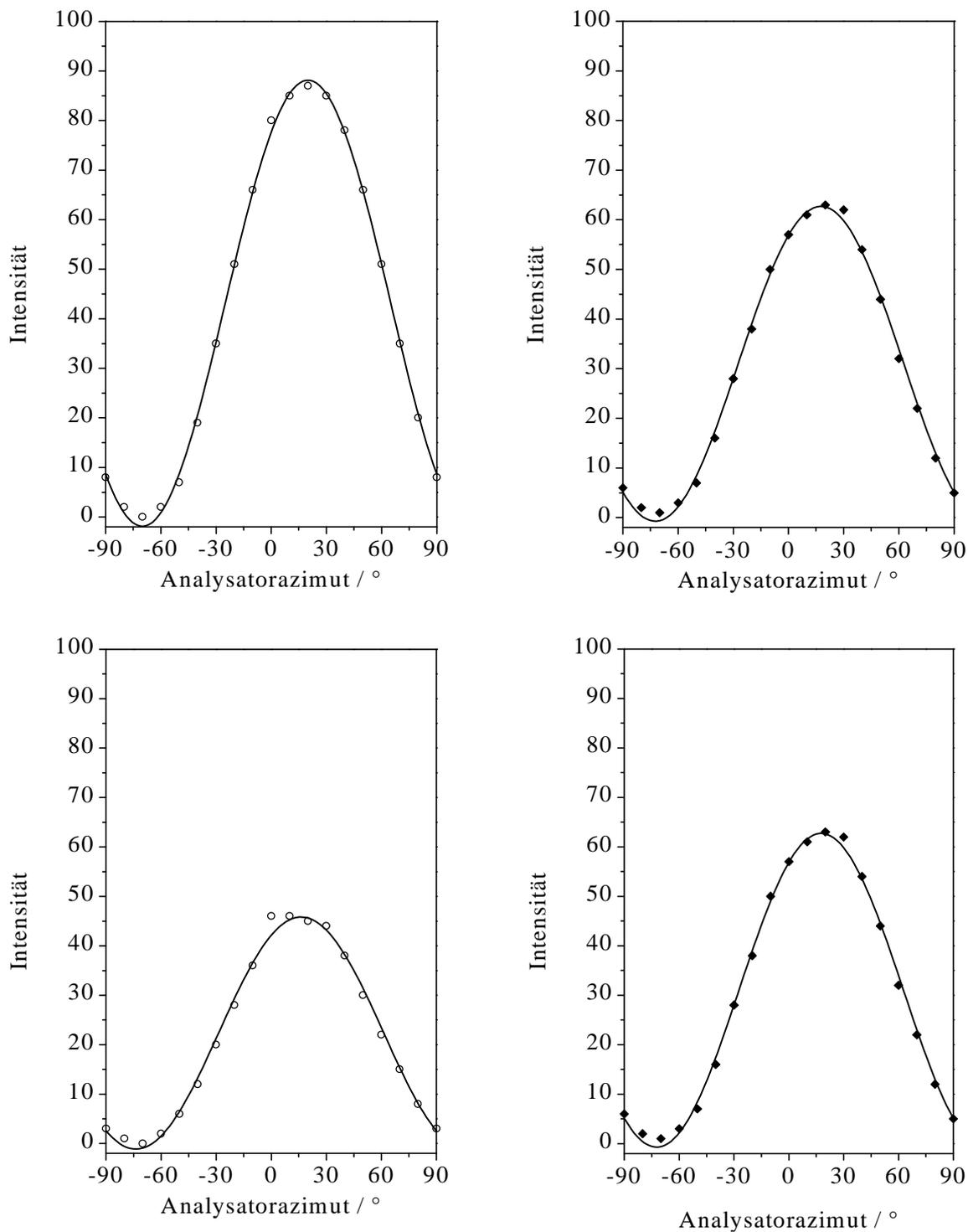


Abb. 6-10. Über eine Fläche in Domäne 1 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke 15 μm in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene (○, links) und Elliptizität (◆, rechts) bei einer Wellenzahl von 20833 cm^{-1} (oben) und 20408 cm^{-1} (unten) und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion.

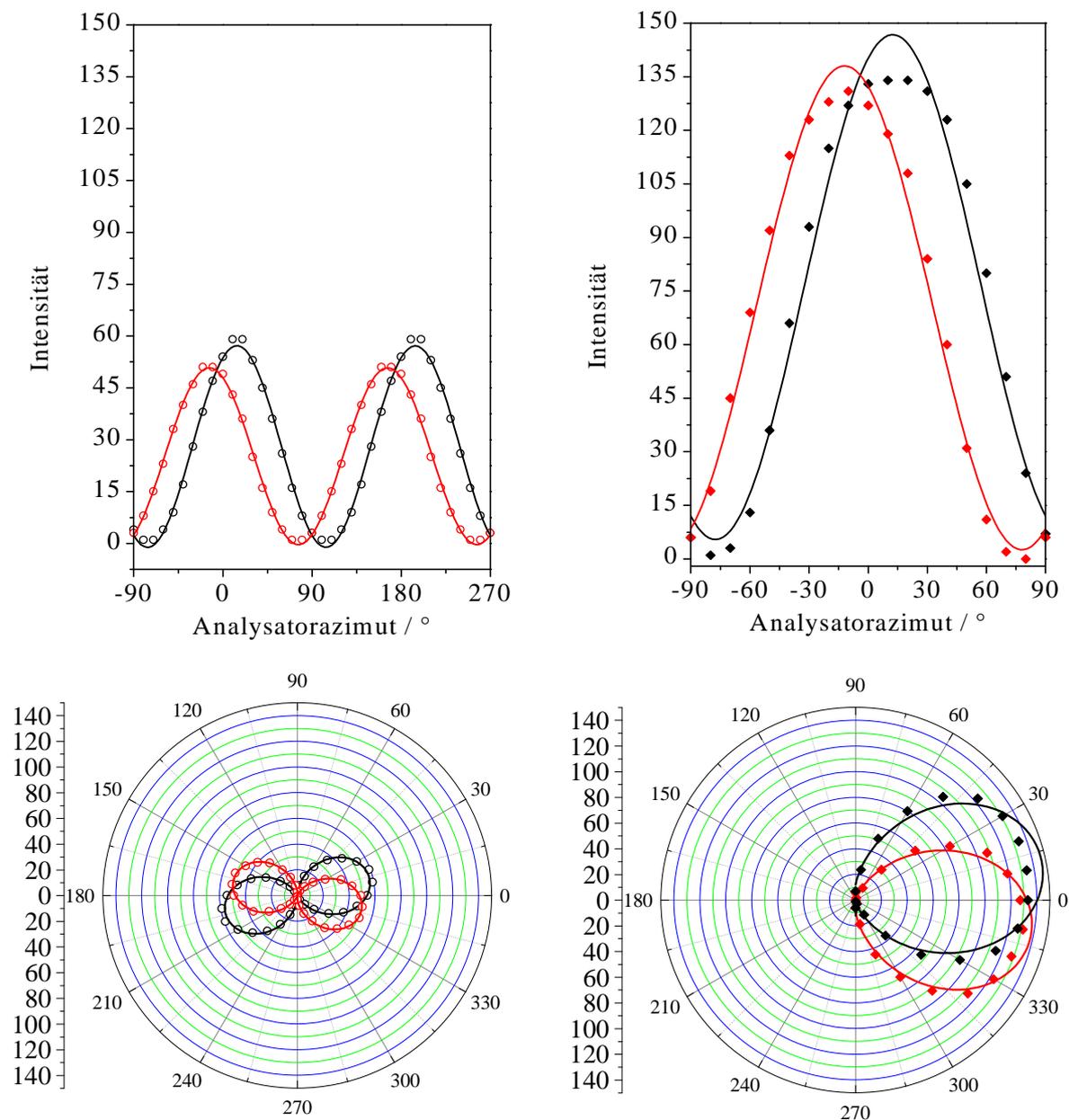


Abb. 6-11. Über eine Fläche in Domäne 1 und Domäne 2 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisations Ebene (Domäne 1 (\circ) und Domäne 2 (\circ), links oben) und Elliptizität (Domäne 1 (\blacklozenge) und Domäne 2 (\blacklozenge), rechts oben) bei einer Wellenzahl von $20000\ \text{cm}^{-1}$ und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—), (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion; unten analoge Darstellung in Polarkoordinaten.

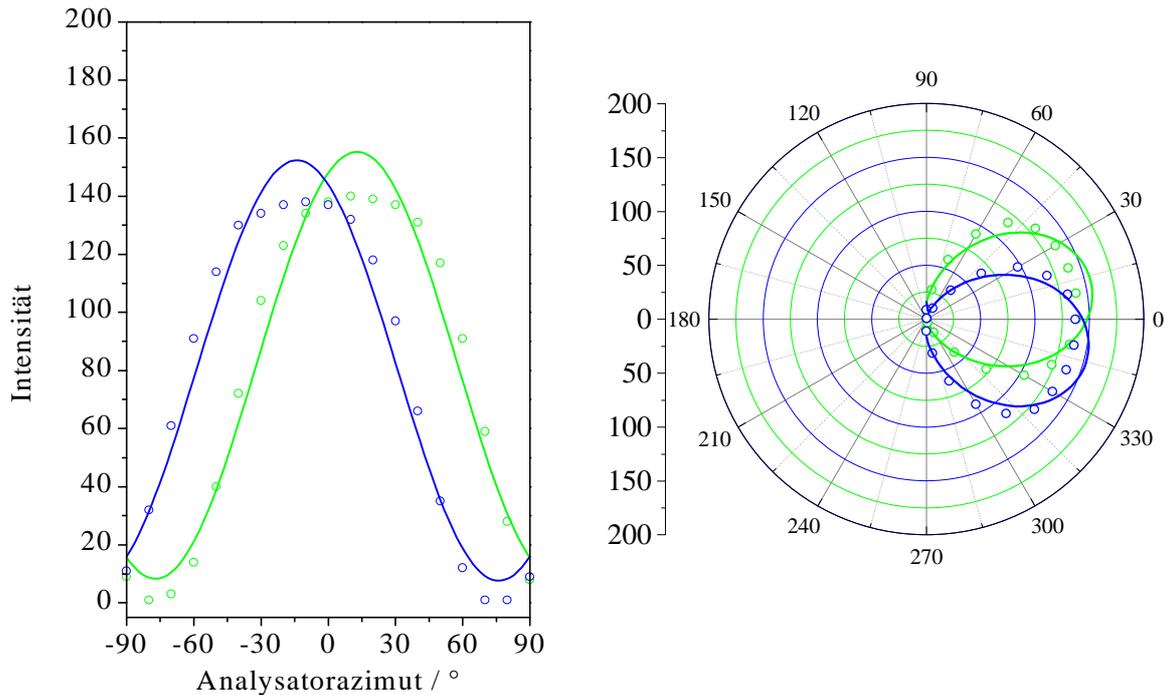


Abb. 6-12. Über eine Fläche in Domäne 3 und Domäne 4 gemittelte Lichtintensität (Helligkeitswert) an der Probe von B der Dicke $15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur Bestimmung der Drehung der Polarisations Ebene (Domäne 3 (○) und Domäne 4 (○), links) bei einer Wellenzahl von 20000 cm^{-1} und einem Probenazimut von 0° bei willkürlich festgelegtem Bezugspunkt; (—), (—) Anpassung über \cos^2 -Funktion; rechts analoge Darstellung in Polarkoordinaten.

Die in den Abb. 6-3, 6-7, 6-11 und 6-12 zusätzlich gewählte Polarkoordinatendarstellung dient zur Veranschaulichung der Tatsache, daß in den beiden unterschiedlichen Domänen Werte für die Drehung und die Elliptizität umgekehrten Vorzeichens erzielt werden, abzulesen aus dem Winkel der Längsachse der achtförmigen schwarzen bzw. roten Kurve für die Intensität in Abhängigkeit vom Analysatorazimut zur 0° -Richtung. Vor allem in Abb. 6-3, in der für Domäne 1 und 2 sowohl für die Drehung als auch die Elliptizität die achtförmige Meßkurve der Intensität in Abhängigkeit vom Analysatorazimut für eine vollständige Drehung des Analysators um 2π gezeigt ist, läßt sich erkennen, daß die "Achtform" für die Elliptizität mehr ausgeprägt ist als für die Drehung. Dies ist dadurch bedingt, daß vor Kompensation der Elliptizität bei einem Analysatorazimut senkrecht zur großen Halbachse der Ellipse (Verhältnis von großer zu kleiner Halbachse in diesem Fall 6:1) mehr Licht die Kamera erreicht als nach der Kompensation, wo im Idealfall kein Licht mehr passieren kann.

Die zu erwartenden Unterschiede in der Ausprägung der "Acht" zwischen der Messung der Drehung und der Elliptizität sind jedoch nicht groß, da die Empfindlichkeit der Kamera nahe der Minimumintensität gering ist. Von allen hier dargestellten Meßwerten ist ein Grund-Helligkeitswert, der bedingt durch die Lichtverhältnisse bei der Messung bereits in der Größenordnung von 30 liegt.

6.4. Diskussion der Ergebnisse

An einer Probe von B der Dicke 15 μm zwischen zwei Quarzträgern wurde in zwei Domänen die optische Drehung und die Elliptizität, teilweise in Abhängigkeit vom Probenazimut, bei verschiedenen Wellenzahlen gemessen. Messungen oberhalb einer Wellenzahl von 23530 cm^{-1} waren nicht möglich, da die Empfindlichkeit der Kamera ab diesen Wellenzahlen zu gering war. Die Ergebnisse bei einem Probenazimut von 0° , dessen Bezugspunkt willkürlich festgelegt wurde, sind in Tab. 6-1 zusammengestellt. Tab. 6-1 enthält für jeden Meßwert den absoluten Fehler aus der Anpassung.

Tab. 6-1. Drehung der Polarisationssebene α und Elliptizität ϑ für die beiden Domänen 1 und 2 bei einem Probenazimut von 0° .

| $\bar{\nu}$ [10^3 cm^{-1}] | $\alpha_{\text{Dom.1}}$ [$^\circ$] | $\alpha_{\text{Dom.2}}$ [$^\circ$] | $\vartheta_{\text{Dom.1}}$ [$^\circ$] | $\vartheta_{\text{Dom.2}}$ [$^\circ$] |
|---|---|---|--|--|
| 20.00 | 14.2 (± 0.3) | -13.7 (± 0.2) | 1.7 (± 1.4) | -1.7 (± 0.9) |
| 20.41 | 16.3 (± 0.6) | - | -1.4 (± 1.0) | - |
| 20.83 | 20 (± 0.2) | - | 2.3 (± 0.6) | - |
| 21.28 | 23.9 (± 0.4) | - | - | - |
| 21.74 | 29 (± 0.4) | - | - | - |
| 22.22 | 37.3 (± 0.5) | -37.3 (± 0.3) | 0.9 (± 1.4) | - |
| 22.73 | 46.4 (± 0.3) | - | 5.8 (± 0.7) | - |
| 22.99 | 53.7 (± 0.3) | - | - | - |
| 23.26 | 62.7 (± 0.4) | -63.1 (± 0.4) | 9.1 (± 0.8) | -12.2 (± 0.7) |
| 23.52 | 74.1 (± 0.8) | - | 12.9 (± 1.4) | - |

Nimmt man bei der Wellenzahl von 20000 cm^{-1} die Drehungswerte von zwei weiteren Domänen hinzu (Domäne 3 $+12.8^\circ \pm 1.4$; Domäne 4 $-13.9^\circ \pm 1.3$) so sieht man, daß die Drehwerte im Rahmen des Fehlers für alle vier Domänen im Betrag übereinstimmen, daß es jedoch paarweise Domänen mit unterschiedlichen Vorzeichen des Drehungswertes gibt (Abb. 6-13). Bezieht man die Drehwerte auf eine Schichtdickeneinheit, so nimmt der Drehwert (bezogen auf Domäne 1) von 20000 cm^{-1} bis 23529 cm^{-1} von $0.95\text{ }^\circ/\mu\text{m}$ auf $4.94\text{ }^\circ/\mu\text{m}$ zu. In der Gruppe von Prof. Heppke in Berlin wurden an derselben Probe Drehwerte gemessen, die doppelt so groß sind wie die von uns gemessenen Drehwerte. Eine Erklärung für diesen Befund gibt es bis jetzt nicht.

Im Bereich der Streulichtbande zwischen 22727 und 23530 cm^{-1} findet man eine außerhalb des Fehlers von Null verschiedene Elliptizität. Die Meßwerte (Tab. 6-1) sind für Domäne 1 und 2 ebenfalls in Abb. 6-13 dargestellt zusammen mit einer aus einer vorliegenden Grafik reproduzierten Streulichtbande, die in ihrer Wellenzahlabhängigkeit und der relativen Intensität mit der in Berlin gemessenen übereinstimmt [58], die absolute Intensität ist willkürlich. Dabei fällt auf, daß die Elliptizität eine geringere Halbwertsbreite als die Streulichtbande besitzt.

Betrachtet man die Meßkurven für Drehung und Elliptizität in Domäne 1 in Abb. 6-13, so besitzen beide qualitativ die zu einem positiven Cotton-Effekt gehörende Wellenzahlabhängigkeit, die Bedingung, daß das Maximum der Dispersionskurve bei der Halbwertsbreite der Absorptionskurve liegt, ist jedoch nicht erfüllt. Schätzt man bei 23256 cm^{-1} aus Gl. (3-70) und (3-74) einen Wert für $\Delta E/d$ ab, so erhält man $\Delta E/d \approx 0.2\text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man dies mit dem an einer ähnlichen chiralen Verbindung, die statt der beiden $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ -Gruppen die zwei chiralen $\text{O}(\text{CHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$ Gruppen enthielten, gemessenen Wert für $\Delta E/d$ in Lösung, so liegt dieser im Maximum der CD-Bande (\approx bei 27000 cm^{-1}) bei etwa $1 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Der gefundene CD in der Schicht der Probe B ist also um den Faktor 2000 größer als in Lösung. Dies spricht dafür, daß es sich im Film nicht mehr um einen molekularen Effekt handeln kann, sondern um den Effekt einer chiralen Struktur in der Probe. Im folgenden muß nun die Frage beantwortet werden, ob die gemessene Drehung und Elliptizität nicht möglicherweise durch lineare Doppelbrechung oder Lineardichroismus vorgetäuscht werden. Dazu wurden bei zwei ausgesuchten Wellenlängen Drehung und Elliptizität bei unterschiedlichen Azimutstellungen der Probe gemessen (Tab. 6-2 und 6-3). Setzt man voraus, daß Drehung und Elliptizität in Abhängigkeit vom Probenazimut gemäß Gl. (3-69) und (3-70) verhalten, so fiel die Wahl deshalb auf die Azimutstellungen 0° , 22.5° , 60° und

105°, weil so ein Vorzeichenwechsel im Meßwert auf jeden Fall festgestellt werden kann. Im ungünstigsten Fall kann es sein, daß man zwischen 0° und 90° keinen Vorzeichenwechsel findet, wenn diese Meßwerte sehr nahe dem Nulldurchgang der Meßkurve liegen.

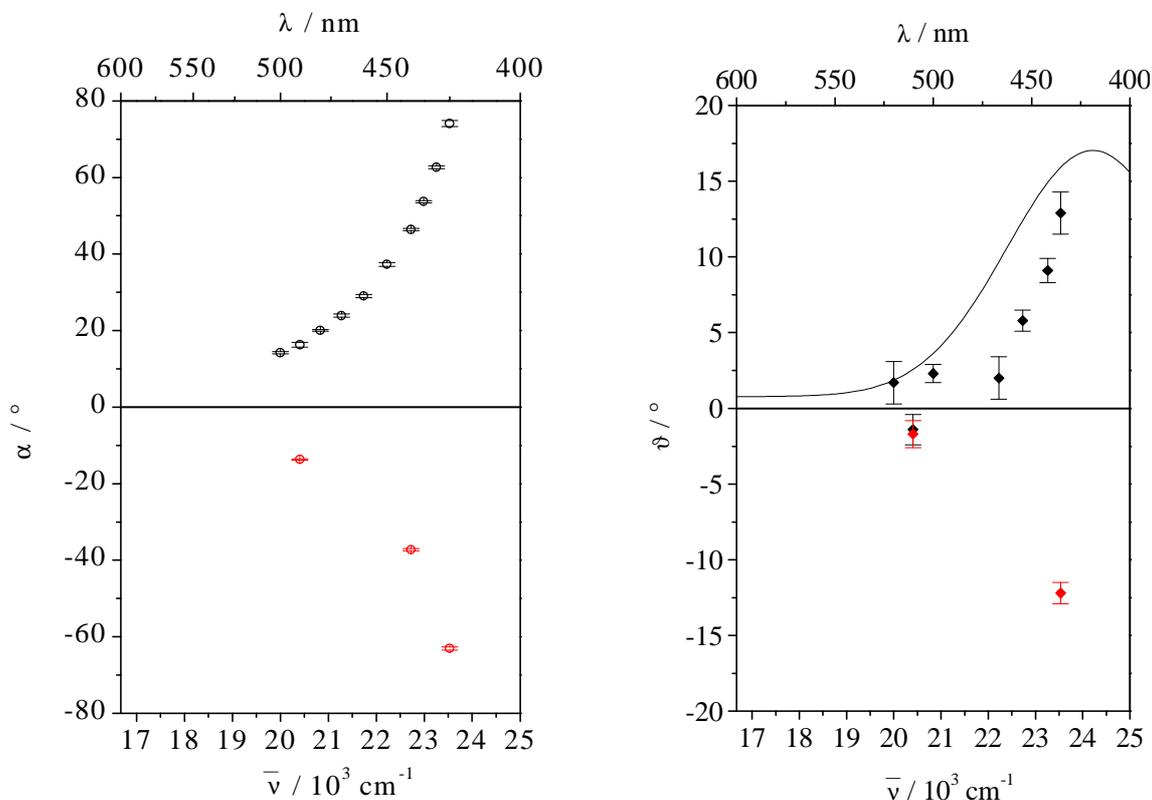


Abb. 6-13. Wellenzahlabhängigkeit der Drehung der Polarisations Ebene α in Domäne 1 (○) und Domäne 2 (○) sowie der Elliptizität ϑ in Domäne 1 (◆) und Domäne 2 (◆) für die Probe von B der Dicke 15 μm bei einem Probenazimut von 0°; (—) schematische Darstellung der Streulichtbande.

Tab. 6-2. Abhängigkeit der Optischen Drehung α und Elliptizität ϑ vom Probenazimut bei einer Wellenzahl von 23260 cm^{-1} .

| Probenazimut [°] | α Dom.1 [°] | α Dom.2 [°] | ϑ Dom.1 [°] | ϑ Dom.2 [°] |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 62.7 (± 0.4) | -63.1 (± 0.4) | 9.1 (± 0.8) | -12.2 (± 0.7) |
| 22.5 | 61.8 (± 0.5) | -62.3 (± 0.5) | 11.8 (± 1.1) | -10.3 (± 1.1) |
| 60 | 63.1 (± 0.6) | - | 13 (± 1.1) | - |
| 105 | 62.7 (± 0.4) | -62.2 (± 0.6) | 9 (± 0.9) | -8.1 (± 1.3) |

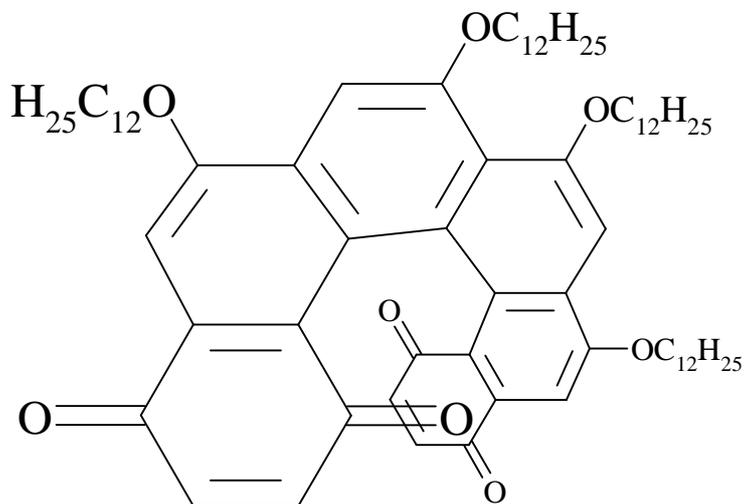
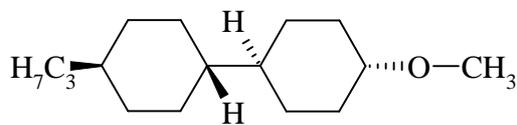
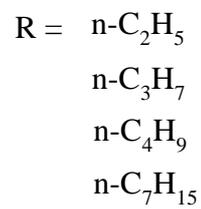
Tab. 6-3. Abhängigkeit der Optischen Drehung α und Elliptizität ϑ vom Probenazimut bei einer Wellenzahl von 22222 cm^{-1} .

| Probenazimut [°] | $\alpha_{\text{Dom.1}}$ [°] | $\alpha_{\text{Dom.2}}$ [°] | $\vartheta_{\text{Dom.1}}$ [°] | $\vartheta_{\text{Dom.2}}$ [°] |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 37.3 (± 0.5) | -37.3 (± 0.3) | 2.0 (± 1.4) | - |
| 22.5 | 36.1 (± 0.4) | - | 5.6 (± 0.7) | - |
| 60 | - | - | - | - |
| 105 | 36.7 (± 0.4) | - | 3.3 (± 0.8) | - |

Wie die Tab. 6-2 und 6-3 belegen, ist bei beiden untersuchten Wellenzahlen die optische Drehung im Rahmen des Meßfehlers unabhängig vom Azimut der Probe. Die Meßwerte für die Elliptizität schwanken dagegen in Abhängigkeit vom Probenazimut in einer Größenordnung außerhalb des Meßfehlers, was durch lineare Doppelbrechung in der Probe verursacht werden kann, eine Umkehr im Vorzeichen des Meßwertes findet, ebenfalls außerhalb des Meßfehlers, für ein und dieselbe Domäne jedoch nicht statt (Tab. 6-2 und 6-3). Damit ist außerhalb des Meßfehlers gezeigt, daß die erhaltenen Meßinformationen der Drehung und der Elliptizität nicht durch die linearen Effekte bestimmt werden, sondern Informationen über eine chirale Struktur in der Probe sind.

Die Vermutung, daß die Probe Domänen mit enantiomeren chiralen Strukturen besitzt, konnte also bestätigt werden. Aussagen über die Phasenstruktur als solches sind mit den hier erzielten Ergebnissen aber nicht möglich.

7. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an einem Hexahelicenbischinon

**H****CCH-301****ZLI-1695**

7.1. Hintergrund der Untersuchungen

Das Grundgerüst des Hexahelicenbischinons H bildet Hexahelicen, in dem sechs Benzolringe durch ortho-Annelierung miteinander verknüpft sind. Aus sterischen Gründen ist Hexahelicen nicht planar, da die Benzolringe sich um eine gemeinsame Helixachse winden. Damit handelt es sich um ein inhärent dissymmetrisches Molekül. Hexahelicen ist der erste Vertreter der homologen Reihe der [n]-Helicene, bei dem gerade eine vollständige Windung der Benzolringe um die Helixachse abgeschlossen ist. Die spektroskopischen Eigenschaften des Hexahelicens und die Polarisation der Übergänge sind literaturbekannt [61, 62]. Bei den vier energetisch tieflegendsten Übergängen handelt es sich nach Platt [63] um einen 1L_b -Übergang bei 24300 cm^{-1} , der überwiegend in x-Richtung polarisiert ist, einen 1L_a -Übergang bei 28800 cm^{-1} , der in z-Richtung polarisiert ist, einen 1B_b -Übergang bei 30800 cm^{-1} , der in der x,y-Ebene polarisiert ist und einen 1B_a -Übergang bei 38200 cm^{-1} , der in z-Richtung polarisiert ist (Abb. 7-1) [62]. Die z-Richtung liegt dabei parallel zur C_2 -Achse des Moleküls.

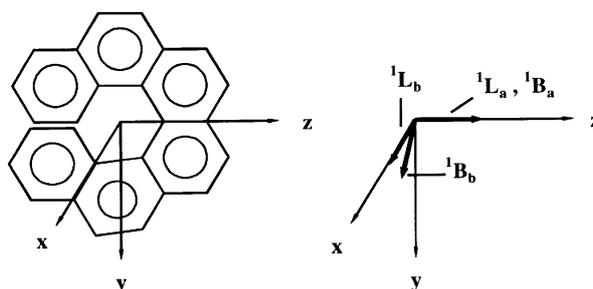


Abb. 7-1. Polarisation der energetisch tieflegendsten Übergänge in Hexahelicen.

Messungen der optischen Drehung sowie UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Katz an Lösungen von Hexahelicenbischinon H in n-Dodecan durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß man bei Konzentrationserhöhung eine deutliche Intensivierung des CD-Signals und eine Vergrößerung des $[\alpha]_D$ - Wertes um mehr als den Faktor zehn findet. Ab einer Konzentration von über $1.5 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ wird verstärkte Lichtstreuung beobachtet für Licht einer Wellenlänge nahe dem Absorptionsmaximum der Verbindung [10]. Von den achiralen planaren Analoga, sog. diskotischen Molekülen, weiß man, daß sich diese in Lösung spontan zu columnaren Aggregaten ordnen. Ein vergleichbarer Prozeß könnte dann in der Lösung des chiralen Hexahelicenbischinons H in n-Dodecan zur Ausbildung einer neuartigen columnaren helikalen Struktur führen, die für die beobachteten

Meßeffekte verantwortlich sein kann. Einen Hinweis darauf, daß eine solche Aggregation wirklich stattfindet, erhält man, wenn man eine isotrope Schmelze von H abkühlt. Im Polarisationsmikroskop kann man bei diesem Prozeß die Ausbildung von Fasern mit etwa 3 µm Durchmesser beobachten [10]. Aus Röntgenbeugungsexperimenten wird in Analogie zu diskotischen Phasen auf eine hexagonale Anordnung von Columnen von Molekülen in diesen Fasern geschlossen [64]. Ebenfalls ist von den planaren Anolga bekannt, daß diese Langmuir-Blodgett (LB) Filme ausbilden, in denen die Columnen so angeordnet sind, daß die scheibenförmigen Moleküle mit ihrer "Kante" auf der Trägeroberfläche stehen. Die in der Gruppe von Prof. Katz aufgeworfene Frage war nun, ob das Hexahelicenbischinon H ein analoges Verhalten zeigen würde, und ob die Ausbildung dieser Columnen in LB-Filmen CD-spektroskopisch bewiesen werden kann. Geht man von einer Parallelordnung der Columnen in den Fasern aus, so muß ein solcher Film anisotrop und linear dichroitisch sein, wenn es nicht zu einer vollkommen isotropen Verteilung von Domänen mit Fasern aller Orientierungen kommt. Das Vorhandensein eines Lineardichroismus kann zu einer fehlerhaften Messung des CD mit einem kommerziellen Dichrographen führen. Unsere Aufgabe war es zunächst, eine mögliche Anisotropie im Film über polarisierte UV-Spektroskopie nachzuweisen, und dann mit der Bestimmung des CD aus der Messung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes zu zeigen, ob mit einem Dichrographen durchgeführte CD-Messungen einen echten CD liefern.

7.2. Langmuir-Blodgett Filme

In der Arbeitsgruppe von Prof. Verbiest wurden zwei Langmuir-Blodgett Filme von H der Dicke von einer und von zehn Schichten auf einem rechteckigen Quarzträger hergestellt. Dazu wurde eine 10^{-4} molare Lösung von H in Chloroform bei 20 °C auf einer Wasseroberfläche aufgebracht. Der sich bildende Film wurde durch waagrechtes Abheben von der Wasseroberfläche auf das Substrat übertragen.

7.2.1. UV- und CD-spektroskopische Ergebnisse

Für den LB-Film der Dicke einer Schicht war die Messung eines UV-Spektrums aufgrund der schwachen Absorption nicht möglich.

Zur Durchführung der UV-Messungen an dem Film der Dicke 10 Schichten wurde der Film so im UV-Spektrometer justiert, daß seine geometrische Längsachse parallel zum Azimut des eingestrahnten Lichtes war (0° -Stellung). Die beschichtete Oberfläche des Substrats war dabei dem einfallenden Lichtstrahl zugewandt. Danach wurden UV-Spektren unter Drehung des Polarisators in 5° -Schritten aufgenommen.

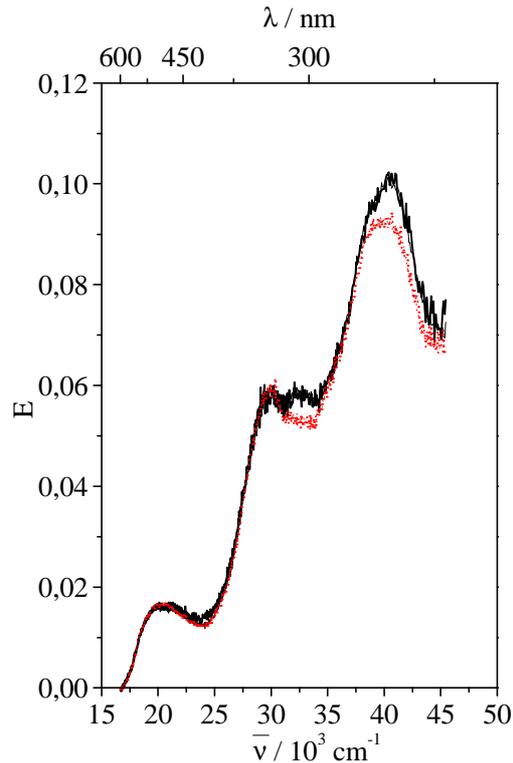


Abb. 7-2. UV-Spektren eines LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten, gemessen mit polarisiertem Licht: (—) mit einem Azimut von 60° bzw. 240° des eingestrahltten Lichtes bezogen auf die Längsachse des Probenträgers, (---) mit einem Azimut von 150° bzw. 330° des eingestrahltten Lichtes bezogen auf die Längsachse des Probenträgers.

Tab. 7-1. Extinktion im Maximum der Absorptionsbande E_{\max} und Lage des Absorptionsmaximums $\bar{\nu}_{\max}$ für einen LB-Film des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten gemessen mit polarisiertem Licht.

| Azimut ¹⁾ [°] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | E_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] |
|-----------------------------|------------|---|------------|---|
| 60 | 0.059 | 32626 | 0.101 | 40568 |
| 240 | 0.058 | 32626 | 0.101 | 40568 |
| 150 | 0.053 | 32680 | 0.092 | 40000 |
| 330 | 0.053 | 32680 | 0.091 | 40000 |

¹⁾ Azimut des eingestrahltten Lichtes bezogen auf die Längsachse der Probe.

Die UV-Spektren weisen ein Absorptionsmaximum bei etwa 40000 cm^{-1} und 20500 cm^{-1} auf, sowie eine Schulter bei etwa 32680 cm^{-1} . Da die Bande bei 20500 cm^{-1} keine Veränderung der Extinktion mit dem Azimut des eingestrahlt Lichtes zeigt, konzentrieren sich die folgenden Betrachtungen auf die Stellen 32680 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} im UV-Spektrum. Die Abhängigkeit der Extinktion für diese beiden Wellenzahlen vom Azimut des eingestrahlt Lichtes zeigt Abb. 7-3. Wie theoretisch für einen echten Lineardichroismus zu erwarten findet man eine \cos^2 -Abhängigkeit (Fehler in der Amplitude 5%) der Intensität der Absorption vom Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes und der Vorzugsrichtung in der Probe.

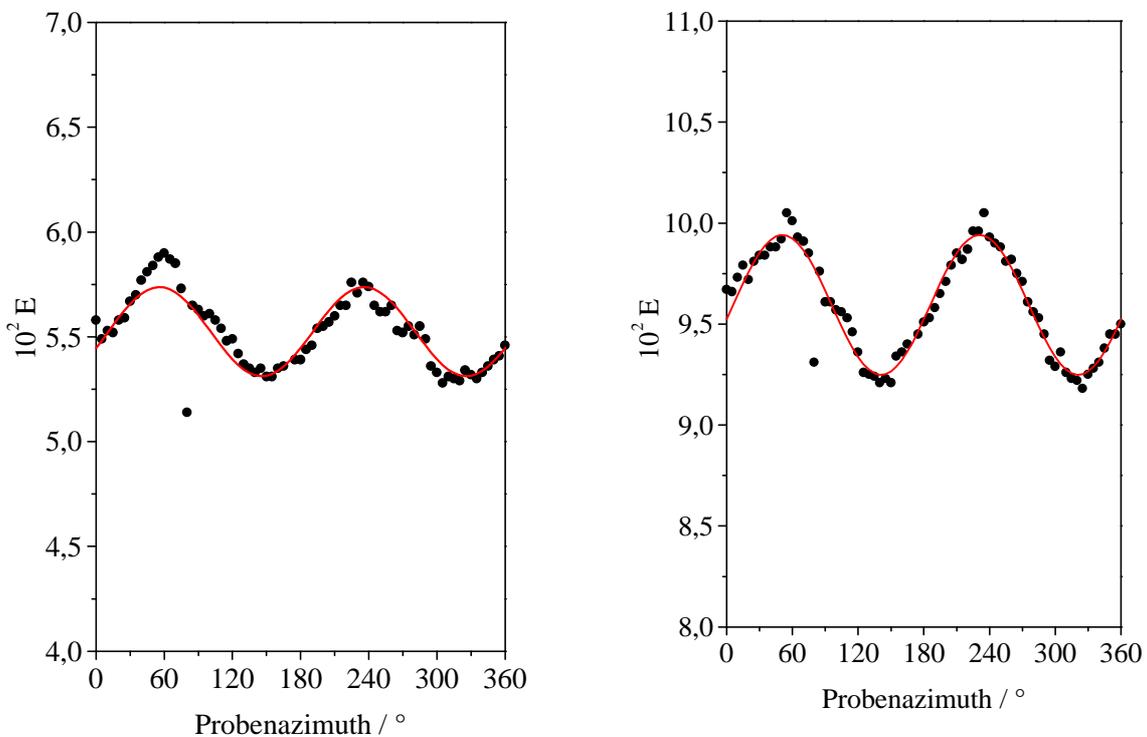


Abb. 7-3. Extinktion (●) eines LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichtes bezüglich der Längsachse des Substrates, (—) Anpassung der Extinktionswerte mit einer \cos^2 -Funktion: bei 32680 cm^{-1} (links) und bei 40000 cm^{-1} (rechts).

Aus dem gemessenen Lineardichroismus errechnet sich der Anisotropiegrad R , der bei 32680 cm^{-1} $R = 0.033$ und bei 40000 cm^{-1} $R = 0.027$ beträgt. Die Wellenzahlabhängigkeit des Anisotropiegrades ist in Abb. 7-4 für den Bereich zwischen 27500 und 46000 cm^{-1} dargestellt.

Aufgrund der großen Schwankungen von R bei kleineren Wellenzahlen wurden diese Werte nicht berücksichtigt.

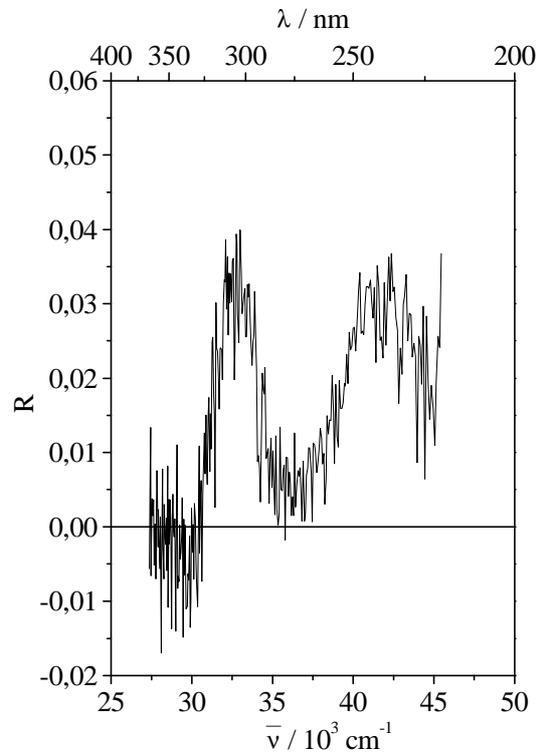


Abb. 7-4. Anisotropiegrad R für einen LB-Film von H bestehend aus 10 Schichten in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

Aus der Anpassung der Meßkurven in Abb. 7-3 mit einer \cos^2 -Funktion ergibt sich eine Vorzugsrichtung in der Probe von $56^\circ \pm 2^\circ$ (32680 cm^{-1}) bzw. $51^\circ \pm 1^\circ$ (40000 cm^{-1}) zur Längsachse des Substrats.

Die CD-Spektren für die LB-Filme bestehend aus einer und aus zehn Schichten wurden bei sechs verschiedenen Winkelstellungen 0° , 30° , 60° , 90° , 120° und 150° aufgenommen, um den Einfluß linearer Störeffekte herauszumitteln. Als Referenzachse diente die Längsachse des Substrats. Die Abbildungen 7-5 und 7-6 zeigen jeweils den Mittelwert aus diesen sechs Winkelstellungen, sowie die einzelnen Winkelstellungen. Man erkennt, daß die Winkelstellungen insbesondere beim Film bestehend aus einer Schicht sehr stark voneinander abweichen, teilweise mit Vorzeichenumkehr. Deshalb wurden zusätzlich jeweils die beiden um 90° zueinander versetzten Winkelstellungen addiert und dargestellt. Wenn die CD-Messung ein zuverlässiges Ergebnis liefert, muß diese Addition in allen Fällen zu einem vergleichbaren Spektrum führen, das im Vergleich zum Mittelwert die doppelte Amplitude

aufweist. Für den Film der Dicke zehn Schichten ist dies trotz Streuung der einzelnen Winkelstellungen sehr gut erfüllt, beim Film der Dicke einer Schicht sind auch in diesem Fall die Abweichungen erheblich, die Struktur der Additionsspektren jedoch identisch. Das Verhältnis des gefundenen CD-Effekte verhält sich nicht wie die Schichtdicken 1:10 sondern etwa 1:6. Eine Erklärung dieses Befundes ist bis jetzt nicht möglich.

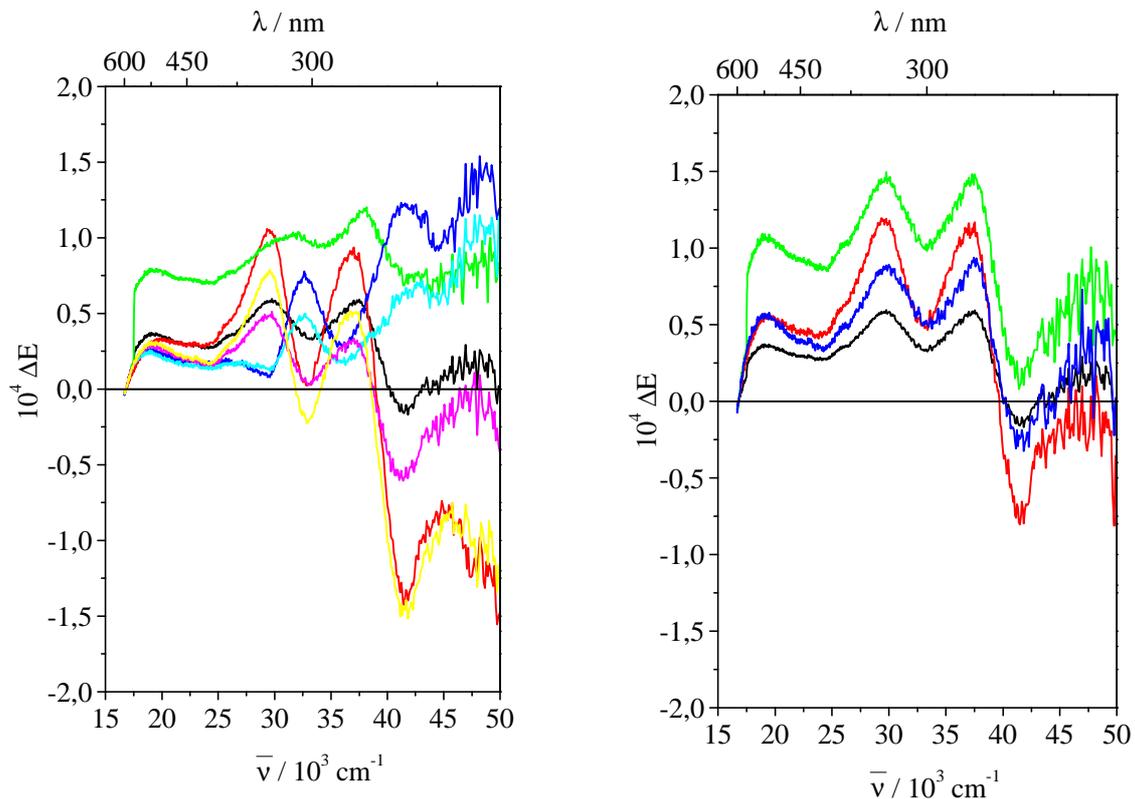


Abb. 7-5. Über 6 Winkelstellungen gemittelt CD-Spektrum (—) des LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke einer Schicht, Winkelstellungen (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° (links); über 6 Winkelstellungen gemittelt CD-Spektrum (—) des LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke einer Schicht und Spektren aus der Addition der Winkel (—) $0^\circ+90^\circ$, (—) $30^\circ+120^\circ$, (—) $60^\circ+150^\circ$ (rechts).

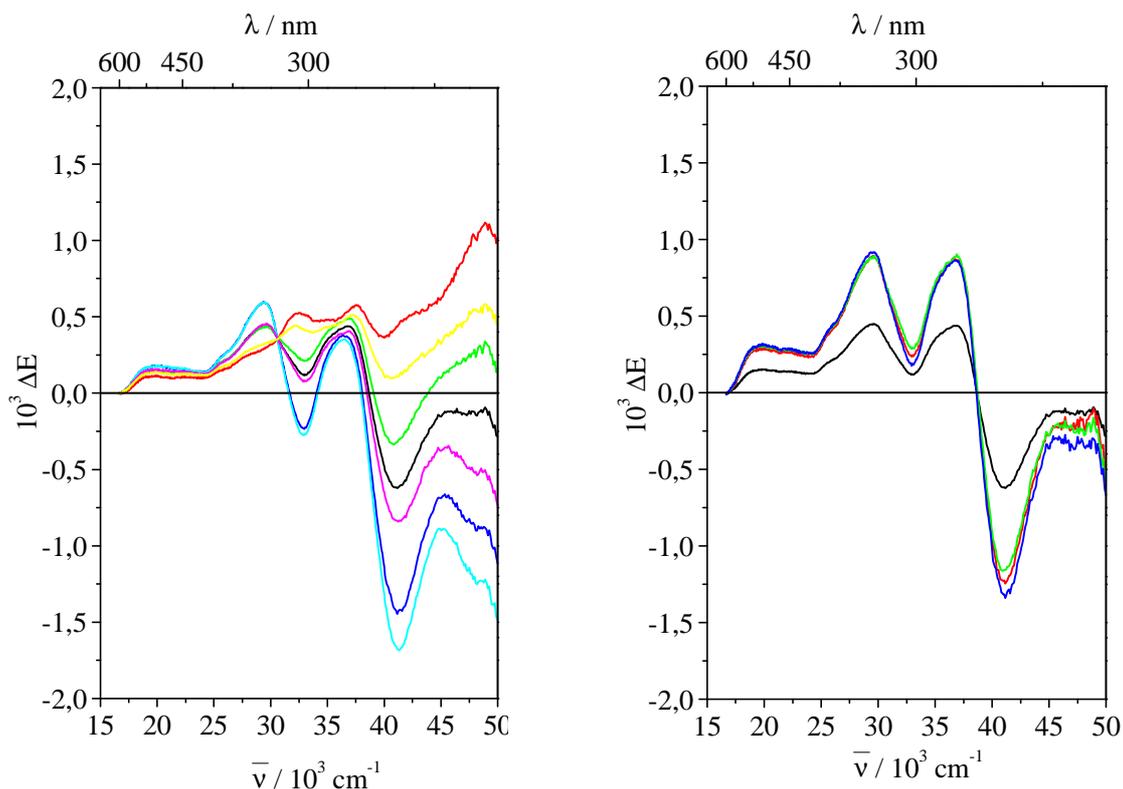


Abb. 7-6. Über 6 Winkelstellungen gemittelt CD-Spektrum (—) des LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke von zehn Schichten, Winkelstellungen (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° (links); über 6 Winkelstellungen gemittelt CD-Spektrum (—) des LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke von zehn Schichten und Spektren aus der Addition der Winkel (—) $0^\circ+90^\circ$, (—) $30^\circ+120^\circ$, (—) $60^\circ+150^\circ$ (rechts).

Tab. 7-2. ΔE gemittelt über die sechs Winkelstellungen bei ausgezeichneten Wellenzahlen $\bar{\nu}$ im CD-Spektrum eines LB-Films des Hexahelicenbischinons H bestehend aus einer bzw. zehn Schichten.

| | 1 Schicht | 10 Schichten |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $10^4 \Delta E$ | $10^4 \Delta E$ |
| 29674 | 0.584 | 4.493 |
| 33167 | 0.334 | 1.219 |
| 36630 | 0.559 | 4.360 |
| 41152 | -0.147 | -6.225 |

7.2.2. *Ergebnisse aus Drehungs- und Elliptizitätsmessungen*

Zur Bestimmung der optischen Drehung und der Elliptizität wird die Probe um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung in 7.5° Schritten gedreht. Referenzachse ist die Längsachse des Substrats. Die Messungen wurden bei vier charakteristischen aus dem CD-Spektrum bestimmten Wellenlängen durchgeführt. In linearer Näherung ist der Mittelwert der Meßkurve der Elliptizität verknüpft mit dem Circular dichroismus, die Amplitude mit der linearen Doppelbrechung. Der Mittelwert der Meßkurve der optischen Drehung ist verknüpft mit der circularen Doppelbrechung, die Differenz $\Delta\alpha = \alpha(0^\circ) - \alpha(45^\circ)$ (bezüglich der Vorzugsachse) mit dem Lineardichroismus. Dies erlaubt, aus Abb. 7-7 (oben links) ebenfalls den Lineardichroismus zu bestimmen und mit dem Resultat aus der UV-Spektroskopie zu vergleichen. Im Rahmen der Fehler stimmen diese Werte mit 0.0073 (Drehung) bzw. 0.0075 (UV) überein.

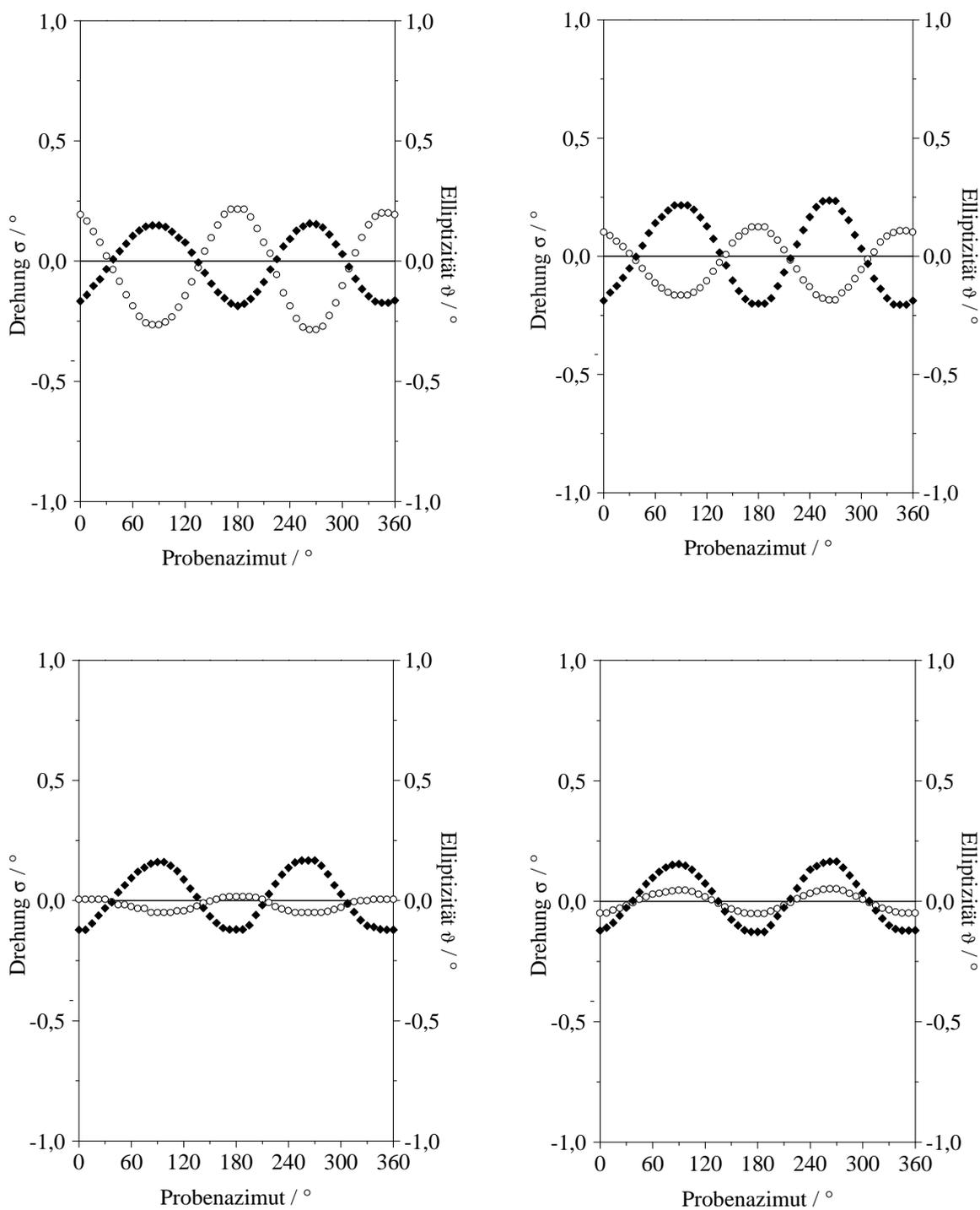


Abb. 7-7. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) an einem LB-Film des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten bei einer Wellenzahl von 40161 cm^{-1} (oben links), 38760 cm^{-1} (oben rechts), 36630 cm^{-1} (unten links) und 29674 cm^{-1} (unten rechts).

7.2.3. Diskussion der Ergebnisse

An einem LB-Film des Hexahelicenbischinons H bestehend aus zehn Schichten wurden polarisierte UV-Spektren sowie CD-Spektren gemessen und die optische Drehung und die Elliptizität in Abhängigkeit vom Probenazimut bei vier verschiedenen Wellenzahlen untersucht. Für einen LB-Film von H bestehend aus einer Schicht wird vergleichend das CD-Spektrum diskutiert.

Betrachtet man die UV-Spektren in Abhängigkeit vom Azimut des eingestrahnten linear polarisierten Lichtes für den Film bestehend aus zehn Schichten, so findet man einen kleinen aber außerhalb des Meßfehlers liegenden Lineardichroismus für die Absorptionsbande bei 40000 cm^{-1} und in der Schulter der Bande bei 32680 cm^{-1} . Dieser Lineardichroismus wurde durch die Messung der optischen Drehung bestätigt. Betrachtet man sich für diese beiden Wellenzahlen die Extinktion in Abhängigkeit vom Azimut des eingestrahnten Lichtes, so findet man eine \cos^2 -Abhängigkeit. Die dieser Abhängigkeit zugrundeliegende π -Periodizität ist ein Beweis dafür, daß es sich um eine uniaxiale Probe handelt. Für die Übergänge bei 32680 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} ergibt sich in beiden Fällen ein positiver Anisotropiegrad und nach den Ergebnissen der \cos^2 -Anpassung der Meßkurven in Abb. 7-3 eine Polarisationsrichtung, die einen Winkel von 56° bzw. 51° mit der Längsachse des Probenträgers einschließt. Im unsubstituierten Hexahelicen ist der kurzwellige 1B_a -Übergang (38200 cm^{-1}) parallel zur C_2 -Achse (z-Achse) des Moleküls polarisiert, der 1B_b -Übergang (30500 cm^{-1}) dagegen in der x,y-Ebene [61]. Beim Übergang auf die helikalen Columnen muß man davon ausgehen, daß nicht jedes Einzelmolekül genau eine Windung in der Helix erzeugt. Dies bedeutet für den 1B_a -Übergang, im vorliegenden Fall bei 40000 cm^{-1} , unter Annahme gleicher Polarisationsrichtung wie im Einzelmolekül, daß das Übergangsmoment sich von Molekül zu Molekül in der Columne dreht und daraus eine Polarisationsrichtung senkrecht zur Helixachse resultiert. Zusätzlich zur Drehung der Übergangsmomente innerhalb einer Columne muß man davon ausgehen, daß benachbarte Columnen um einen Winkel um die Helixachse gegeneinander verdreht sind. Für den 1B_b -Übergang, im vorliegenden Fall bei 32680 cm^{-1} , bedeutet dies aufgrund der Drehung der Übergangsmomente, daß sowohl Polarisationsanteile parallel zur Helixachse als auch senkrecht dazu vorhanden sind. Dabei sind die Polarisationsanteile senkrecht zur Helixachse aber parallel zu denen des 1B_a -Übergangs, jedoch phasenverschoben. Somit ist eine gleiche Polarisation beider Banden möglich. Die gefundene Vorzugsrichtung in der Probe wäre damit also mit einer Richtung senkrecht zur Helixachse korreliert. Aufgrund des Präparationsprozesses, d.h. das horizontale

Abheben des Probenträgers von der Wasseroberfläche, ist damit zu rechnen, daß durch die Strömung des Wassers nur eine sehr schwache Vorzugsorientierung und damit Abweichung von einer isotropen Verteilung der Columnen in der Probe erzeugt werden kann. Deshalb ist der gefundene Anisotropiegrad auch sehr niedrig.

Da es sich um eine anisotrope Probe handelt ist es möglich, daß die CD-Messung mit einem kommerziellen Dichrographen durch Artefakte beeinflusst wird.

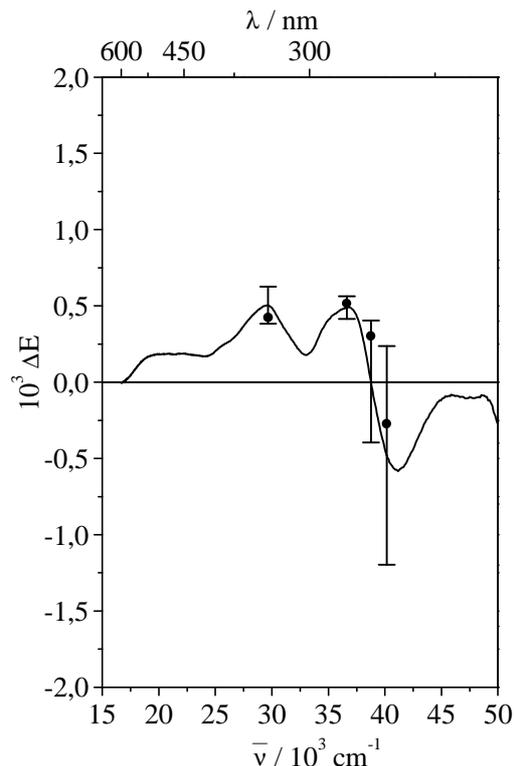


Abb. 7-8. Vergleich der ΔE Werte erhalten aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes (●) und aus der Messung mit einem Dichrographen (—) für einen LB-Film des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten.

Der Vergleich des CD erhalten aus der Messung mit dem Dichrographen und aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes (Abb. 7-8) ergibt jedoch innerhalb des experimentellen Fehlers (Fehlerbalken) ein übereinstimmendes Ergebnis, so daß der gemessene CD in seiner Größenordnung als gesichertes Ergebnis angesehen werden kann. Bei den beiden niedrigen Wellenzahlen ergibt sich eine Abweichung von maximal 20% bezogen auf den Meßwert des Dichrographen. Die größeren Abweichungen bei höheren Wellenzahlen ist bedingt durch die starke Winkelabhängigkeit der CD-Spektren in diesem Bereich.

Tab. 7-3. ΔE bei ausgezeichneten Wellenzahlen im Vergleich der beiden Methoden für einen LB-Film von H bestehend aus zehn Schichten.

| $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $10^4 \Delta E_{\text{Dichrograph}}$ | $10^4 \Delta E_{\text{Elliptizität}}$ |
|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 29670 | 4.493 | 4.24 |
| 36630 | 4.360 | 5.15 |
| 38760 | -0.420 | 3.03 |
| 40160 | -5.200 | -2.73 |

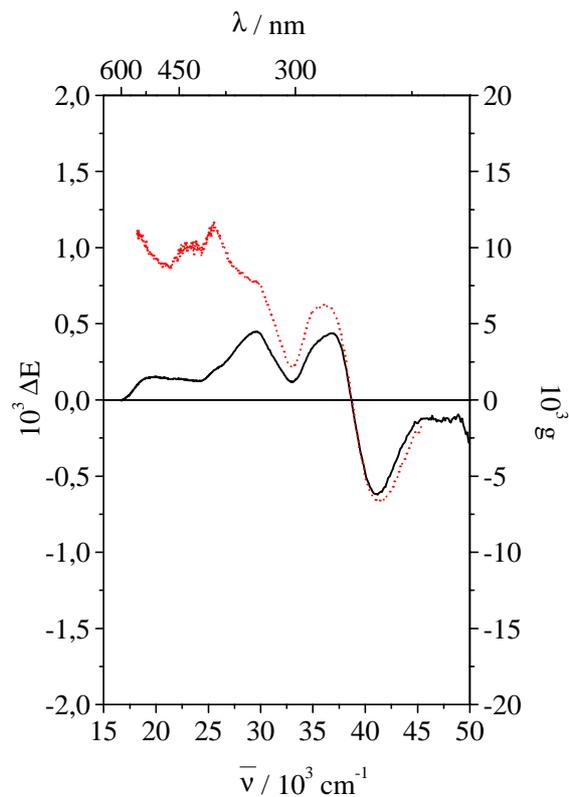


Abb. 7-9. Über 6 Winkelstellungen gemittelt CD-Spektrum (—) eines LB-Films des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten und (.....) Dissymmetriefaktor g .

Der Dissymmetriefaktor folgt der Form des CD-Spektrums und liegt mit $g \approx 7\text{-}8 \cdot 10^{-3}$ in der Größenordnung für ein inhärent dissymmetrisches System. Das CD-Spektrum könnte also verursacht sein durch eine Exziton-Wechselwirkung zwischen Übergangsmomenten orientierter Helizes in der Ebene der Probe. Eine eindeutige Entscheidung ist jedoch ohne weitere Untersuchungen nicht möglich. Der gefundene anisotrope CD und der LD bestätigen

auf jeden Fall die Auffassung, daß die Filme aus Columnen aufgebaut sind, die sich als helikale Assoziate aus den Hexahelicenen darstellen lassen. Die Ergebnisse sind in einer gemeinsamen Publikation mit der Arbeitsgruppe Katz veröffentlicht [65].

7.3. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen im Lösungsmittel

Um die ACD- und polarisationsspektroskopischen Untersuchungen an den Filmen interpretieren zu können, wäre es wünschenswert, UV-Spektren mit polarisiertem Licht und anisotrope CD-Spektren der Verbindung H gelöst im flüssigen Kristall zu messen, und mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Ordnungszustände der Assoziate zu untersuchen, um so den Ordnungstensor resp. einiger seiner Koordinaten zu erhalten. Im flüssigen Kristall ließe sich mit Hilfe eines elektrischen Feldes eine für die ACD-Spektroskopie notwendige Orientierung der helikalen Aggregate erreichen. Die dazu benötigte Menge der Verbindung H wurde von der Arbeitsgruppe Katz zur Verfügung gestellt. Weiterhin sollte abgesichert werden, daß in den Columnen im Vergleich zu den Einzelmolekülen ein Kippen oder Drehen der Orientierungsachse und damit eine Umorientierung der Helizes stattfindet, d.h. daß die Einzelmoleküle sich mit ihrer C_2 -Achse entlang der Richtung eines elektrischen Feldes, die Aggregate jedoch mit der Achse der Helix entlang dieser Richtung ordnen würden.

Voraussetzung für alle diese Experimente ist, daß die Verbindung H in einem für die spektroskopischen Untersuchungen adäquaten Flüssigkristall ein Aggregationsverhalten wie im LB-Film zeigt.

7.3.1. Hexahelicenbischinon in *n*-Dodecan

Bekannt ist, daß eine Aggregation von H in *n*-Dodecan bei Überschreiten einer gewissen Schwellkonzentration eintritt. In einer Arbeit von Katz et al. sind dazu die UV- und CD-Spektren in $2 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung gegenübergestellt [10]. Er findet beim Übergang zur hohen Konzentration, daß die UV-Bande bei ihm bei 31000 cm^{-1} nur noch als schwache Schulter zu erkennen ist. Das CD-Spektrum ändert seine Form und wird bei hoher Konzentration v.a. von einer intensiven positiven CD-Bande bei 40000 cm^{-1} dominiert. Die Daten aus seinen Spektren werden in Tab. 7-4 und 7-5 vergleichend dargestellt. Standardmäßig werden für die ACD-Messungen Zellen der Schichtdicke $100 \mu\text{m}$ benutzt.

Dies bedeutet, daß wir eine Konzentration von $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l nicht überschreiten können, um einen Extinktionsbereich der Probe um 1 zu erhalten. Zur Messung bei der Schichtdicke von 20 μm wurden Mylar-Spacer der Dicke 10 μm eingesetzt. Deshalb mußte zunächst sichergestellt werden, daß bei dieser Konzentration in n-Dodecan noch eine Aggregation eintritt.

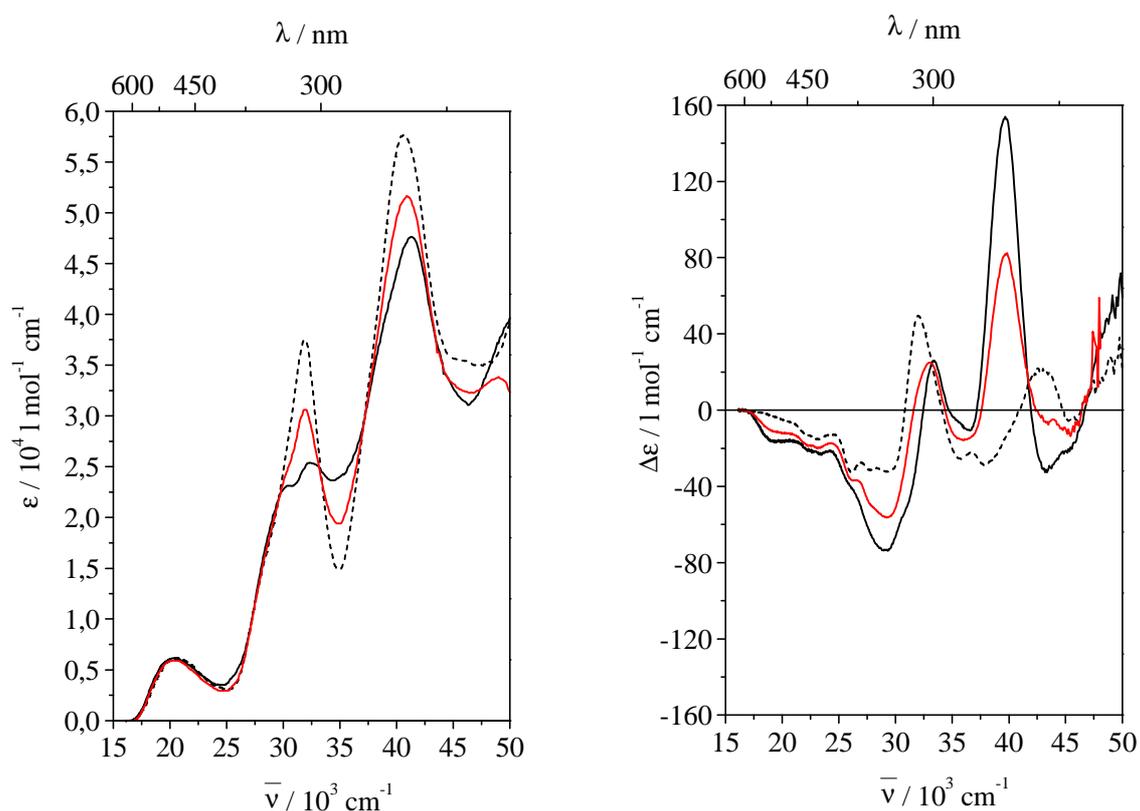


Abb. 7-10. UV-Spektren (links) und CD-Spektren (rechts) des Hexahelicenbischinons H in n-Dodecan: (—) Schichtdicke $d = 0.01$ cm, $T = 20$ °C, $c = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (---) Schichtdicke $d = 0.01$ cm, $T = 80$ °C, $c = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (—) Schichtdicke $d = 0.1$ cm, $T = 20$ °C, $c = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Wie Abb. 7-10 zeigt, findet beim Übergang von der Konzentration $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l zu $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bei einer Temperatur von 20°C eine Veränderung sowohl im UV- als auch im CD-Spektrum statt. Im UV-Spektrum beobachtet man im Gegensatz zu den Ergebnissen von Katz für beide Banden eine Verringerung von ϵ_{max} , die Absorptionsbande bei 32362 cm^{-1} erscheint im Einklang mit den Ergebnissen von Katz nur noch als schwache Schulter. Im CD-Spektrum beobachtet man im Einklang mit den Ergebnissen von Katz eine starke Intensivierung der Bande um 39700 cm^{-1} . Die Aggregation scheint hier aber noch nicht völlig aufgehoben. Betrachtet man das UV- und CD-Spektrum der hohen Konzentration aber bei

$T = 80^{\circ}\text{C}$, so ändert das CD-Spektrum komplett sein Aussehen. Dieser Befund ist im Einklang zu den Spektren, die von Katz et al. bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l erhalten werden [10]. Somit liefern die UV- und CD-Spektren eine Möglichkeit zu entscheiden, ob im flüssigen Kristall eine Aggregation eintritt oder nicht.

Tab. 7-4. ϵ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der UV-Messung an Hexahelicenbischinon H in n-Dodecan.

| c [mol/l] (T [$^{\circ}\text{C}$]) | ϵ [l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}]) | ϵ [l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}]) | ϵ [l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}]) |
|---|--|--|--|
| $2.1 \cdot 10^{-2}$ Katz ¹⁾ | - - | 20000 (30960) | 40000 (39215) |
| $2.5 \cdot 10^{-3}$ (20) | 6156 (20450) | 25391 (32362) | 47635 (41322) |
| $2.5 \cdot 10^{-3}$ (80) | 6112 (20450) | 37469 (31847) | 57469 (40733) |
| $2.5 \cdot 10^{-4}$ (20) | 5912 (20450) | 30601 (32000) | 51559 (40984) |
| $2.1 \cdot 10^{-4}$ Katz ¹⁾ | - - | 20000 (28990) | 35000 (38461) |

¹⁾ Zahlen aus Spektrum abgelesen

Tab. 7-5. $\Delta\epsilon$ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der CD-Messung an Hexahelicenbischinon H in n-Dodecan.

| c [mol/l] (T [°C]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|--|--|
| 2.1*10 ⁻² Katz ¹⁾ | -60 (29411) | 18 (33333) | -15 (36630) | 120 (40000) | -20 (43480) |
| 2.5*10 ⁻³ (20) | -73.56 (29112) | 26.01 (33333) | -10.44 (36364) | 154.0 (39683) | -32.55 (43384) |
| 2.5*10 ⁻³ (80) | -32.08 (29455) | 49.29 (32051) | -25.61 (35778) | -28.35 (38095) | 21.75 (43011) |
| 2.5*10 ⁻⁴ (20) | -56.28 (29283) | 24.99 (33058) | -15.90 (35971) | 82.44 (39841) | -12.50 (45351) |
| 2.1*10 ⁻⁴ Katz ¹⁾ | -15 (29411) | 25 (32258) | -15 (35714) | -15 (38170) | 10 (43103) |

¹⁾ Zahlen aus Spektrum abgelesen

7.3.2. Hexahelicenbischinon in ZLI-1695

Die Anforderungen, die an den Flüssigkristall gestellt werden, sind, daß dieser seinen nematischen Phasenbereich bei einer für unsere Meßbedingungen zugänglichen Temperatur idealerweise zwischen 15 und 80 °C haben muß, und daß dieser im zu untersuchenden Spektralbereich optisch leer ist. Deshalb fiel die Wahl zunächst auf das Vierkomponenten-System ZLI-1695, das wir standardmäßig für unsere Messungen nutzen (s. Kap. 7.3.2.).

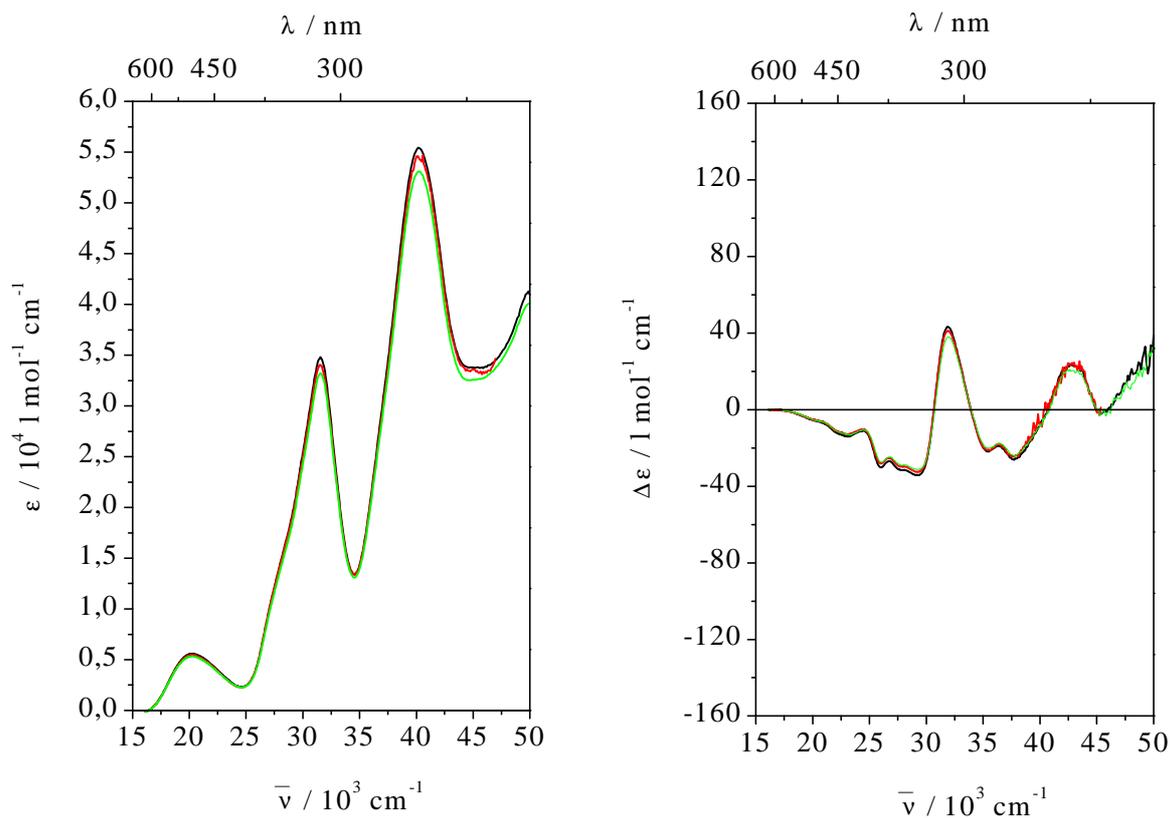


Abb. 7-11. UV-Spektren (links) und CD-Spektren (rechts) des Hexahelicenbischinons H in ZLI 1695: (—) Schichtdicke $d = 0.01 \text{ cm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; (—) Schichtdicke $d = 0.1 \text{ cm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; (—) Schichtdicke $d = 0.002 \text{ cm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $c = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Wie Abb. 7-11 zeigt, sind die UV- und CD-Spektren unbeeinflusst davon, ob die Konzentration $2.5 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-3}$ oder $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ist. Darüber hinaus gleicht die Form in allen Fällen innerhalb 10% dem Spektrum, das in n-Dodecan bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wird und für eine nicht aggregierte Spezies repräsentativ ist.

Tab. 7-6. ϵ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der UV-Messung an Hexahelicenbischinon H in ZLI 1695.

| c [mol/l] (T [°C]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) |
|------------------------------|--|--|--|
| 1.6*10 ⁻² (80) | 5297 (20450) | 33225 (31546) | 53082 (40241) |
| 2.5*10 ⁻³ (80) | 5595 (20450) | 34810 (31546) | 55417 (40241) |
| 2.5*10 ⁻⁴ (80) | 5466 (20450) | 34062 (31546) | 54383 (40241) |

Tab. 7-7. $\Delta\epsilon$ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der CD-Messung an Hexahelicenbischinon H in ZLI 1695.

| c [mol/l] (T [°C]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) |
|------------------------------|--|--|--|--|--|
| 1.6*10 ⁻² (80) | -31.06 (29412) | 37.93 (31898) | -20.10 (35461) | -23.78 (37879) | 20.36 (42827) |
| 2.5*10 ⁻³ (80) | -34.09 (29412) | 43.32 (31898) | -21.86 (35461) | -25.62 (37951) | 23.71 (42735) |
| 2.5*10 ⁻⁴ (80) | -32.49 (29412) | 41.20 (31898) | -20.87 (35461) | -24.13 (37951) | 23.66 (42735) |

7.3.3. Hexahelicenbischinon in CCH-301

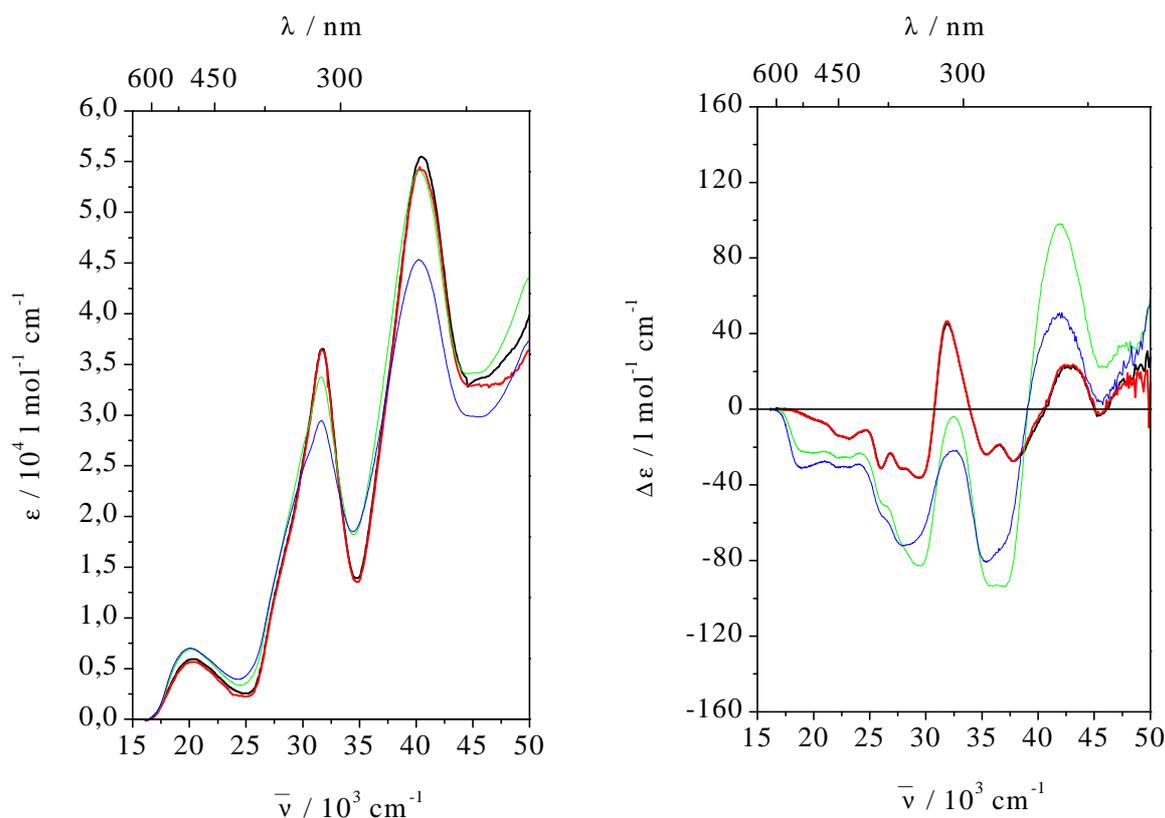


Abb. 7-12. UV-Spektren (links) und CD-Spektren (rechts) des Hexahelicenbischinons H in CCH-301: (—) Schichtdicke $d = 0.01\text{cm}$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, (—) Schichtdicke $d = 0.1\text{ cm}$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$; (—) Schichtdicke $d = 0.002\text{ cm}$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c = 1.6 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$, 1. Messung; (—) Schichtdicke $d = 0.002\text{cm}$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c = 1.6 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ 2. Messung.

Bei diesem Versuch wurde der Flüssigkristall CCH-301 benutzt, der bis auf seine Methoxygruppe identisch ist mit der einen Komponente CCH-3 des Mehrkomponentensystems ZLI-1695. Zum einen sollte er weniger polar sein, weiterhin liegt sein nematischer Bereich knapp unter $20\text{ }^\circ\text{C}$, so daß die isotropen Messungen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden konnten.

Wie Abb. 7-12 zeigt, sind erneut die UV- und CD-Spektren unbeeinflusst davon, ob die Konzentration $2.5 \cdot 10^{-4}$ oder $2.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ ist. Darüber hinaus sind die Spektren innerhalb 10% identisch zu dem Spektrum, das in n-Dodecan bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wird und für eine nicht aggregierte Spezies repräsentativ ist. Erhöht man die Konzentration auf $1.6 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ bei einer Schichtdicke von $20\text{ }\mu\text{m}$, findet eine Intensivierung des CD-Signals im kurzwelligen Bereich statt. Dies mag als Indiz für eine einsetzende Aggregation – anders als in n-Dodecan -

gewertet werden, allerdings ist der Meßeffect in der Größe an derselben Probe nicht reproduzierbar (grüne und blaue Linie). Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, einen geeigneten Flüssigkristall zu finden, in dem eindeutig eine Aggregation eintritt.

Tab. 7-8. ϵ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der UV-Messung an Hexahelicenbischinon H in CCH-301.

| c [mol/l] (T [°C]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|
| 1.6*10 ⁻² (20) ¹⁾ | 6901 (20305) | 33734 (31596) | 54143 (40323) |
| 1.6*10 ⁻² (20) ²⁾ | 6998 (20182) | 29432 (31596) | 45322 (40323) |
| 2.5*10 ⁻³ (20) | 5936 (20429) | 36537 (31696) | 55478 (40486) |
| 2.5*10 ⁻⁴ (20) | 5659 (20429) | 36419 (31696) | 54131 (40486) |

¹⁾ 1.Messung, ²⁾ 2.Messung

Tab. 7-9. $\Delta\epsilon$ und zugehörige Wellenzahl $\bar{\nu}$ aus der CD-Messung an Hexahelicenbischinon H in CCH-301.

| c [mol/l] T [°C] | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) | $\Delta\epsilon$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|--|--|
| 1.6*10 ⁻² (20) ¹⁾ | -82.46 (29283) | -3.859 (32415) | -92.87 (36232) | - - | 97.89 (41841) |
| 1.6*10 ⁻² (20) ²⁾ | -72.06 (27816) | -22.04 (32468) | -80.97 (35398) | - - | 50.95 (41929) |
| 2.5*10 ⁻³ 20 | -36.09 (29499) | 45.31 (31898) | -23.98 (35461) | -27.39 (37879) | 22.02 (42735) |
| 2.5*10 ⁻⁴ 20 | -36.26 (29499) | 46.65 (31898) | -24.04 (35398) | -27.43 (37879) | 23.11 (42735) |

¹⁾ 1.Messung, ²⁾ 2.Messung

8. Poly(di-n-alkylsilan)-Copolymere

8.1. Literaturbekannte elektronische und konformative Eigenschaften

8.1.1. Ergebnisse aus Rechnungen

Die Berechnung der Ladungsverteilung der Elektronen in gesättigten Kohlenwasserstoffen kann mittels einer semi-empirischen LCAO-MO-Methode unter Zuhilfenahme von Näherungen erfolgen, die von Sandorfy Mitte der fünfziger Jahre eingeführt wurden [66]. Wichtig sind dabei sp^3 -Hybridorbitale am C-Atom und das $1s$ -Orbital des Wasserstoffs. In der einfachsten Näherung ("Sandorfy C-Näherung") werden sowohl die $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs als auch die Hybridorbitale des Kohlenstoffs für die Bindung zum H-Atom vernachlässigt. Die Coulomb-Terme werden zu Null angenommen, Orbitalüberlappungen und Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Atomen werden vernachlässigt. In der sog. "Sandorfy CH-Näherung" werden die H-Atome zwar nicht explizit berücksichtigt aber die Hybridorbitale des Kohlenstoffs für die Bindung zum H-Atom werden als CH-Gruppenorbitalen behandelt. In der sog. "Sandorfy H-Näherung" werden sowohl alle sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs als auch die $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs getrennt berücksichtigt sowie Orbitalüberlappungen. Allen Näherungen im Resultat gemeinsam ist die Beobachtung einer sehr starken Bindungslokalisierung. Eine leichte Elektronenverschiebung von den C-H- zu den C-C-Bindungen findet statt. Einführung eines elektronegativeren Substituenten als Wasserstoff beeinflusst hauptsächlich die Elektronenverteilung in der Bindung zum angrenzenden C-Atom und den zu diesem Atom gehörenden C-H-Bindungen. Einen entsprechend weitreichenden Effekt wie in konjugierten Systemen gibt es nicht. Trotz der drastischen und theoretisch nicht zu rechtfertigenden Näherungen liefert das "Sandorfy C-Modell" vernünftige Ergebnisse, wenn man daran interessiert ist, das Ausmaß der Elektronendelokalisierung auch in Polysilanen zu bestimmen. Dabei wurden lediglich die MO's mit σ -Charakter berücksichtigt [67]. Werte für die Einzentren-Coulombintegrale α , sowie die geminalen und vicinalen Überlappungsintegrale β^{gem} und β^{vic} können aus Ionisierungspotentialen aus der Photoelektronenspektroskopie erhalten werden. Das Verhältnis der Resonanzintegrale zwischen den Hybridorbitalen am selben Si-Atom und zwischen den Orbitalen, die die Si-Si-Bindung aufbauen, ist durch Gleichung (8-1) gegeben:

$$m = \frac{\beta^{\text{gem}}}{\beta^{\text{vic}}} . \quad (8-1)$$

Ist das Verhältnis m gleich 0, so sind die Elektronen vollständig in einer Bindung lokalisiert, ist das Verhältnis gleich 1, so sind sie über die Bindungen vollständig delokalisiert. Für Alkane liegt m in der Größenordnung von 0.76, für Polysilane bei 0.87. Es konnte dementsprechend gezeigt werden, daß der "induktive Effekt" über die Kette durch Einführung eines Heteroatoms bei Polysilanen deutlich größer ist als bei Alkanen. Mit steigender Kettenlänge nimmt diese Diskrepanz zwischen Polysilanen und Alkanen immer mehr zu [67]. Das Ausmaß der Elektronendelokalisierung in linearen Polysilanen konnte auch von Nelson und Pietro gezeigt werden [68]. In dieser HF-Rechnung basierend auf einem 3-21G oder 3-21G* Basissatz werden alle elektronischen Wechselwirkungen explizit berechnet. Man erhält die Energie und die LCAO-Koeffizienten sowie die Geometrie im Grundzustand, das Berechnen einer exakten energetischen Ordnung der LUMO-Zustände ist dagegen nicht möglich. Alle Oligomere liegen im all-trans-Zustand vor. Die Rechnungen mit den beiden verschiedenen Basissätzen, die Anteile der d-Orbitale enthalten und nicht, ergeben keinen Hinweis darauf, daß die d-Orbitale des Siliziums wichtig sind, um die Bindungsverhältnisse in Oligosilanen zu beschreiben. Untersucht wurden Di-, Tri- und Tetrasilan. Die hohe Energie und die große räumliche Ausdehnung des HOMO in Disilan ermöglichen eine Überlappung benachbarter Si-Si- σ -MO's. Deshalb führt die Einführung weiterer Silylengruppen zur Ausbildung eines Valenzbandes in langkettigen Polysilanen. Die Frage ob die LUMO's eher σ^* oder π^* Charakter haben ist aufgrund der energetisch dichten Lage der MO's nicht eindeutig zu beantworten. Der Einfluß der Seitenketten in substituierten Polysilanen darf nicht vernachlässigt werden. Aufgrund der hohen Zustandsdichte ist damit zu rechnen, daß bereits leichte Geometrieänderungen die energetische Ordnung der MO's verändern können.

Wichtig für die Berechnung der Geometrien von Silanen und Polysilanen mit dem MM2-Kraftfeld ist die Berücksichtigung einer Bindungslängenkorrektur für Si-C-Bindungen aufgrund der im Vergleich zu Kohlenstoff geringeren Elektronegativität des Siliziums [69].

Es ist bekannt, daß die konformativen Energien von Polyethylenen aus dem Studium der Modellverbindung n-Pentan sehr gut abgeschätzt werden können. Ob dies für Polysilane in analoger Weise gilt, wurde von West et al. in einer vergleichenden MM2-Rechnung mit vollständiger Relaxation an den Verbindungen Triacontasilan, Decasilan und Pentasilan untersucht [70]. Für alle drei Verbindungen ergab sich als Konformer niedrigster Energie aus den zugelassenen Möglichkeiten all-trans-, alternierend gauche-trans-, all-gauche- und alternierend gauche- das all-gauche-Konformer. Die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Konformeren steigen zwar an mit steigender Kettenlänge, die Reihenfolge

bleibt jedoch gleich. Daraus wird gefolgert, daß Pentasilan als vernünftige Modellverbindung für höhere Oligosilane oder Polysilan dienen kann [70]. Auch für Dodecamethylpentasilan wurde das all-gauche-Konformer als energetisch am günstigsten ermittelt. Im Unterschied zu Pentasilan liegen die Konformere all-trans und gauche-trans leicht und alternierend gauche-gauche deutlich höher in der Energie. Sowohl Polysilan als auch Polydimethylsilan sollten konformativ sehr flexibel sein. Mit einem vereinfachten Kraftfeld, in dem die Relaxation der inneren Freiheitsgrade eingeschränkt wurde, konnte gezeigt werden, daß Polysilane im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffen konformativ deutlich flexibler sind, nicht zuletzt aufgrund der deutlich größeren Si-Si-Bindungslänge. Es wurde ein Parameter, das sog. charakteristische Verhältnis, in das End-zu-End-Abstand, Anzahl der Gerüstbindungen und Bindungslänge eingehen, berechnet. Dieser Parameter ist ein Maß für die Länge ungestörter Kettenabschnitte und ist für Polysilan um den Faktor 3 kleiner als für Polydimethylsilan [71]. Ebenfalls über eine MM2-Rechnung mit vollständiger Relaxation wurde an einem Pentamer das energetisch günstigste Konformer für Polydi-n-hexylsilan aus den Konformeren all-trans, all-gauche und gauche-trans unter der Annahme ermittelt, daß die Hexylseitenketten in all-trans-Konformation vorliegen. Methyl- und Methylengruppen wurden in dieser Rechnung als C-Atome ohne Wasserstoffatome angenommen. Mit einem energetisch deutlich größeren Abstand zwischen den Konformeren und damit geringerer Flexibilität als für Polydimethylsilan wurde eine Bevorzugung der all-trans-Konformation ermittelt, die um 1.5 kcal/mol günstiger ist als gauche-trans und um 3 kcal/mol günstiger als all-gauche. Die Bevorzugung der all-trans-Konformation wird durch den größeren sterischen Aufwand der Seitenketten plausibel [72].

Die σ -Konjugation entlang des Silizium-Grundgerüsts führt bei Polysilanen zur Ausbildung von Valenz- und Leitungsbändern ähnlich eines eindimensionalen Halbleiters. Diese Bänder stellen bindende und antibindende σ -Zustände des Silizium-Grundgerüsts dar. Mittels eines LCAO-LDF-Verfahrens konnte die energetische Abfolge und die absolute Energie dieser Bänder für verschiedene Konformationen von Mintmire berechnet werden [73]. Voraussetzung ist, daß die Polymerkette eine eindimensionale Translationssymmetrie besitzt, weshalb die Berechnungen auf die all-trans, 4/1 und 7/3 helikale Konformation bei Polysilan und auf die all-trans und 4/1 helikale Konformation bei Polydimethylsilan beschränkt waren (Abb. 8-1). Benötigte Bindungslängen und α -winkel wurden ab-initio-Berechnungen an einfachen Modellverbindungen entnommen, zusätzliche Berücksichtigung von d-Orbitalen am

Silizium führten im Vergleich zu Rechnungen ohne diese Berücksichtigung zu einem sehr ähnlichen Ergebnis.

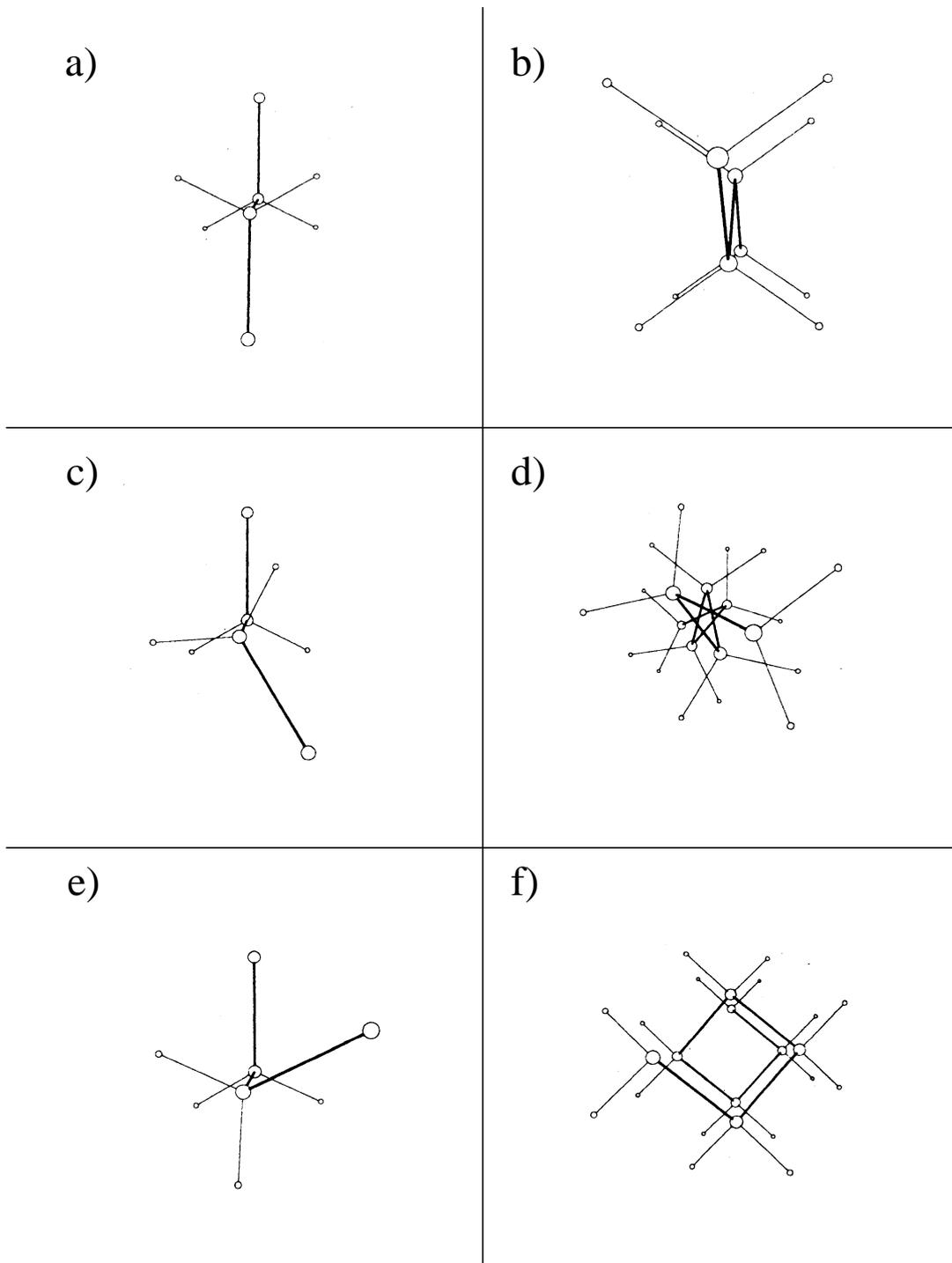


Abb. 8-1. Darstellung der Diederwinkel und Blick entlang der Kettenrichtung für all-trans [a) Diederwinkel 180°, b)], 7/3 Helix [c) Diederwinkel $\approx 150^\circ$, d)] und 4/1 Helix [e) Diederwinkel $\approx 60^\circ$, f)].

Die Rechnungen zeigen, daß die Bandlücke mit kleiner werdendem Diederwinkel von 3.75 eV bei 180° auf 5.81 eV bei 60° ansteigt. Der höchste besetzte Zustand im Valenzband besitzt nur p-Orbital Beiträge von den Si-Atomen, während der niedrigste unbesetzte Zustand im Leitungsband s- und p-Orbital Charakter aufweist. Die Einführung von Methylsubstituenten führt bei gleicher Konformation zu einer weiteren Verringerung der Bandlücke. Im Vergleich zu experimentellen Daten ist zu berücksichtigen, daß bei LDF-Verfahren die Energie des Übergangs bei Polymeren immer um 30-50% zu klein berechnet wird. Im Vergleich zwischen dem unsubstituierten und dem methylsubstituierten Polysilan erkennt man, daß die Verringerung der Übergangsenergie durch Substitution vor allem durch eine Energieerhöhung des Valenzbandes zustande kommt. Das Leitungsband bleibt davon fast unberührt. Die Berechnung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Konformation führte in der Intensität zu einer schlechten Übereinstimmung mit dem Experiment. Es konnte gezeigt werden, daß bei all-trans Konformation ein parallel zur Kette polarisierter Übergang die niedrigste Energie besitzt. Gleichzeitig führt die Abnahme des Diederwinkels von 180° auf 60° zu einer Verringerung in der Anisotropie der Absorption bezüglich Licht, das einmal parallel und senkrecht zur Helixachse polarisiert ist. Die stärkere Delokalisation der Elektronen in all-trans-Konformation [73, 74] wird entscheidend durch die 1,4-Wechselwirkung der Hybridorbitale bestimmt. Wie Abb. 8-2 zeigt, ist im all-trans-Zustand die Überlappung aus der 1,4-Wechselwirkung am größten.

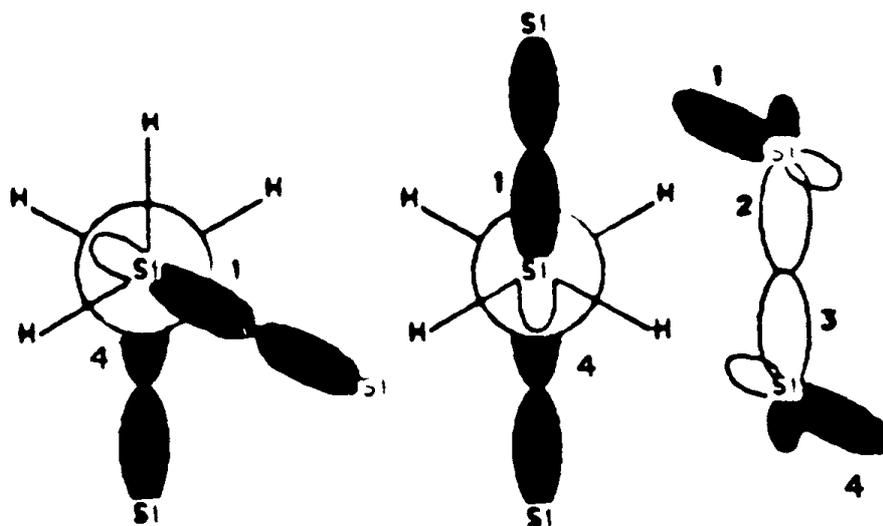


Abb. 8-2. 1,4-Wechselwirkung zwischen sp^3 Hybridorbitalen an benachbarten Si-Atomen für eine gauche-Konformation (links) und eine trans-Konformation (Mitte und rechts).

Die experimentell beobachtete Verschiebung der Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen beim Übergang von all-trans zur 7/3 Helix ist um den Faktor 3 größer als nach den hier vorliegenden Rechnungen [73].

Eine interessante Frage im Zusammenhang mit der stärksten Elektronendelokalisation im all-trans Konformer ist nun, inwieweit diese Delokalisation durch gauche-Kinks in der Kette unterbrochen werden kann. Diese Frage wurde durch eine ab-initio-MO-Rechnung an Modell-Oligosilanen des Typs $(G_mT_n)_x$ mit m gauche- und n trans-Einheiten [75] sowie an Modellverbindungen des Typs $GTGT_m$ [76] untersucht. Als Basissatz wurde STO-3G benutzt, Diederwinkel wurden vereinfacht zu 60° bzw. 180° angenommen. Berechnet wurden die effektiven Massen der Löcher im Valenzband und der Elektronen im Leitungsband, sowie Ionisierungspotentiale. Die effektive Masse der Löcher für Polymere des Typs G_1T_n ist sehr klein und nimmt mit steigendem gauche-Anteil zu. Erst für $m = 3$ und 4 beobachtet man einen drastischen Anstieg der effektiven Masse der Löcher, was eine zunehmende Lokalisierung der elektronischen Struktur im Valenzband bedeutet. Die Ionisierungspotentiale werden mit steigender Länge des trans-Abschnitts kleiner. Ein einzelner gauche-Kink stört die Delokalisation also nicht nennenswert. Die effektive Elektronenmasse im Leitungsband wird durch m kaum beeinflusst. Die unterschiedliche Tendenz der effektiven Massen der Löcher und Elektronen wird verständlich, wenn man sich klar macht, daß die MO's des Valenzbandes im wesentlichen p-Orbital Beiträge haben und somit konformativ beeinflusst werden. Die MO's des Leitungsbandes besitzen dagegen mehr s-Charakter.

Von West und Michl wurde mittels INDO/S-Rechnungen an den Systemen $[(CH_3)_2Si]_n$ und $(H_2Si)_m$ für $n \leq 20$ und $m \leq 40$ gezeigt, daß der energetisch tiefliestende $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergang mit steigender Kettenlänge zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Die Methylsubstitution verursacht ebenfalls bei gleicher Kettenlänge eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in diese Richtung. Außerdem ist die Anregungsenergie für den all-trans Zustand kleiner als für den all-gauche-Zustand.

Wie Abb. 8-3 zeigt ist das HOMO immer in der längsten all-trans-Einheit der Kette lokalisiert. Selbst wenn die Kette nur eine trans-Einheit enthält, wird die Anregung sehr stark in ihrer Umgebung lokalisiert. Das Übergangsmoment liegt entlang der Kette. Das LUMO bleibt immer stark delokalisiert [77].

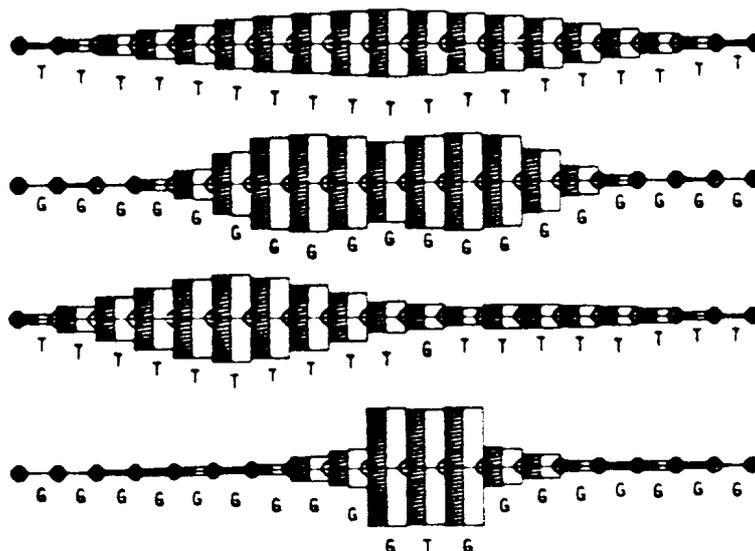


Abb. 8-3. Übergangsdichten für eine $\text{Si}_{20}\text{H}_{42}$ Kette, G und T bedeuten gauche- bzw. trans-Einheit.

Mittels CNDO/2(S+DES CI)-Rechnungen wurden von Bigelow für Pentasilan, Nonasilan [78] und Decamethylpentasilan [79] die Energien und Oszillatorstärken für die zu erwartenden Übergänge sowie die LCAO-Koeffizienten von HOMO und LUMO berechnet. Benutzt wurde ein minimaler Basissatz bestehend aus den 3s- und 3p-Orbitalen des Siliziums sowie dem 1s-Orbital des Wasserstoffs. Als Geometrie wurde lediglich die all-trans-Konformation eingesetzt. Für Pentasilan besteht das Homo zu 75% aus einem Si $3p_x$ -Anteil, das LUMO zu fast gleichen Teilen aus Si $3p_y$ - und H 1s-Anteil und das zweite LUMO überwiegend aus einem Si 3s-Anteil. Die Übergangsmomente der Übergänge HOMO \rightarrow LUMO und HOMO \rightarrow 2.LUMO wären jedes für sich alleine betrachtet zu groß für den beobachteten Übergang. Erst aus der Kopplung dieser Übergangsmomente entsteht abhängig von der Segmentlänge ein resultierendes Übergangsmoment in der richtigen Größenordnung. Im Vergleich zum Experiment werden die Oszillatorstärken etwas zu hoch berechnet, das Verhältnis der Übergänge zueinander und die Energieabstände der Übergänge sind jedoch sehr guter Übereinstimmung. Mit Übergang zu Nonasilan verschieben sich die Übergänge zu kleineren Wellenzahlen. Für die Berechnungen des Decamethylpentasilans wurde ein Basissatz bestehend aus den 3s- und 3p-Orbitalen des Siliziums, den 2s- und 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs und den 1s-Orbitalen des Wasserstoffs benutzt. Im Vergleich zum experimentellen Spektrum sind die Übergänge zu kleineren Wellenzahlen verschoben, die relative Oszillatorstärke und ihr energetischer Abstand stimmen jedoch gut mit dem Experiment überein.

Einen guten Überblick über die bis dahin erzielten Ergebnisse liefert der Artikel von Michl et al. aus dem Jahre 1988 [80].

8.1.2. Experimentelle Fakten

8.1.2.1. Achirale Polydi-n-alkylsilane

Einen ausgezeichneten Überblick über die experimentellen Arbeiten bezüglich der spektroskopischen und konformativen Eigenschaften achiraler Polydi-n-alkylsilane bis 1989 liefert der Übersichtsartikel von Miller und Michl [19]. Mittels Weitwinkelröntgenbeugung wurde die Konformation der Hauptkette für eine Reihe von symmetrischen und unsymmetrischen Polydi-n-alkylsilanen untersucht. Dazu wurden die Proben zunächst auf einen Glaträger gecastet und die Filme von diesem wieder abgelöst und vermessen. Zur Bestimmung der Kettenkonformation wird der aus den Reflexen ersichtliche Abstand zwischen den Hauptketten herangezogen [81].

Tab. 8-1. Dimension der Elementarzelle und Konformation für verschiedene symmetrische und unsymmetrische Polydi-n-alkylsilane aus WAXD.

| Seitenketten | a [Å] | b [Å] | c [Å] | Konformation |
|-----------------|-------|-------|-------|--------------|
| dimethyl | 12.2 | 8.0 | 3.88 | trans |
| diethyl | 11.1 | 12.1 | 3.99 | trans |
| di-n-propyl | 9.8 | 9.8 | 3.99 | trans |
| di-n-butyl | 12.8 | 22.2 | 13.9 | 7/3 Helix |
| di-n-pentyl | 13.8 | 23.8 | 13.8 | 7/3 Helix |
| di-n-hexyl | 13.8 | 21.9 | 4.1 | trans |
| di-n-heptyl | 14.7 | 27.4 | 4.0 | trans |
| di-n-octyl | 16.4 | 26.4 | 4.0 | trans |
| di-n-octyl | 20.1 | 21.7 | 7.8 | trans-gauche |
| di-n-nonyl | 20.5 | 25.1 | 7.8 | trans-gauche |
| di-n-decyl | 21.4 | 24.9 | 7.8 | trans-gauche |
| di-n-undecyl | 21.6 | 25.0 | 7.8 | trans-gauche |
| di-n-dodecyl | 22.0 | 25.8 | 7.8 | trans-gauche |
| di-n-tetradecyl | 21.5 | 29.5 | 7.9 | trans-gauche |

In Tabelle 8-1 sind die Dimensionen der Einheitszelle und die sich daraus ergebenden Konformationen zusammengestellt.

Die für Polydi-n-butyl- (PDBS)- und Polydi-n-pentylsilan (PDPS) gefundene 7/3-helikale Konformation der Kette kann auch im ^{29}Si -CPMAS/DD-NMR-Spektrum durch Hochfeldverschiebung der Resonanz um 4-5 ppm gegenüber der all-trans-Anordnung identifiziert werden [82].

Sowohl PDBS als auch PDPS zeigen in Lösung bei -36°C bzw. -39°C eine abrupte Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenzahlen (Abb. 8-4 a, c) von 28170 auf 31250 cm^{-1} . Dies ist auf konformative Veränderungen zurückzuführen. Im Festkörper führt die Änderung der Temperatur von -50°C auf $+23^\circ\text{C}$ zu keiner nennenswerten Änderung im UV-Spektrum. Erhöht man die Temperatur weiter, so findet eine leichte Signalverschiebung und eine deutliche Signalverbreiterung statt (Abb. 8-4 b, d).

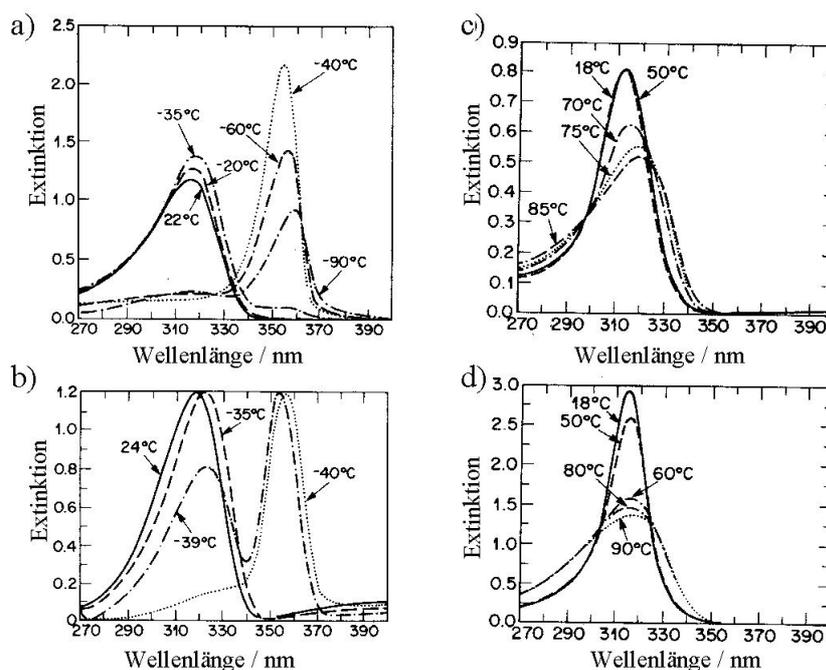


Abb. 8-4. Temperaturabhängigkeit der UV-Spektren von Polydi-n-butylsilan in Hexan (a) und im Festkörper (c), sowie Polydi-n-pentylsilan in Hexan (b) und im Festkörper (d).

Polydi-n-hexylsilan (PDHS) zeigt in Lösung bei tiefer Temperatur ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei etwa 28170 cm^{-1} , im Festkörper im Gegensatz zu PDBS und PDPS jedoch bei 26740 cm^{-1} [82]. Dies deutet an, daß alle drei Verbindung bei tiefer Temperatur in

Lösung eine nahezu identische Konformation annehmen. Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt ist, besitzt PDHS im Festkörper jedoch eine all-trans Konformation, PDBS und PDPS eine 7/3-helikale Konformation, was die entsprechend unterschiedlichen UV-Absorptionen erklärt [83]. Beim Aufheizen eines PDHS-Filmes auf 100°C verschwindet jedoch sukzessive die Absorptionsbande bei 26740 cm⁻¹ und eine neue bei 31546 cm⁻¹ bildet sich aus. Für diesen vollständig reversiblen Prozeß wird als Ursache der Übergang der Seitenketten von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand bei gleichzeitiger Veränderung der Hauptkettenkonformation angesehen [84].

Untersuchungen an einer Serie von Oligomeren von Polydimethylsilan und Polymethyl-n-dodecylsilan haben gezeigt, daß sich das Maximum der Absorptionsbande mit steigender Kettenlänge zu kleineren Wellenzahlen verschiebt, um bei einer Anzahl von etwa 50 Si-Atomen in einen konstanten Wert zu laufen (Abb. 8-5). Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ steigt ebenfalls mit steigender Kettenlänge n , erreicht seine Sättigung aber erst bei 200 (Polymethyl-n-dodecylsilan) bzw. 1000 (Polymethylphenylsilan) Si-Atomen (Abb. 8-5) [85].

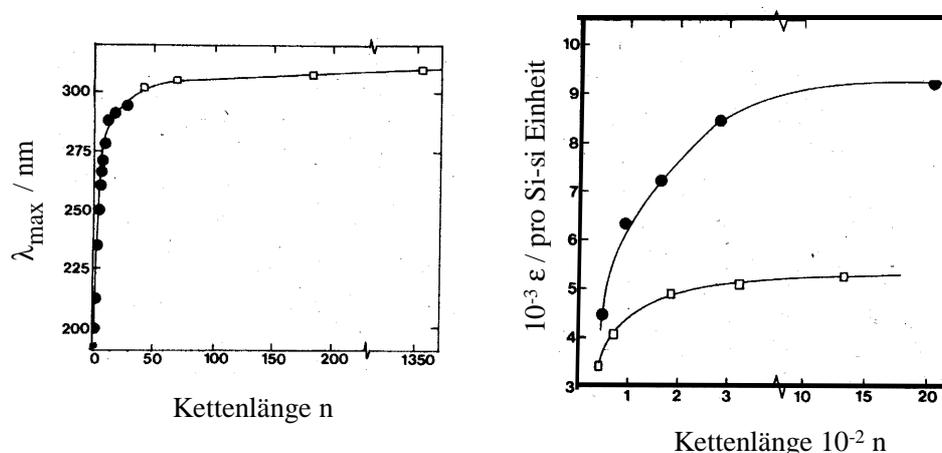


Abb. 8-5. Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von Polydimethylsilan (Kreise) und Polymethyl-n-dodecylsilan (Quadrate) (links), sowie von ϵ von Polymethyl-n-dodecylsilan (Quadrate) und Polymethylphenylsilan (Kreise) (rechts) von der Länge n der Polymerkette.

In statischen Lichtstreuexperimenten wurden für einige ausgewählte Verbindungen das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w , daraus mit Hilfe des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n , der Polymolekularitätsindex M_w/M_n und der Trägheitsradius r_G bestimmt. Aus dynamischen Lichtstreuexperimenten ist der hydrodynamische Radius r_H

zugänglich. Der Polymolekularitätsindex ist ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Das Verhältnis r_G / r_H ist ein Maß für die Steifheit der Polymerkette und steigt mit zunehmender Steifheit an [86, 87].

Tab. 8-2. Molekulargewicht M_w , Polymolekularitätsindex M_w/M_n , Trägheitsradius r_G und hydrodynamischer Radius r_H aus Experimenten der statischen und dynamischen Lichtstreuung an Proben von Polydi-n-hexylsilan.

| Lösungsmittel | M_w ¹⁾ | M_w/M_n | r_G [nm] ²⁾ | r_H [nm] |
|---------------|---------------------|---------------|--------------------------|------------|
| Cyclohexan | 7400000 | 1.3 ± 0.7 | 102 | - |
| Hexan | 6100000 | 2.3 ± 0.3 | 108 | 64.5 |
| THF | 6300000 | 2.3 ± 0.3 | 92 | - |

¹⁾Genauigkeit ± 500000 ; ²⁾Genauigkeit ± 15

Besonders die Werte für r_G belegen, daß die Lösungseigenschaften von Cyclohexan und THF sich bezüglich der Steifheit der Polymerkette nicht sehr stark unterscheiden.

8.1.2.2. Chirale Homopolymere

Spektroskopische Untersuchungen an chiralen Homopolymeren mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen den erhaltenen Spektren und der Struktur des Silizium-Gerüsts aufzuklären, wurden und werden im wesentlichen von M. Fujiki durchgeführt. In einer Arbeit wurden vergleichende Untersuchungen an Lösungen von Poly[n-decyl((S)-2-methylbutyl)silan] und Poly[methyl((S)-2-methylbutyl)silan] in Isooctan durchgeführt [88]. Beide Polymere unterscheiden sich dadurch, daß im ersten Fall eine unsegmentierte P-helikale Kette vorliegt, während im zweiten Fall ein aus vielen Segmenten bestehender Helixstrang mit sowohl P- als auch M-helikalen Abschnitten das Grundgerüst bildet. Plausibel wird dies durch die Überlegung, daß die deutlich größeren n-Decylketten die konformative Freiheit in der Kette deutlich einschränken müssen. Abgesichert werden konnte dieser Fakt durch MM2-Rechnungen an Oktameren. Im ersten Fall beobachtet man bei einer Wellenzahl von 31450 cm^{-1} sowohl eine sehr scharfe UV-Absorptionsbande als auch eine ausschließlich positive CD-Bande. Im zweiten Fall wird dagegen ein CD-Signal bestehend aus einem negativen Anteil mit dem Maximum bei 32260 cm^{-1} und einem gleich großen positiven Anteil mit dem Maximum bei 35970 cm^{-1} beobachtet, sowie eine UV-Absorption mit ihrem

Maximum bei 33780 cm^{-1} . Das negative CD-Signal bei kleineren Wellenzahlen wird aufgrund des Vergleiches mit der ersten Verbindung den M-helikalen, das positive CD-Signal bei höheren Wellenzahlen den P-helikalen Abschnitten zugeordnet, wobei die P-helikalen Abschnitte im Vergleich zu den M-helikalen Abschnitten gestaucht sind. Daß es am Übergang zwischen P- und M-helikalen Segmenten zu einem Knick von etwa 54° in der Polymerkette kommt, wird aus der im Vergleich zur ersten Verbindung starken Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzanisotropie (Werte von 0.38 bis 0.03 beim Übergang zu höheren Wellenzahlen) geschlossen. Für die Fluoreszenzanisotropie gibt es drei zu betrachtende Extremfälle. Bei paralleler Lage von Anregungs- und Emissionsmoment wird der Grenzwert von 0.4 erwartet, liegt zwischen den Momenten ein Winkel von 54° , so wird die Fluoreszenzanisotropie 0. Bei exakt senkrechter Orientierung der Momente zueinander ergibt sich ein Wert von -0.2 . Die extrem kurze Fluoreszenzlebensdauer von 100-200 ps erlaubt es, die Konformation der Polymerkette als in dieser Zeit eingefroren zu betrachten. Im Temperaturintervall zwischen $+60^\circ\text{C}$ und -10°C wurden keine Veränderungen in den UV- bzw. CD-Spektren beobachtet. Bestrahlt man die Probe bei der Wellenlänge des negativen CD-Maximums, verschwindet zuerst das negative CD-Signal. Der Polymerisationsgrad verringert sich dabei von 440 auf 9 (GPC). Bestrahlt man die Probe bei der Wellenlänge des positiven CD-Maximums, verschwinden beide Signale gleich schnell [89]. Dieses Verhalten wurde für ein Experiment genutzt, in dem Poly[methyl((S)-2-methylbutyl)silan] zunächst selektiv bei 32260 cm^{-1} in halogeniertem Lösungsmittel solange bestrahlt wurde bis das negative CD-Signal verschwunden war. In Lösung befanden sich danach nur noch kurze P-helikale Segmente. Nach Abtrennung der zerstörten Substanzanteile wurden diese Segmente einer Wurtz-Kupplung mit Natrium unterzogen. Es resultierte wiederum ein Poly[methyl((S)-2-methylbutyl)silan], das jetzt jedoch im wesentlichen P-helikale Segmente enthalten sollte. Bestätigt wurde dies dadurch, daß das von dieser Verbindung erhaltene CD-Spektrum hauptsächlich ein positives CD-Signal bei 35970 cm^{-1} neben einem sehr schwachen negativen Anteil bei 32260 cm^{-1} aufweist [89].

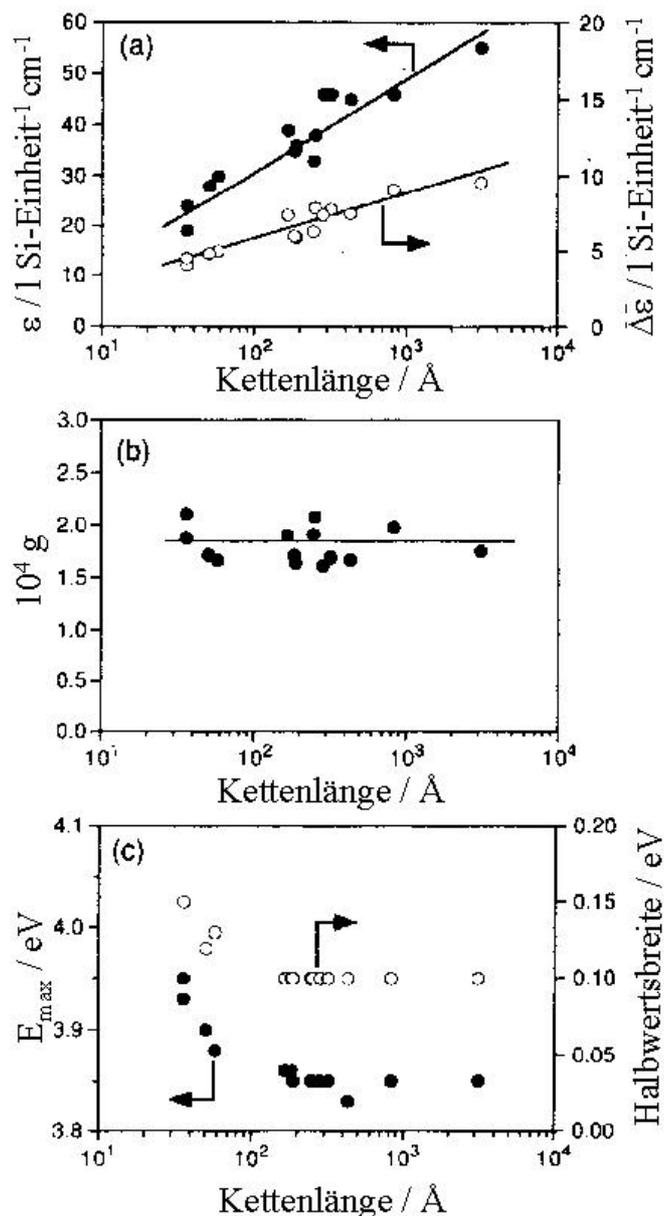


Abb. 8-6 Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande ϵ und des CD-Signals $\Delta\epsilon$ (a), des Dissymmetriefaktors g (b) und der Energie des Übergangs sowie der Halbwertsbreite (c) vom Logarithmus der Länge der Hauptkette.

In einer weiteren Studie wurden die Eigenschaften des energetisch niedrigsten Übergangs bei vierzehn Oligo-/Polysilanen in isotroper Lösung (Isooctan) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Hauptkettenlänge untersucht, die aus der Synthese von neun Verbindungen des Typs Poly[n-alkyl((S)-2-methylbutyl)silan]erhalten wurden. Die Alkylseitenketten wurde dabei von propyl nach decyl sowie dodecyl variiert. Die Hauptkettenlänge wurde dabei abgeschätzt aus dem Produkt der effektiven Si-Si-Bindungslänge von 180 pm und dem Polymerisationsgrad. Inter- und intramolekulare

Wechselwirkungen innerhalb und zwischen Ketten wurden vernachlässigt [90]. Dabei ergibt sich, daß der Dissymmetriefaktor g nahezu unabhängig von der Hauptkettenlänge und damit in diesem Fall von der Länge der Alkylseitenketten ist (Abb. 8-6b). Da in g der Winkel zwischen elektrischem und magnetischem Dipolübergangsmoment eingeht, der empfindlich auf Konformationsänderungen sein sollte, ist die Invarianz von g ein Beweis dafür, daß bei diesen vierzehn Verbindungen keine gravierenden konformativen Unterschiede vorliegen. Sowohl ϵ als auch $\Delta\epsilon$ steigen jedoch linear mit dem Logarithmus der Hauptkettenlänge (Abb. 8-6a), eine Konvergenz wird nicht beobachtet.

Dies steht im Gegensatz zu Untersuchungen an Polydimethylsilan [91] und mag in der geringeren Flexibilität der Hauptkette aufgrund der sterisch aufwendigeren Substituenten begründet liegen. Die Energie des betrachteten Übergangs und die Halbwertsbreite der Absorptionsbande konvergieren jedoch mit steigender Länge der Hauptkette in Übereinstimmung mit durchgeführten Rechnungen [77].

Für verschiedene optisch inaktive und optisch aktive Polysilane wurde empirisch eine Korrelation zwischen der Intensität ϵ der energetisch niedrigsten Absorptionsbande und dem sogenannten Viskositätsindex oder Mark-Houwink-Koeffizienten α gefunden [92]. Der Mark-Houwink-Koeffizient ist ein Maß für die Knäulung einer Polymerkette und kann damit auch als Maß für die Länge ungestörter Kettenabschnitte angesehen werden. Er liegt für ein globuläres Polymer bei 0, für eine "random-coil"-Konformation um 0.7, eine ideale "rodlike"-Konformation hätte einen Koeffizienten zwischen 1.7 und 2. Bestimmt wird er über Viskositätsmessungen nach der folgenden Gleichung:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (8-2)$$

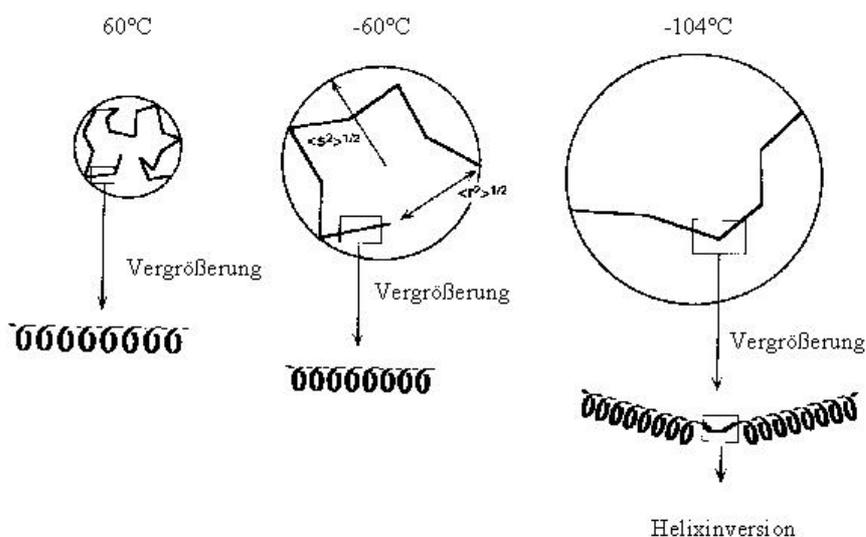
Dabei sind η die Viskosität, M das Molekulargewicht des Polymers und K eine lösungsmittelspezifische Konstante. Untersucht wurden 21 Verbindungen, deren ϵ sich im Bereich zwischen 5500 und 57000 $\text{dm}^3(\text{Si-Einheit})^{-1}\text{cm}^{-1}$ bewegte, α lag zwischen 0.5 und 1.35. Es ergab sich, daß mit größer werdendem α ein linearer Anstieg von $\log(\epsilon)$ dagegen eine lineare Abnahme des Logarithmus der Halbwertsbreite der Absorptionsbande bedingt war. Die Fläche der Absorptionsbanden war weitgehend konstant. Eine Erklärung der gefundenen exponentiellen Abhängigkeit wird nicht versucht. Zusätzliche Abschätzungen der Segmentlängen L in den verschiedenen Polymeren führen auf der Basis des vorliegenden Materials zu der einfachen linearen Beziehung $\epsilon = 330 L$.

An einem Homopolymer hohen Molekulargewichts mit 6,9,12-trioxatetradecyl- und (S)-2-methylbutyl-Seitenketten wurde die Veränderung der Konformation der Polymerkette auf makroskopischer, mesoskopischer und mikroskopischer Ebene in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Polarität des Lösungsmittels diskutiert [93]. UV- und CD-Spektren wurden in 0.5 bzw. 1 cm Schichtdicke mit einer Scangeschwindigkeit von 50 nm/min bei ein oder zwei Scans und einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ (Si-Einheiten)/dm³ aufgenommen. Die untersuchte Verbindung weist in reinem Ethanol (25°C) bei 324 nm eine Absorptionsbande mit $\epsilon = 47000 \text{ dm}^3(\text{Si-Einheit})^{-1}\text{cm}^{-1}$ und einer Halbwertsbreite von 690 cm^{-1} auf, sowie bei gleicher spektraler Lage eine positive CD-Bande mit $\Delta\epsilon = 10 \text{ dm}^3(\text{Si-Einheit})^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der aufgrund der $\log(\epsilon)$ - α -Beziehung [92] abgeschätzte Wert für α weist auf eine "rodlike" Konformation in Lösung hin. Die Länge L der ungestörten Segmente wird aus der ϵ -L-Beziehung [92] abgeleitet. Da das Produkt aus Segmentlänge L und Segmentanzahl N konstant sein muß, es entspricht dem Polymerisationsgrad, kann auf diesem Weg auch die Anzahl der Segmente in einer Polymerkette bestimmt werden. Betrachtet man nun die UV- und CD-Spektren in Ethanol bei Änderung der Temperatur von 60°C auf -104°C, so beobachtet man einen monotonen Anstieg von ϵ und $\Delta\epsilon$ sowie eine Verringerung der Halbwertsbreite mit fallender Temperatur. Der Anstieg von ϵ wird mit steigender Segmentlänge erklärt. $\Delta\epsilon$ steigt bei -60°C jedoch nicht so stark weiter an, wie nach den höheren Temperaturen erwartet. Erklärt wird dies mit der Ausbildung von Segmenten entgegengesetzter Helizität. In diese Argumentation fügt sich das Verhalten des Dissymmetriefaktors g ein, der bei fallender Temperatur bis -60°C ansteigt und danach wieder leicht absinkt. Sowohl das UV- als auch das CD-Signal verschieben sich mit sinkender Temperatur zu größeren Wellenzahlen, was mit einer Verringerung der Ganghöhe der Helix erklärt werden kann (Verkürzung der Si-Si-Bindungen). Das daraus resultierende Strukturmodell ist in Abb. 8-7a dargestellt. Mit sinkender Temperatur steigt der End-zu-End-Abstand und die Segmentlänge, die Ganghöhe nimmt ab, und es bilden sich Segmente entgegengesetzter Helizität.

Ändert man die Polarität des Lösungsmittels bei 25°C, indem man von reinem Ethanol zu einem Gemisch Ethanol/Wasser (65:35 Vol. %) übergeht, verändern sich die UV- und CD-Spektren nur sehr wenig. Bei einem Mischungsverhältnis von 55:45 tritt plötzlich ein CD-Signal mit positivem und negativem Anteil auf bei leichter Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Eine drastische Erhöhung der Amplitude des CD-Couplets bei gleichzeitiger deutlicher Intensitätsverminderung der UV-Absorption auf ein Viertel

beobachtet man bei einem Mischungsverhältnis von 50:50, verursacht durch Ausbildung von Aggregaten, die mit dem Auge sichtbar waren. Das in Abb. 8-7b dargestellte Modell über die Konformationsänderung besagt, daß mit schlechter werdenden Lösungseigenschaften des Lösungsmittels der End-zu-End-Abstand abnimmt, ebenso die Segmentlänge. Das beobachtete CD-Spektrum mit positivem und negativem Anteil wird als Exziton-Couplet einer gebildeten chiralen Struktur zwischen zwei Chromophoren erklärt, wobei diese chirale Struktur intramolekular durch Kinks in der Polymerkette gebildet werden können.

a)



b)

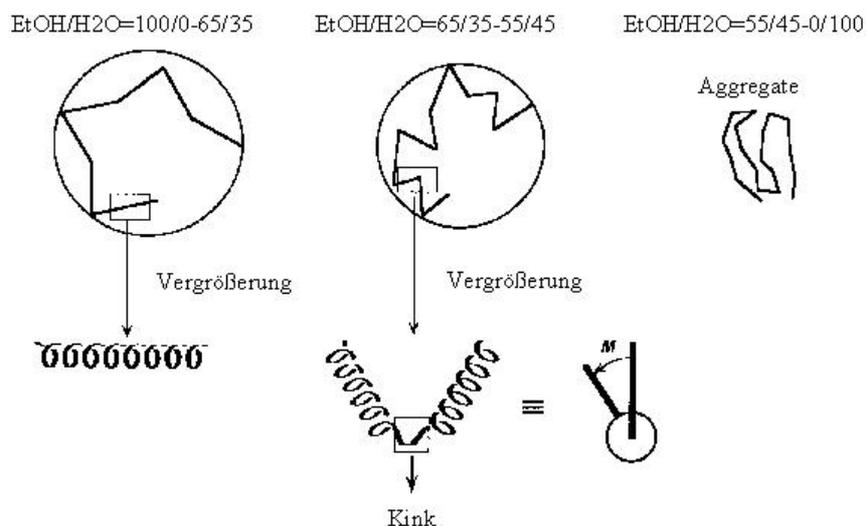


Abb. 8-7. Schematische Darstellung der Konformationsänderung des Polymers:
 a) temperaturabhängig in Ethanol,
 b) in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Diese Kinks konnten an einem Einzelmolekül (Abb. 8-8; links, helle Struktur in Bildmitte) mittels AFM visualisiert werden [94]. Das Höhenprofil entspricht dem Durchmesser einer Polymerkette. Bei höherer Konzentration erkennt man nur noch Strukturen, die bereits aus zusammengelagerten Ketten resultieren (Abb. 8-8; rechts).

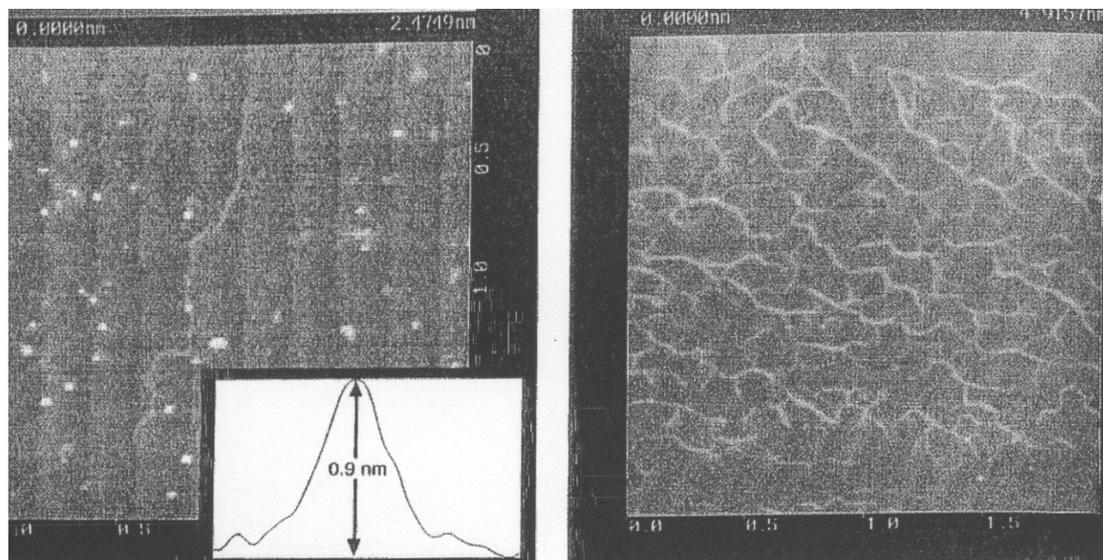


Abb. 8-8. AFM-Aufnahmen von Poly[n-decyl((S)-2-methylbutyl)silan] auf einer Saphiroberfläche im non-contact Modus: Probe aus einer Lösung mit 10^{-10} (Si-Einheiten)/l (links), Probe aus einer Lösung mit 10^{-8} (Si-Einheiten)/l (rechts).

8.1.2.3. Chirale Polydi-n-alkylsilan-Copolymere

Die Anzahl der Arbeiten auf dem Gebiet der chiralen Polydi-n-alkylsilan-Copolymere ist im Vergleich zu den Homopolymeren deutlich geringer. Von M. Fujiki gibt es lediglich eine Untersuchung an einem Polymer, das die Comonomere n-Hexyl((S)-2-Methylbutyl)silan bzw. n-Hexyl((R)-2-Methylbutyl)silan und n-Hexyl(2-Methylpropyl)silan enthält [95]. Die UV- und CD-Spektren bei einem Anteil von 10% bzw. 100% chiraalem Comonomer sind in ihrer Intensität praktisch identisch, die Energie der Übergänge sinkt mit steigendem Anteil an chiraalem Comonomer leicht ab. Betrachtet man den Dissymmetriefaktor g so findet man, daß dieser mit steigendem Anteil an chiraalem Comonomer prinzipiell ansteigt. Bereits 0.6% reichen aus für eine merkliche Induktion der Helix eines bestimmten Drehsinns. Jedoch bereits bei einem Anteil von 5% erreicht g seinen nahezu konstanten Maximalwert. Erhöht man den Anteil auf über 20%, fällt der Dissymmetriefaktor sogar wieder leicht ab. Für das entsprechende Comonomer mit der enantiomeren Seitenkette findet man die gleichen Ergebnisse mit umgekehrtem Vorzeichen. Ein ähnliches Ergebnis findet man bei Variation der

Zusammensetzung in einem racemischen System mit n-Hexyl((S)-2-Methylbutyl)silan und n-Hexyl((R)-2-Methylbutyl)silan-Comonomeren. Bereits das Einfügen von zwei chiralen Endgruppen an ein sonst achirales Homopolymer bewirkt einen im CD meßbaren, wenn auch sehr schwachen Effekt [95]. Dieser Befund muß kritisch bewertet werden, zumal er im Vergleich zu den Copolymeren ein genau entgegengesetztes Vorzeichen liefert.

Die meisten Beiträge auf diesem Sektor stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Möller. Untersucht wurden chirale Copolymere verschiedener Zusammensetzung aus Di-(S)-2-methylbutylsilylen- und Di-n-pentylsilylen-Comonomeren. UV- und CD-Spektren wurden sowohl in Lösung (Cyclohexan, THF) als auch an dünnen spin-casting Filmen aufgenommen [96, 97, 98]. Synthetisiert wurden neben dem achiralen Polydi-n-pentylsilan Polymere mit 5, 10, 15, 20, 50% Anteil an chiralem Comonomer (im folgenden als chiraler Anteil bezeichnet). Die Molekulargewichte schwanken in einer Größenordnung von 200000-500000 g/mol mit Ausnahme des Polymers mit 15% chiralem Anteil, das ein Molekulargewicht über 700000 g/mol aufweist. Der bereits an anderer Stelle eingeführte Mark Houwink Koeffizient steigt von 0.67 bei 5% chiralem Anteil auf 1.16 bei 15% chiralem Anteil und schwankt weiter zwischen 1.04 und 1.21. Daraus wird der Schluß gezogen, daß bei höherem chiralen Anteil auch in Lösung eher eine "rodlike"-Polymerkette vorliegt.

Maxima und Halbwertsbreite der UV-Absorptionsbande und Maxima der CD-Bande gemessen in Cyclohexan sind in Tab. 8-3 dargestellt.

Tab. 8-3. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs und ϵ im Maximum der Absorptionsbande für Poly[bis((S)-(+)-2-methylbutyl)-di(n-pentyl)]silan in Cyclohexan (T = 20°C; c = 3-6*10⁻³ mol/l).

| chiraler Anteil [%] | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ¹⁾ ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ¹⁾ ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) |
|------------------------|--|---------------------------------------|--|
| 50 | 23500 (30960) | 1032 | 3.79 (30675) |
| 30 | 22500 (31056) | 1309 | 2.68 (30675) |
| 15 | 16500 (31250) | 1300 | 1.35 (30769) |
| 10 | 13300 (31348) | 1300 | 1.17 (30769) |
| 5 | 12600 (31447) | - | 0.58 (30769) |

¹⁾ Angaben $\Delta\epsilon$, ϵ pro Si-Si Bindung

Diese Meßergebnisse werden in dem Sinne interpretiert, daß ein steigender Anteil an verzweigten chiralen Seitenketten zu größerer Starrheit der Polymersegmente und damit zu längeren geordneten Segmenten führt. Es liegt eine lokale chirale Störung des Si-Gerüsts vor, die zu einer bevorzugten helikalen Anordnung auf der Ebene kurzer Kettensegmente führt. Cyclohexan ist im thermodynamischen Sinn ein gutes Lösungsmittel für symmetrisch substituierte Polysilane.

In THF wurden UV- und CD-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur für das Copolymer mit 20% chiraalem Anteil durchgeführt (Tab. 8-4). Die chiralen symmetrischen Copolymere sind in THF aufgrund der zunehmenden Steifheit des Systems nur bis zu einem chiralen Anteil von 20% löslich. Das Maximum der Absorptionsbande liegt für alle Temperaturen bei 31250 cm^{-1} . Man findet keine Konzentrationsabhängigkeit des CD-Signals im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l. Das Temperieren der Probe bei 3°C führt zu einer leichten Erhöhung des CD-Signals. Die UV-Absorption ist quasi unverändert gegenüber der Messung in Cyclohexan. Daraus wird geschlossen, daß die mittlere Kettenkonformation erhalten bleibt. Die CD Bande ähnelt einer Exziton-Aufspaltung, was auf eine enantioselektive Ordnung der Kettensegmente bei Abkühlung zurückzuführen ist.

Tab. 8-4. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$ und Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ für Poly[bis((S)-(+)-2-methylbutyl)-di(n-pentyl)]silan in THF in Abhängigkeit von der Temperatur.

| Temperatur [$^\circ\text{C}$] | $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ¹⁾ ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]) | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ¹⁾ ($\bar{\nu}_{\min}$ [cm^{-1}]) |
|------------------------------------|---|---|---|
| 3 | 31.5 (31153) | 32051 | -30.3 (32573) |
| 15 | 26.7 (31056) | 32051 | -21.8 (32468) |
| 20 | 9.7 (31056) | 31847 | -5.3 (32468) |

¹⁾ Angaben $\Delta\epsilon$, ϵ pro Si-Si Bindung

Es werden zwei mögliche Erklärungen für die beobachteten Effekte diskutiert. Zum einen könnte eine intramolekulare enantioselektive Organisation mit Bevorzugung längerer helikaler Abschnitte mit einem dominierendem Drehsinn stattfinden. Zum anderen könnte die Ausbildung von Mikroaggregaten zur Verstärkung des CD führen.

Bei spin-casting Filmen findet man sehr ausgeprägte CD-Banden, deren Form derer von Exziton-Banden ähnelt. Diskutiert werden Beiträge aus mehreren Mechanismen:

- a) optische Aktivität des einzelnen Chromophors induziert durch die chiralen Reste,
- b) Beitrag aus der Wechselwirkung von Übergängen unterschiedlicher Energie,
- c) Beitrag aus der Wechselwirkung zwischen Übergängen gleicher Energie in identischen Chromophoren.

Der letztere Couplet-Beitrag wird als dominierend angesehen. Ausgewählte spektroskopische Daten sind in Tab. 8-5 zusammengefaßt. Bei Erwärmen der Proben findet man eine Abnahme des CD-Signals.

Tab. 8-5. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ und ϵ im Maximum der Absorptionsbande für spin-casting Filme von Poly[bis((S)-(+)-2-methylbutyl)-di(n-pentyl)]silan in Abhängigkeit vom Anteil des chiralen Comonomers.

a) 10% chiraler Anteil; T = 20°C; Schichtdicke d = 170 nm

| $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹]) | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|
| 65.7 (31447) | 32051 | -60.6 (32573) | - (31447) |

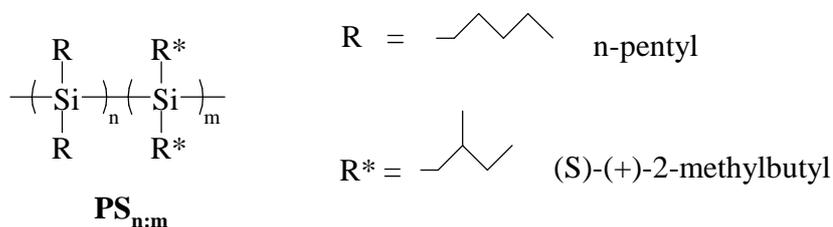
b) 50% chiraler Anteil; T = 21°C; Schichtdicke d = 120 nm

| $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹]) | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|
| 183.8 (30769) | 31447 | -106.1 (32258) | - (30769) |

c) 8% chiraler Anteil; T = 22°C; Schichtdicke d = 150 nm

| $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹]) | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] ($\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]) |
|--|--|--|--|
| 22.7 (31250) | 32051 | -18.2 (32362) | - (31447) |

8.2. Eigene UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen von Poly[bis((S)-(+)-2-methylbutyl)-di(n-pentyl)]silan



Verwendete Zusammensetzungen

| n | m |
|------|-----|
| 97.5 | 2.5 |
| 95 | 5 |
| 92 | 8 |
| 90 | 10 |
| 85 | 15 |
| 80 | 20 |

Das Molekulargewicht der untersuchten Copolymere liegt zwischen 200000 und 700000 g/mol.

8.2.1. Hintergrund der Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden die in Kapitel 8.1.2.3. beschriebenen, im Arbeitskreis von Prof. Möller durchgeführten Arbeiten aufgegriffen. Bezüglich der UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung in seiner Gruppe ergab sich, daß die von H. Frey erhaltenen CD-Signale in THF (Tab. 8-4) danach nie wieder reproduziert werden konnten. Eine Interpretation der Messungen wurde versucht, konnte jedoch nicht durch entsprechende Experimente gestützt werden. Unser Ziel war es deshalb, zunächst einmal verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, um diese dann zur Entwicklung eines Modells zu nutzen, mit dessen Hilfe die gemessenen UV- und CD-Spektren zumindest qualitativ erklärt werden können. Die Kapitel 8.2.2. und 8.2.3. geben zunächst einmal einen Überblick über den Einfluß experimenteller Parameter. In den Kapiteln 8.2.4. und 8.2.5. werden die in Cyclohexan bzw. THF erhaltenen und später zur Modellbildung genutzten UV- und CD-Spektren vorgestellt, eine Analyse dieser Ergebnisse erfolgt in Kap. 8.2.6. Der

Diskussion des Dissymmetriefaktors wird ein eigenes Kapitel (Kap. 8.4.) im Überblick über die Lösungsmittel- und Filmmessungen gewidmet.

8.2.2. Einfluß der Meßgeschwindigkeit bei den durchgeführten CD-Messungen

Die normale Meßgeschwindigkeit für Proben mit einem kleinen Meßeffect liegt bei 0.1 nm/s bei Akkumulation von 5000 Scans bei einer Wellenlänge und einer Schrittweite von 0.5 nm. Eine Messung für einen Wellenlängenbereich von 150 nm dauert so etwa 40 Minuten. Dieser Typ Messungen wird im nachfolgenden als Normalmessung bezeichnet und die Abkürzung NM verwendet.

Die meisten Messungen wurden jedoch bei deutlich höherer Meßgeschwindigkeit ausgeführt, d.h. 1 nm/s bei Akkumulation von 10-100 Scans und einer Schrittweite von 1 nm, so daß die Dauer einer CD-Messung für einen Wellenlängenbereich von 150 nm 5 Minuten nicht überstieg. Dieser Typ Messungen wird im nachfolgenden als Schnellmessung bezeichnet und die Abkürzung SM verwendet.

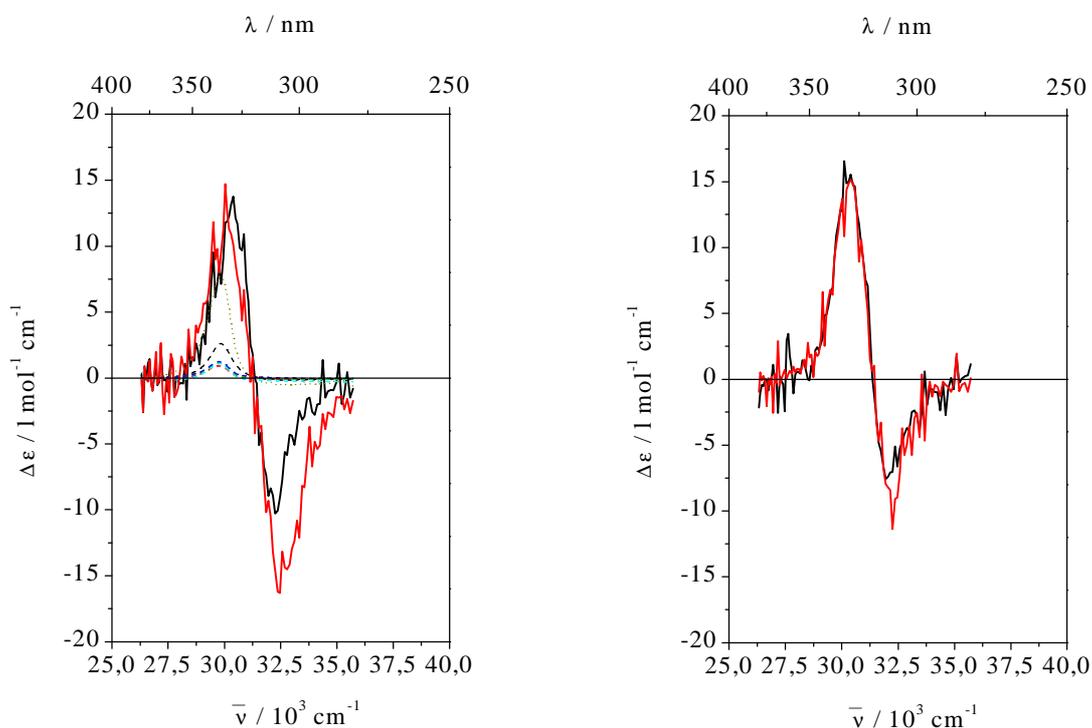


Abb. 8-9. CD-Spektren PS_{85:15} in THF ($T = 15^\circ\text{C}$; $c = 10^{-2}$ mol/l; $d = 0.01$ cm);
 1. Messung (links): (—) 1.Tag SM 1, (----) NM 1, (- - -) 2, (- · - ·) 3, (- · · -) 4,
 (- · · ·) 5; (—) 2.Tag SM 1, (····) NM 1;
 2. Messung (rechts): (—) 1.Tag SM 1, (—) 2.Tag SM 1.

Die in Abb. 8-9 gezeigten mit PS_{85:15} in THF erhaltenen CD-Spektren lassen auf einen Blick erkennen, daß das Signal verhältnismäßig groß ist und einen Verlauf mit Vorzeichenwechsel aufweist, wenn der Zeitbedarf der Messung gering ist. Führt man Messungen mit normaler Geschwindigkeit durch, so hat das Signal bereits nach der ersten Messung dieser Art auf ein Zehntel seiner ursprünglichen Intensität abgenommen und zeigt keinen Vorzeichenwechsel mehr. Mehrfaches Messen der Probe hintereinander im UV-Spektrometer führt zu keiner Beeinflussung des Meßsignals. Als Ursache für die Verringerung der Signalintensität bei Belastung im CD-Spektrometer kann mit Sicherheit die photochemische Zersetzung [85] der Probe angesehen werden. Die Lichtintensität im CD-Spektrometer ist um den Faktor 100 größer als im UV-Spektrometer. Die Form der gemessenen Spektren ist an dieser Stelle nicht zu diskutieren. Erstaunlich ist zunächst die Beobachtung, daß nach Ruhenlassen der Probe über Nacht ohne Lichteinfall das CD-Signal auf seinen ursprünglichen Wert zurückgeht (Abb. 8-9 rechts und links). Dieses Phänomen wird in Kap. 8.2.3. näher untersucht und diskutiert.

8.2.3. *Einfluß des benutzten Küvettentyps*

8.2.3.1. Messungen in einer Küvette der Schichtdicke 0.01cm mit Reservoir

Um das oben beschriebene "dynamische" Verhalten der Probe näher zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt (Abb. 8-10, 8-11, 8-12):

Von einer Probe PS_{85:15} in THF wurde zunächst ein UV-Spektrum gemessen, danach eine Serie von zehn CD-Schnellmessungen durchgeführt, wieder ein UV-Spektrum gemessen und dann die Entwicklung des UV-Signals im UV-Spektrometer verfolgt bis zur Konstanz des Signals (Serie 1). Diese Prozedur wurde zwei weitere Male mit derselben Probe durchgeführt (Serie 2 und Serie 3). Die Küvette mit Lösungsmittelreservoir wird standardmäßig benutzt, um Meßfehler durch Verdunstung des Lösungsmittels bei diesen kleinen Schichtdicken gering zu halten.

CD-Messungen an einer Referenzprobe ohne UV-Belastung, die hier nicht abgebildet werden, zeigen, daß das CD-Spektrum nicht dadurch beeinflusst wird, ob die Probe zuvor im UV-Spektrometer vermessen wurde oder nicht.

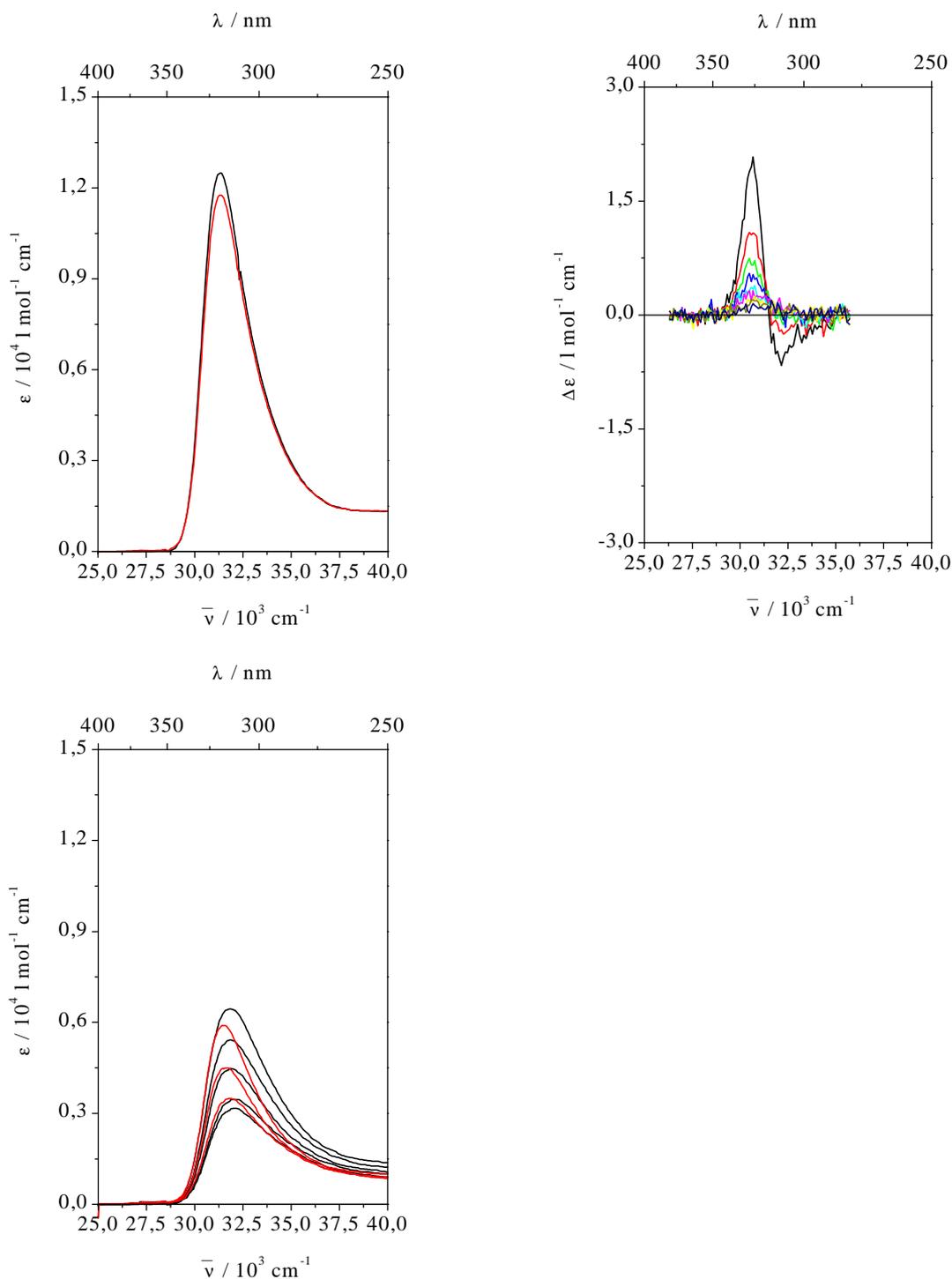


Abb. 8-10. UV- und CD-Spektren von PS_{85:15} der Serie 1 in THF ($T = 15^\circ\text{C}$; $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $d = 0.01 \text{ cm}$); UV-Spektren vor (—) und nach (—) einer Serie von SM CD und Erholungszeit von 21h (oben links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM CD im zeitlichen Abstand von 5 Minuten, erste Messung nicht dargestellt (oben rechts); (—) abnehmendes und (—) zunehmendes UV-Signal (in 1h Intervallen) nach einer Serie von SM CD (unten links).

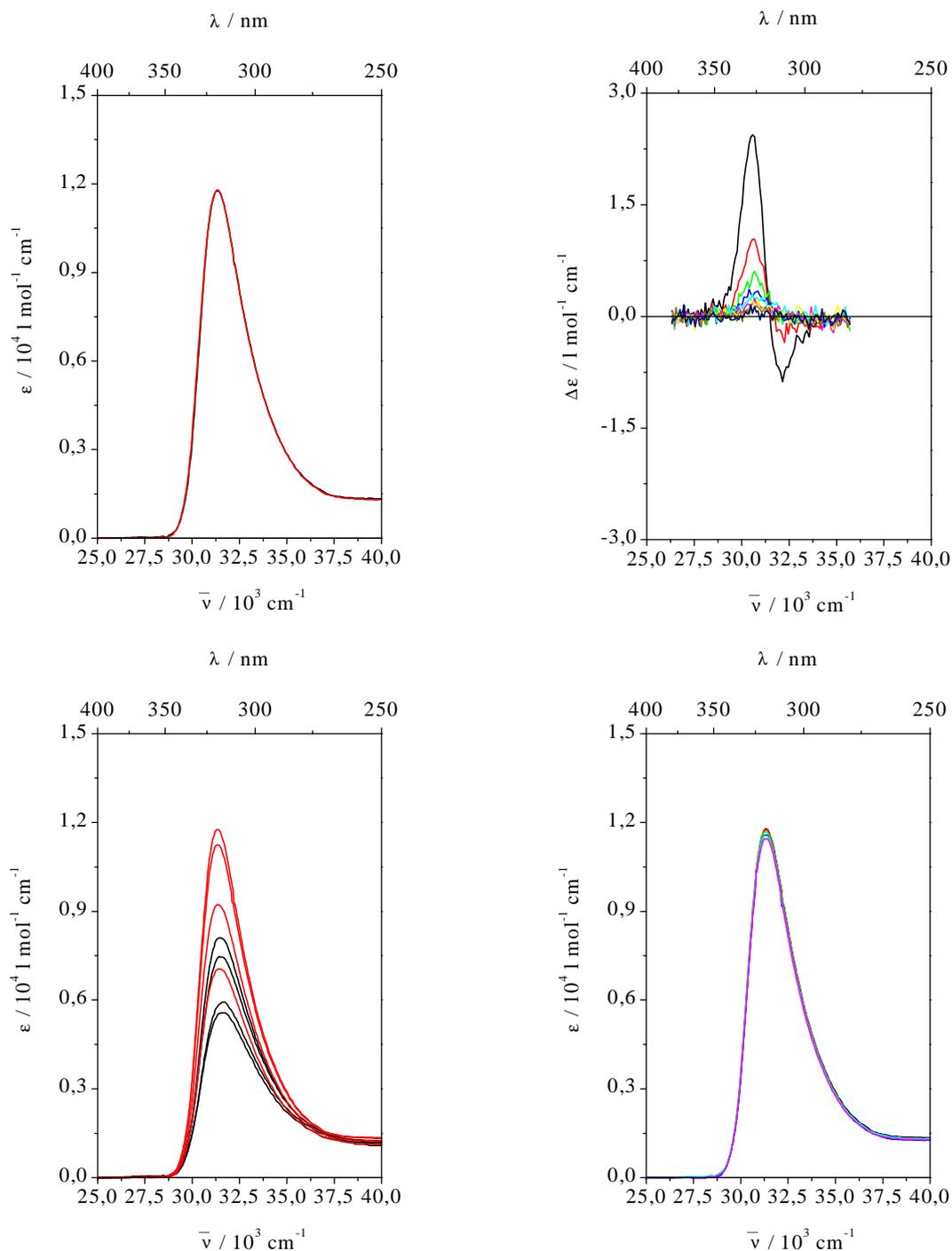


Abb. 8-11. UV- und CD-Spektren von $PS_{85:15}$ der Serie 2 in THF ($T = 15^\circ C$; $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $d = 0.01 \text{ cm}$); UV-Spektren vor (—) und nach (—) einer Serie von SM CD und Erholungszeit von 9h (oben links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM CD im zeitlichen Abstand von 5 Minuten, erste Messung nicht dargestellt (oben rechts); (—) abnehmendes und (—) zunehmendes UV-Signal (in 1h Intervallen) nach einer Serie von SM CD (unten links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Entwicklung des UV-Signals nach "Erholung" bis zur nächsten Serie SM CD.

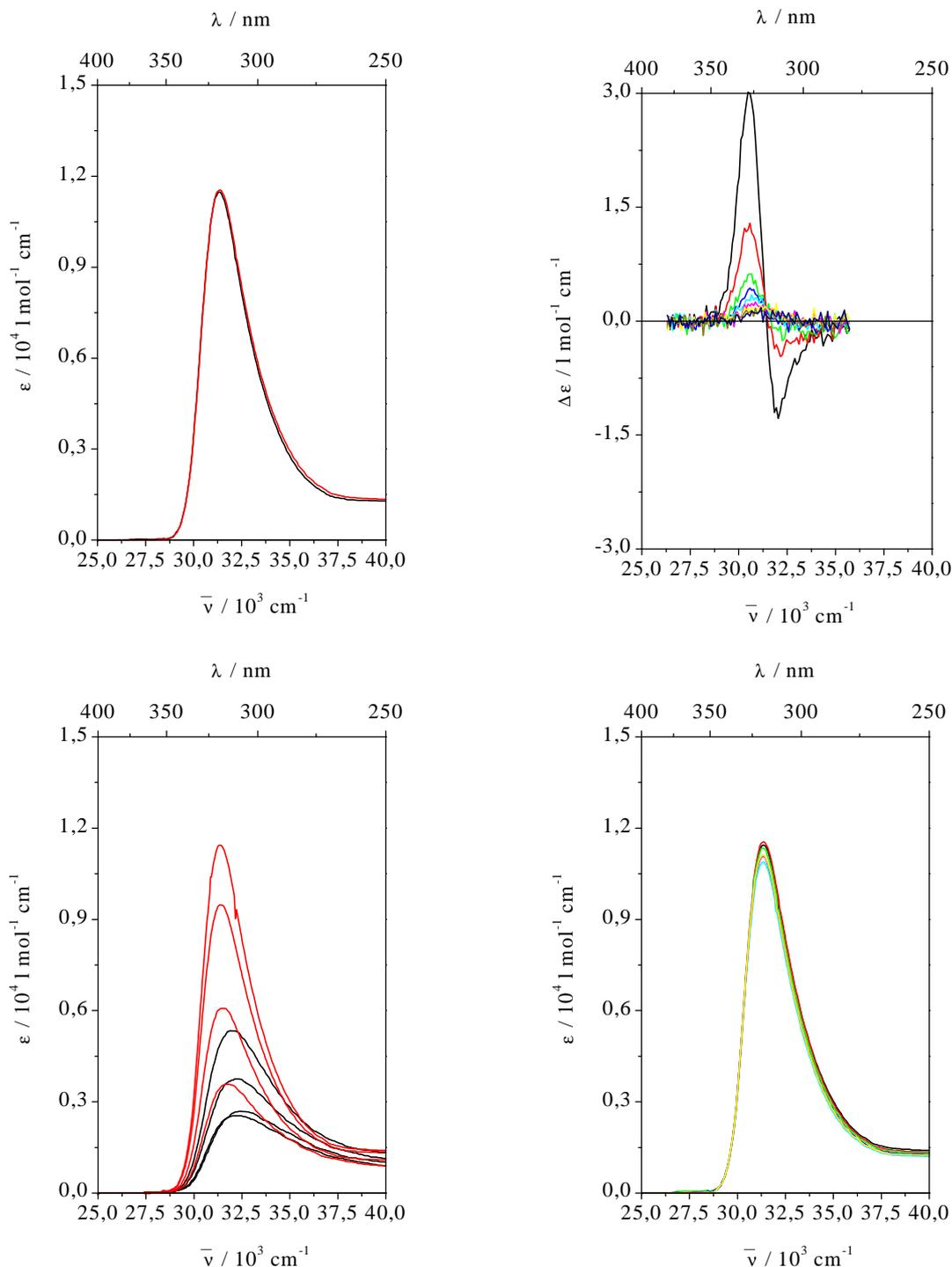


Abb. 8-12. UV- und CD-Spektren von PS_{85:15} der Serie 3 in THF ($T = 15^\circ\text{C}$; $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $d = 0.01 \text{ cm}$); UV-Spektren vor (—) und nach (—) einer Serie von SM CD und Erholungszeit von 8h (oben links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM CD im zeitlichen Abstand von 5 Minuten, erste Messung nicht dargestellt (oben rechts); (—) abnehmendes und (—) zunehmendes UV-Signal (in 1h Intervallen) nach einer Serie von SM CD (unten links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Entwicklung des UV-Signals nach "Erholung" bis zur nächsten Serie SM CD.

In Tabelle 8-6 sind die UV-spektroskopischen Daten aus obigem Experiment zusammengestellt und in Abbildung 8-13 der zugehörige zeitliche Verlauf von ϵ dargestellt.

Tab. 8-6. Zusammenstellung der Entwicklung des UV-Signals in Abhängigkeit vom Zeitpunkt des Experiments.

| Zeitpunkt | ϵ_{\max} [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] | Zeitpunkt | ϵ_{\max} [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] |
|---------------------|--|--|---|---------------------|--|--|---|
| S 1 vor CD | 12494 | 31348 | 2947 | S 2 + 34h | 11690 | 31348 | 3048 |
| S 1 nach CD | 6445 | 31847 | 4281 | S 2 + 37h | 11582 | 31348 | 3021 |
| S 1 + 1h | 5427 | 31847 | 4355 | S 2 + 40h | 11548 | 31348 | 3053 |
| S 1 + 2h | 4471 | 31847 | 4400 | S 2 + 43h | 11453 | 31348 | 3053 |
| S 1 + 3h | 3457 | 32051 | 5070 | S 3 vor CD + 45h | 11486 | 31348 | 3023 |
| S 1 + 4h | 3163 | 32103 | 5006 | S 3 nach CD | 5330 | 32051 | 4677 |
| S 1 + 5h | 3485 | 31847 | 4477 | S 3 + 47h | 3754 | 32258 | 5455 |
| S 1 + 6h | 4492 | 31646 | 3806 | S 3 + 48h | 2690 | 32362 | 6453 |
| S 1 + 7h | 5899 | 31496 | 3346 | S 3 + 49h | 2540 | 32206 | 6251 |
| S 2 vor CD + 21h | 11761 | 31348 | 3030 | S 3 + 50h | 3571 | 31797 | 4463 |
| S 2 nach CD | 8107 | 31447 | 3435 | S 3 + 51h | 6070 | 31596 | 3549 |
| S 2 + 23h | 7462 | 31447 | 3549 | S 3 + 52h | 9480 | 31348 | 3254 |
| S 2 + 24h | 5930 | 31646 | 3852 | S 3 + 53h | 11443 | 31348 | 3086 |
| S 2 + 25h | 5563 | 31646 | 3877 | S 3 + 54h | 11549 | 31348 | 3086 |
| S 2 + 27h | 7046 | 31447 | 3538 | S 3 + 55h | 11345 | 31348 | 3053 |
| S 2 + 28h | 9223 | 31348 | 3198 | S 3 + 56h | 11077 | 31348 | 3076 |
| S 2 + 29h | 11249 | 31348 | 3030 | S 3 + 59h | 10885 | 31348 | 3076 |
| S 2 + 30h | 11764 | 31348 | 3063 | S 3 + 62h | 11078 | 31348 | 3076 |
| S 2 + 31h | 11769 | 31299 | 3021 | S 3 + 65h | 11110 | 31348 | 3076 |

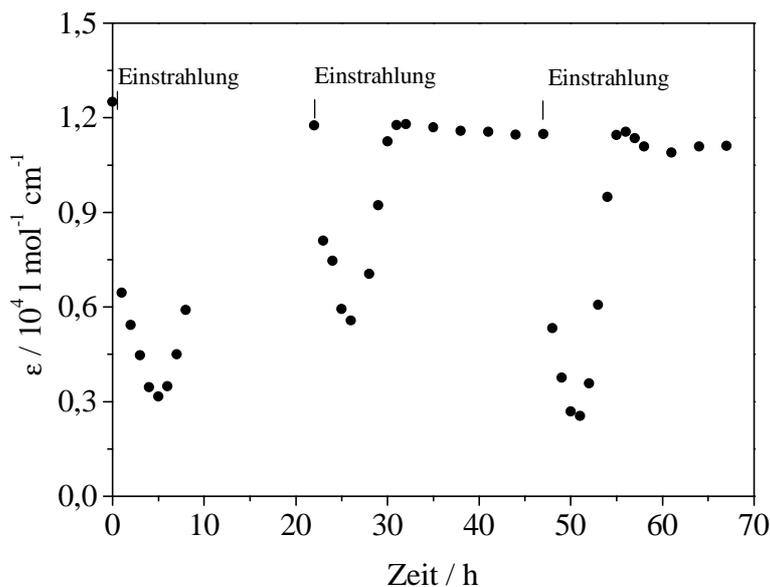


Abb. 8-13. Zeitlicher Verlauf der Extinktion im Maximum der Absorptionsbande für eine Probe von PS_{85:15} in THF. Es wurde dreimal jeweils für ca. 1h die Probe durch Messung von CD-Spektren belastet (Einstrahlung).

Insgesamt verringert sich ϵ_{\max} nach der Erholungsphase von einem zum nächsten Belastungsvorgang der Probe durch die CD-Messung um etwa 3%. Innerhalb einer Meßserie nehmen sowohl das UV- als auch das CD-Signal drastisch ab.

Für das beobachtete "dynamische" Verhalten der Probe liegt es nahe anzunehmen, daß bei der Messung im Dichrographen im bestrahlten Ausschnitt der Probe das Polymer photochemisch zerstört wird. Danach kommt es zu einer langsamen Diffusion von unzerstörtem Polymer aus dem Reservoir in den Bereich des Meßstrahls, was aufgrund des großen Volumenverhältnisses Reservoir zu bestrahltem Probenausschnitt (40:1) zu einer fast vollständigen Regeneration des UV-Signals führt. Um diese Annahme zu beweisen, wird das gleiche Experiment mit einer Küvette ohne Reservoir wiederholt. Erwartet wird dann eine deutlich stärkere Abnahme von ϵ_{\max} von einem zum nächsten Belastungsvorgang.

8.2.3.2. Messungen in einer Küvette der Schichtdicke 0.01cm ohne Reservoir

Von einer Probe PS_{85:15} in THF wurde zunächst ein UV-Spektrum gemessen, danach eine Serie von zehn CD-Schnellmessungen durchgeführt, wieder ein UV-Spektrum gemessen und dann die Entwicklung des UV-Signals im UV-Spektrometer verfolgt bis zur Konstanz des

Signals (Serie 1). Diese Prozedur wurde zwei weitere Male mit derselben Probe durchgeführt (Serie 2 und Serie 3) (Abb. 8-14).

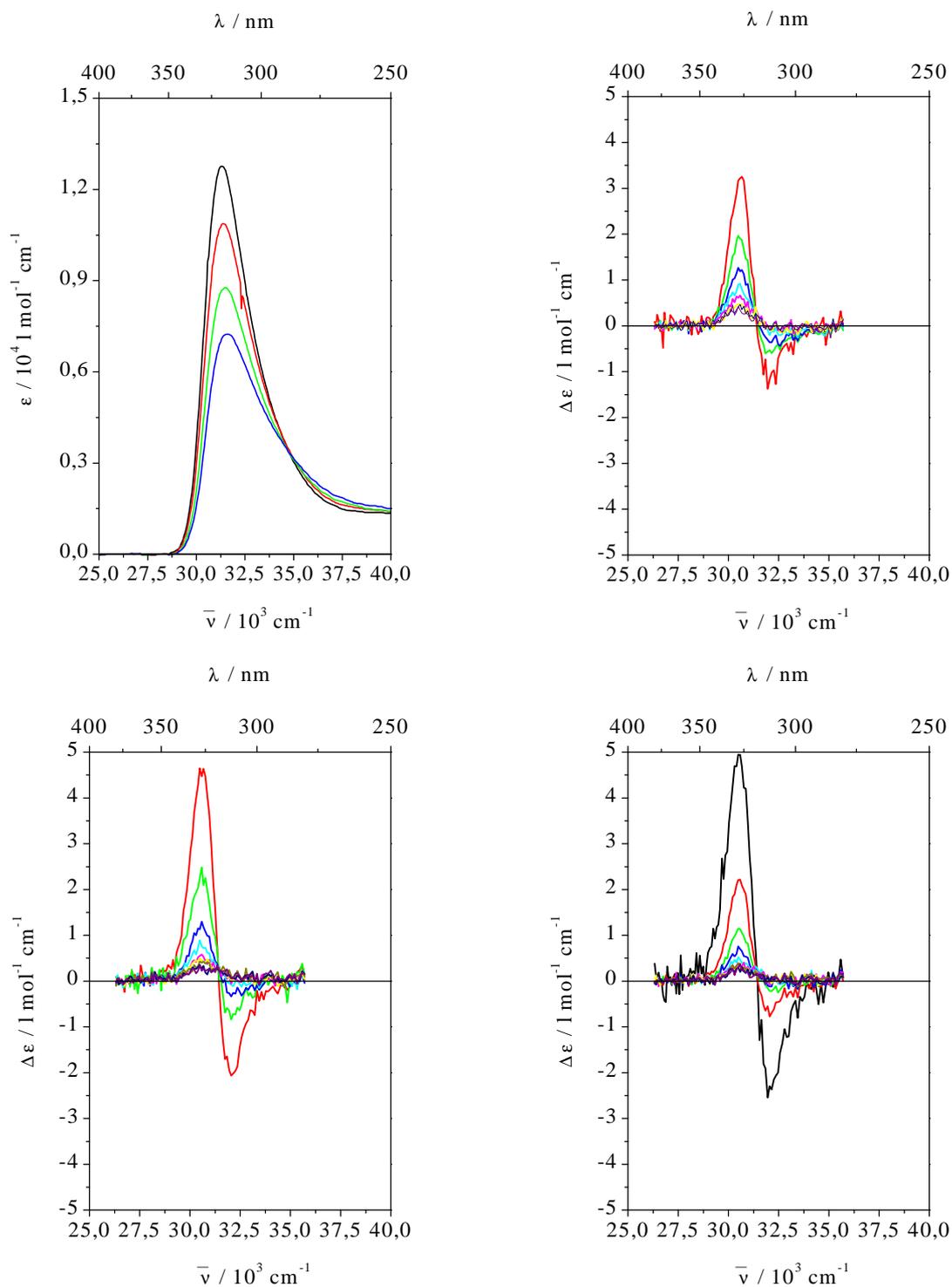


Abb. 8-14. UV- und CD-Spektren von PS_{85:15} in THF ($T = 15^\circ\text{C}$; $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$; $d = 0.01 \text{ cm}$); UV-Spektren vor (—), nach der (—) 1., (—) 2. und (—) 3. Serie von SM CD und Erholungszeit (oben links); (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM CD im zeitlichen Abstand von 5 Minuten, Serie 1 (oben rechts), Serie 2 (unten links), Serie 3 (unten rechts).

Den zugehörigen zeitlichen Verlauf von ϵ_{\max} zeigt Abb. 8-15. Durch die erste Einstrahlung verringert sich das UV-Signal um 15% (von $\epsilon = 12756$ auf $10856 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), durch die zweite um 19% (von $\epsilon = 10856$ auf $8777 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und durch die dritte Einstrahlung um 17%. (von $\epsilon = 8777$ auf $7259 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Gleichzeitig beobachtet man eine leichte Verschiebung des UV-Signals zu höheren Wellenzahlen (von 31348 auf 31596 cm^{-1}).

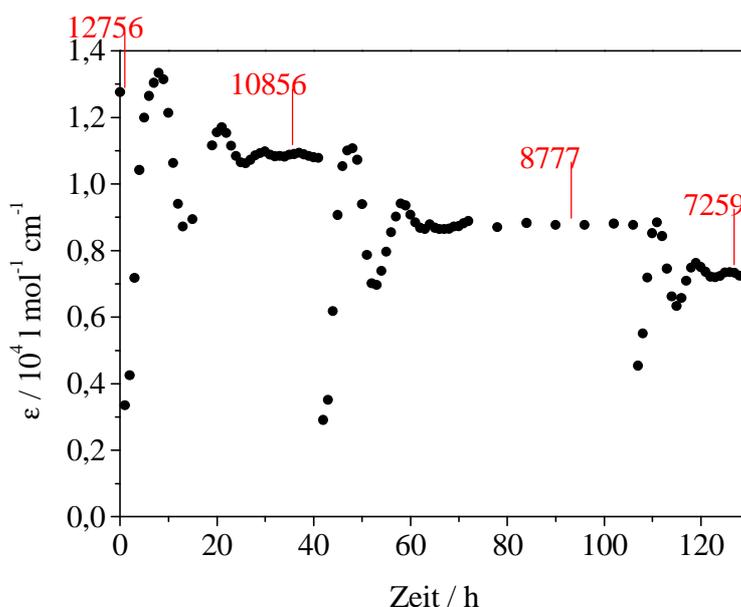


Abb. 8-15. Zeitlicher Verlauf der Extinktion im Maximum der Absorptionsbande für eine Probe von $\text{PS}_{85:15}$ in THF. Es wurde dreimal jeweils für ca. 1h die Probe durch Messung von CD-Spektren belastet (Einstrahlung).

Das bestrahlte Volumen in der Küvette ohne Reservoir beträgt etwa 15% des Gesamtvolumens der Küvette. Damit ist der hier erzielte Befund konsistent zu den Beobachtungen an der Küvette mit Reservoir. Es kann also definitiv davon ausgegangen werden, daß in der Küvette mit Reservoir mit der Zeit ein Konzentrationsausgleich mit nicht zersetztem Polymer aufgrund von Diffusion stattfindet. Möglicherweise erklärt der Prozeß des Konzentrationsausgleichs auch das Einpendeln des Signals während der Erholungsphase auf den Endwert.

8.2.4. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen in Cyclohexan

Alle spektroskopischen Untersuchungen in Cyclohexan wurden bei einer Temperatur ($T = 15^\circ\text{C}$) und einer Konzentration ($c = 10^{-2}$ mol/l) durchgeführt. Benutzt wurde eine Küvette der Schichtdicke $d = 0.01$ cm mit Reservoir. Grundsätzlich wurde zuerst das UV-Spektrum der Probe registriert, danach sowohl CD-Spektren mit normaler (NM) als auch schneller Meßgeschwindigkeit (SM). Untersucht wurden die Copolymere $\text{PS}_{97.5:2.5}$, $\text{PS}_{95:5}$, $\text{PS}_{92:8}$, $\text{PS}_{90:10}$ und $\text{PS}_{85:15}$. Aufgrund der geringen Signalintensität mußten die CD-Spektren bei einer sehr hohen Empfindlichkeit gemessen werden, was als Ursache für das extrem hohe Rauschen angesehen werden kann. Als Referenzprobe wurde bei der CD-Spektroskopie eine Probe aus derselben Einwaage benutzt, die jedoch keiner Lichtbelastung durch UV-Messung ausgesetzt war. Die Integration der Spektren wurde mittels des benutzten Auswerteprogrammes im Wellenlängenbereich 370-280 nm durchgeführt.

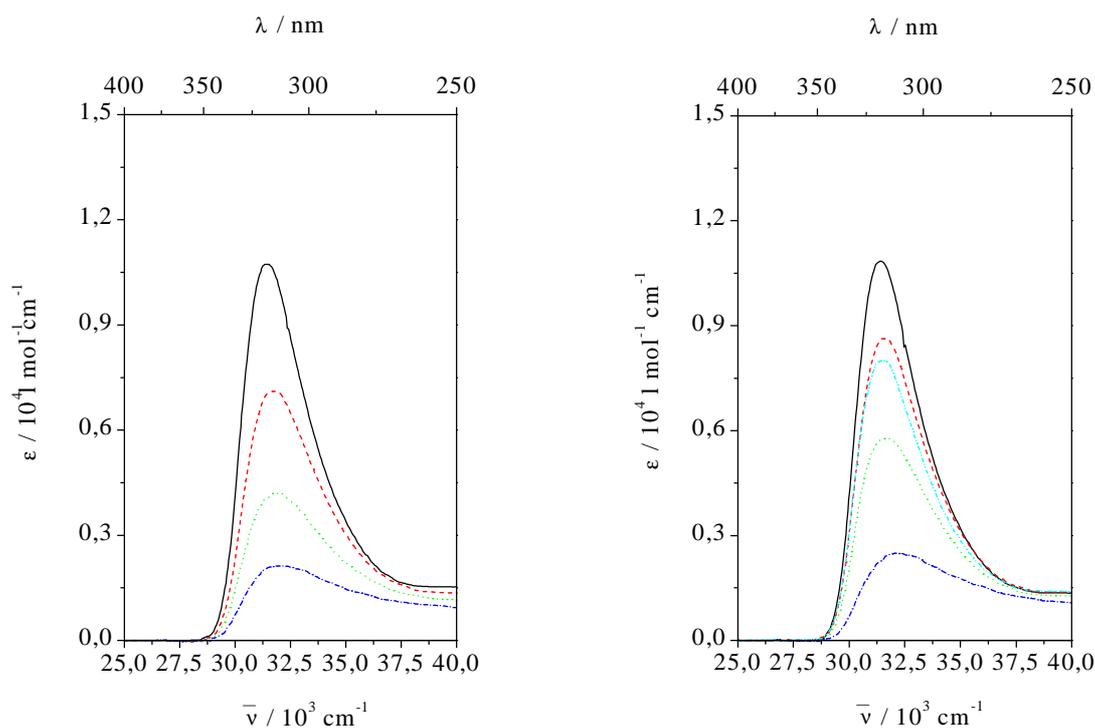


Abb. 8-16. UV-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm) (—) vor der ersten SM CD, (---) nach der ersten SM CD, (.....) nach der ersten NM CD, (-.-.-) nach der zweiten NM CD, (-.-.-) nach Erholungsphase: $\text{PS}_{97.5:2.5}$ (links); $\text{PS}_{95:5}$ (rechts).

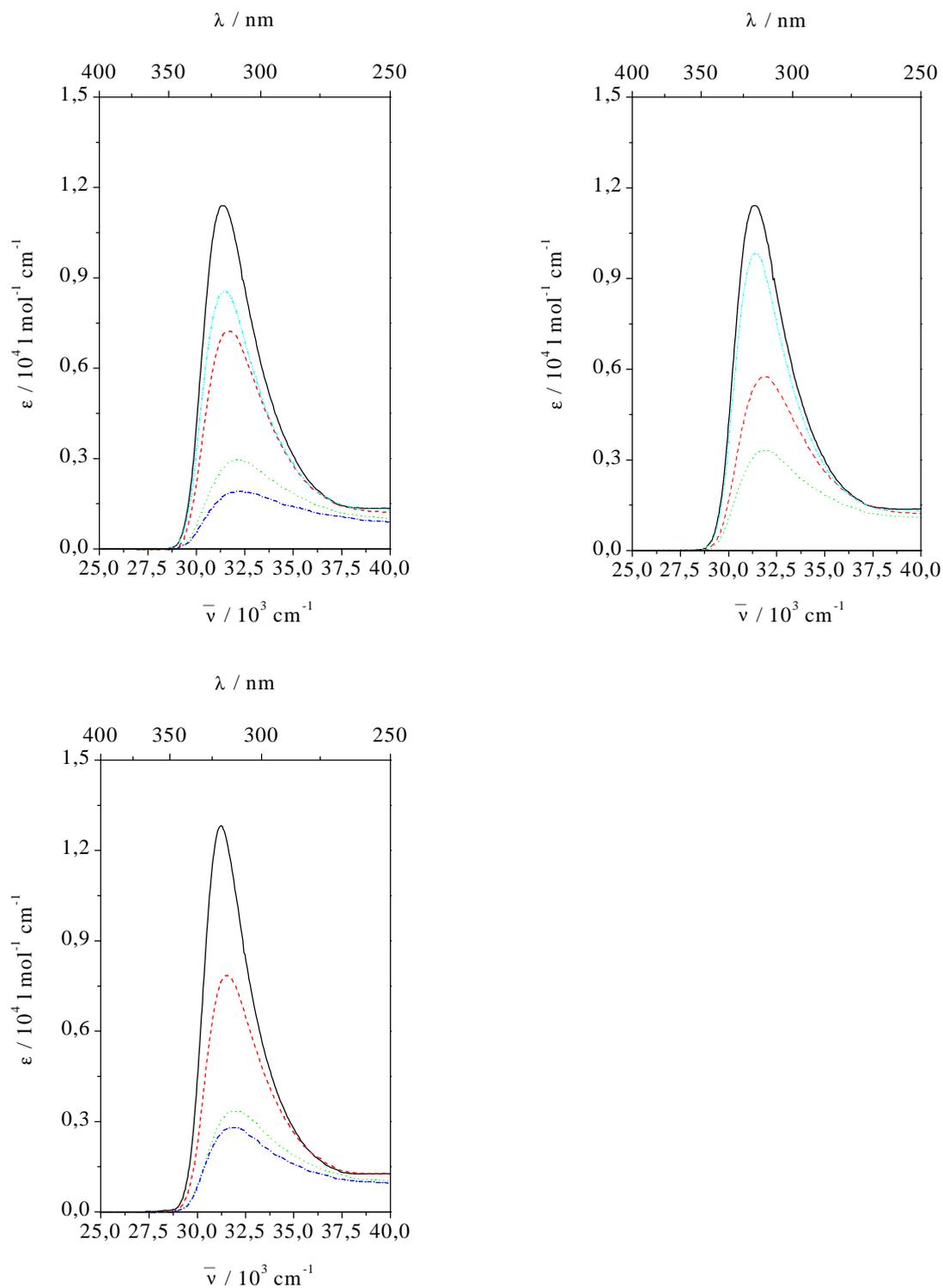


Abb. 8-17. UV-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) (—) vor der ersten SM CD, (---) nach der ersten SM CD, (.....) nach der ersten NM CD, (-.-.-) nach der zweiten NM CD, (---) nach Erholungsphase: PS_{92:8} (oben links); PS_{90:10} (oben rechts), PS_{85:15} (unten links).

Tab. 8-7. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01\text{cm}$).

| Probe | Zeitpunkt | ϵ_{\max} [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 370-280nm |
|------------------------|-----------|--|--|---|--|
| PS _{97.5:2.5} | vor CD | 10729 | 31447 | 3618 | 1404.6 |
| PS _{97.5:2.5} | nach SM | 7103 | 31746 | 4285 | 1036.3 |
| PS _{97.5:2.5} | nach NM 1 | 4201 | 31898 | 5016 | 680.6 |
| PS _{97.5:2.5} | nach NM 2 | 2126 | 32000 | - | 398.4 |
| PS _{95:5} | vor CD | 10841 | 31447 | 3504 | 1373.5 |
| PS _{95:5} | nach SM | 8632 | 31596 | 3880 | 1181.3 |
| PS _{95:5} | nach NM 1 | 5765 | 31696 | 4391 | 869.1 |
| PS _{95:5} | nach NM 2 | 2490 | 32103 | - | 456.2 |
| PS _{95:5} | Erholung | 7997 | 31496 | 3864 | 1103.0 |
| PS _{92:8} | vor CD | 11393 | 31397 | 3330 | 1390.9 |
| PS _{92:8} | nach SM | 7225 | 31696 | 3944 | 999.3 |
| PS _{92:8} | nach NM 1 | 2958 | 32103 | 5660 | 500.9 |
| PS _{92:8} | nach NM 2 | 1915 | 32258 | - | 360.9 |
| PS _{92:8} | Erholung | 8544 | 31496 | 3675 | 1131.3 |
| PS _{90:10} | vor CD | 11421 | 31348 | 3215 | 1382.3 |
| PS _{90:10} | nach SM | 5745 | 31898 | 4337 | 849.8 |
| PS _{90:10} | nach NM 1 | 3302 | 31898 | 5284 | 542.3 |
| PS _{90:10} | Erholung | 9826 | 31397 | 3346 | 1224.0 |
| PS _{85:15} | vor CD | 12822 | 31250 | 2859 | 1413.8 |
| PS _{85:15} | nach SM | 7842 | 31546 | 3595 | 1021.9 |
| PS _{85:15} | nach NM 1 | 3341 | 31949 | 5192 | 543.5 |
| PS _{85:15} | nach NM 2 | 2796 | 31949 | - | 464.3 |

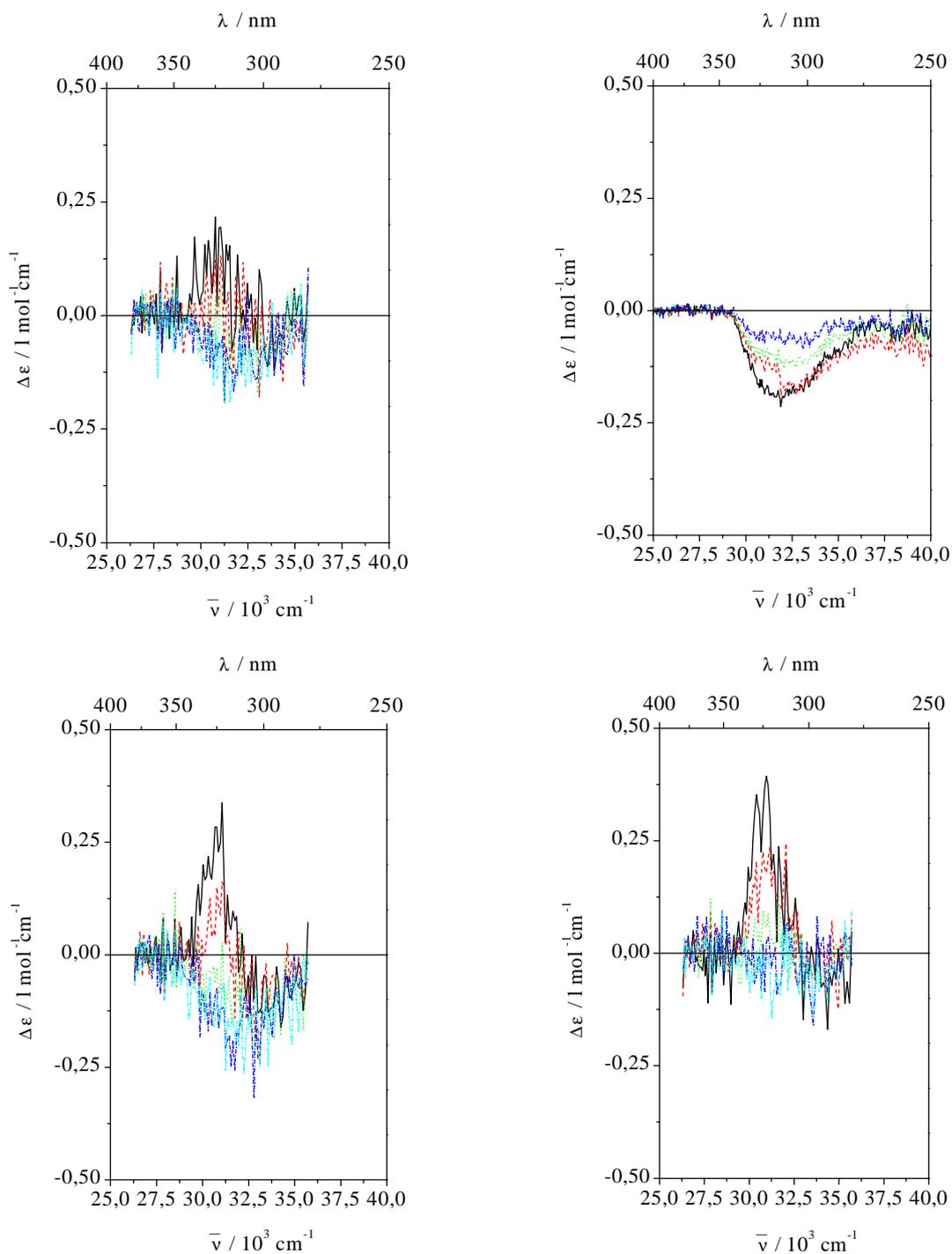


Abb. 8-18. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) PS_{97.5:2.5}:
 (—), (---), (····), (---), (---) SM in Zeitabständen von 5 Minuten (oben links);
 (—) 1. NM nach Schnellmesserie, (---) 2. NM nach Schnellmesserie und UV,
 (····) 3. NM, (---) 4. NM (oben rechts);
 CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) PS_{95:5}:
 (—), (---), (····), (---), (---) SM in Zeitabständen von 5 Minuten, 1. Messung
 (unten links), 2. Messung (unten rechts).

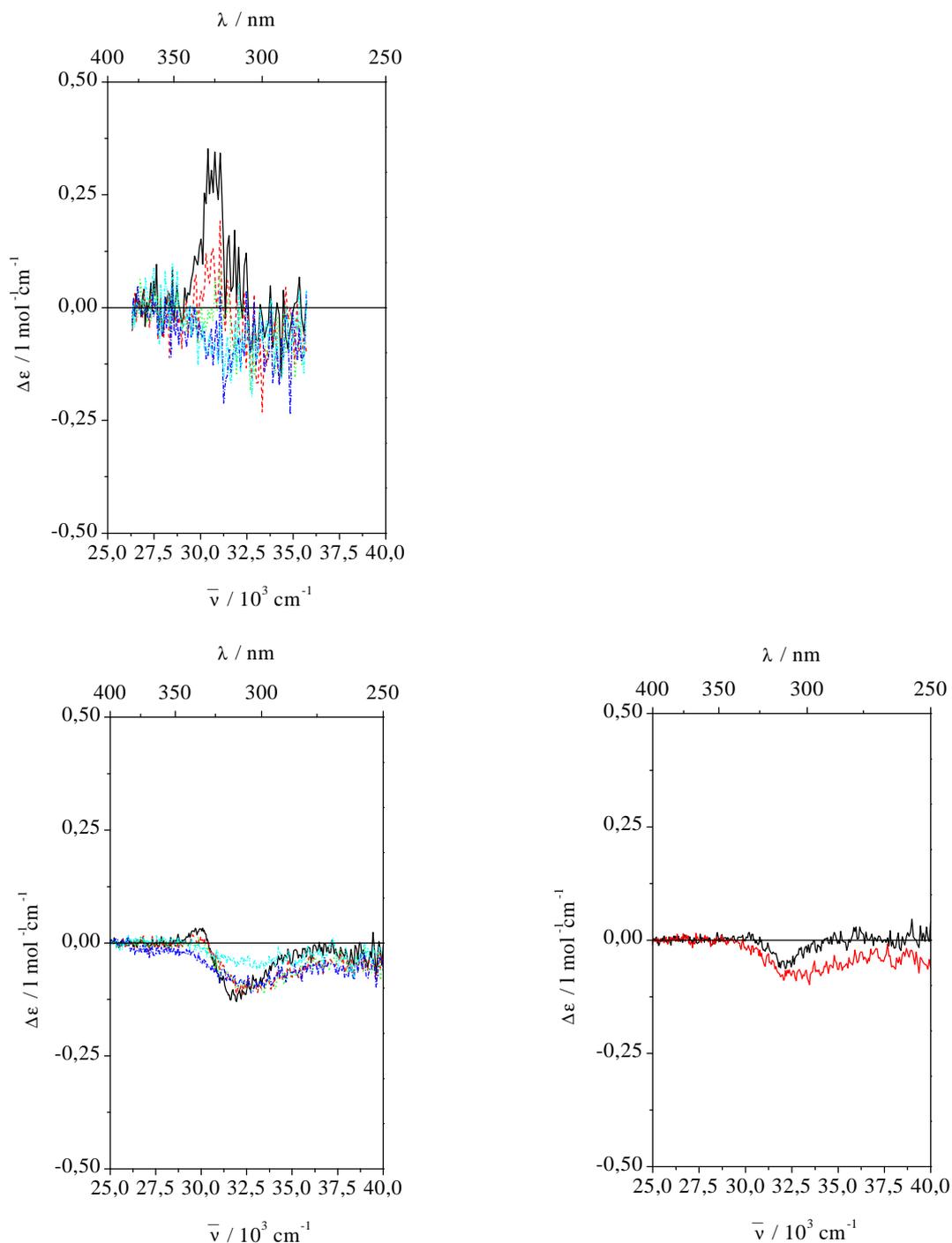


Abb. 8-19. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) $\text{PS}_{95:5}$:
 (—), (---), (⋯⋯), (---), (---) SM in Zeitabständen von 5 Minuten
 Referenzprobe (oben links);
 CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) $\text{PS}_{95:5}$:
 (—) 1. NM nach Schnellmesserie, (---) 2. NM nach Schnellmesserie und UV,
 (⋯⋯) 3. NM, (---) 4. NM, (---) 5. NM (unten links); (—) NM ursprüngliche
 Probe, (—) NM Referenzprobe (unten rechts).

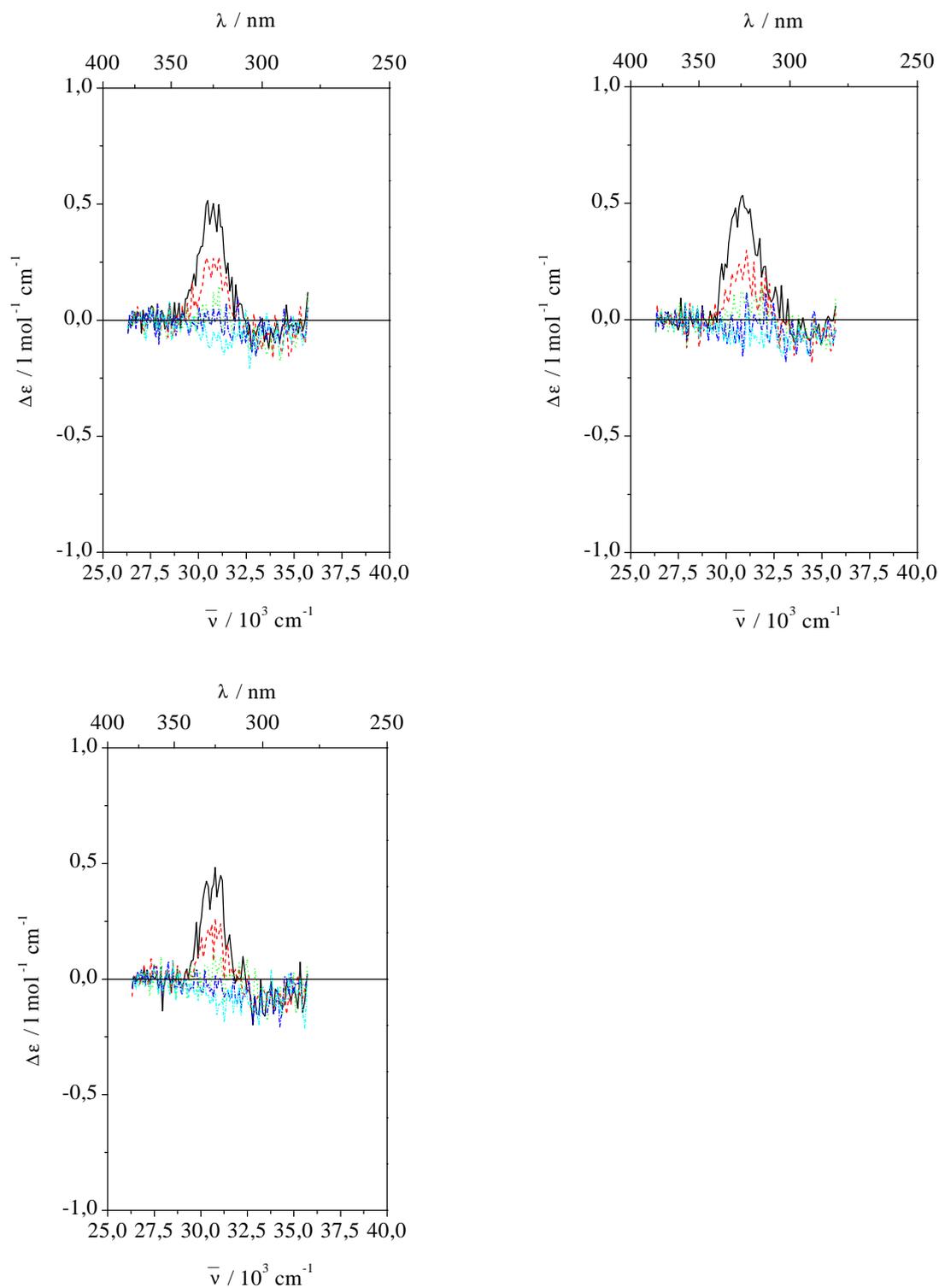


Abb. 8-20. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^{\circ}\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm) PS_{92:8}:
 (—), (---), (⋯), (-·-·-), (-·-·-) Schnellmessungen in Zeitabständen von 5
 Minuten, 1. Messung (oben links), 2. Messung (oben rechts), Referenzprobe
 (unten links).

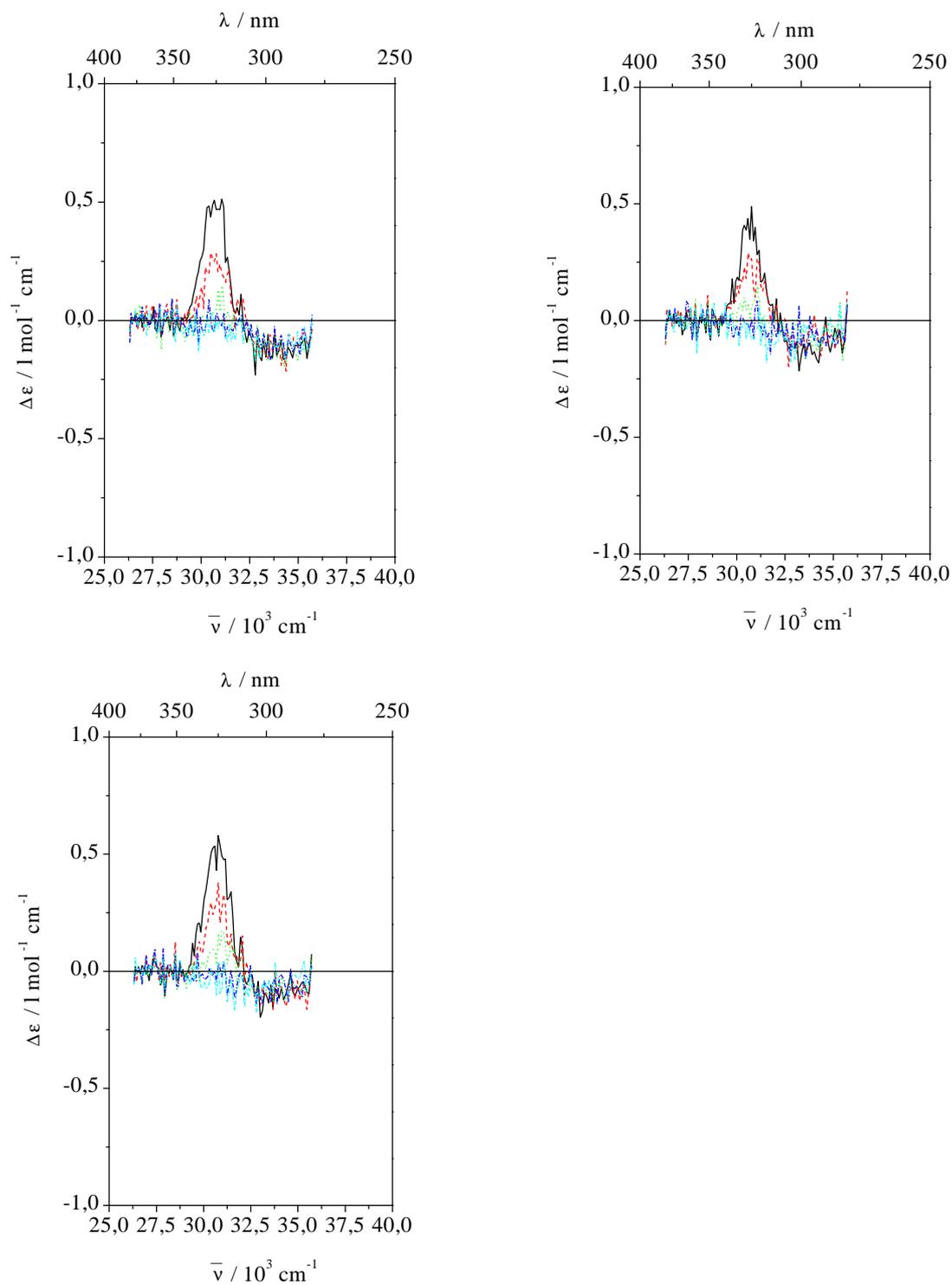


Abb. 8-21. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^{\circ}\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) $\text{PS}_{90:10}$: (—), (---), (⋯), (---), (---) Schnellmessungen in Zeitabständen von 5 Minuten, 1. Messung (oben links), 2. Messung (oben rechts), Referenzprobe (unten links).

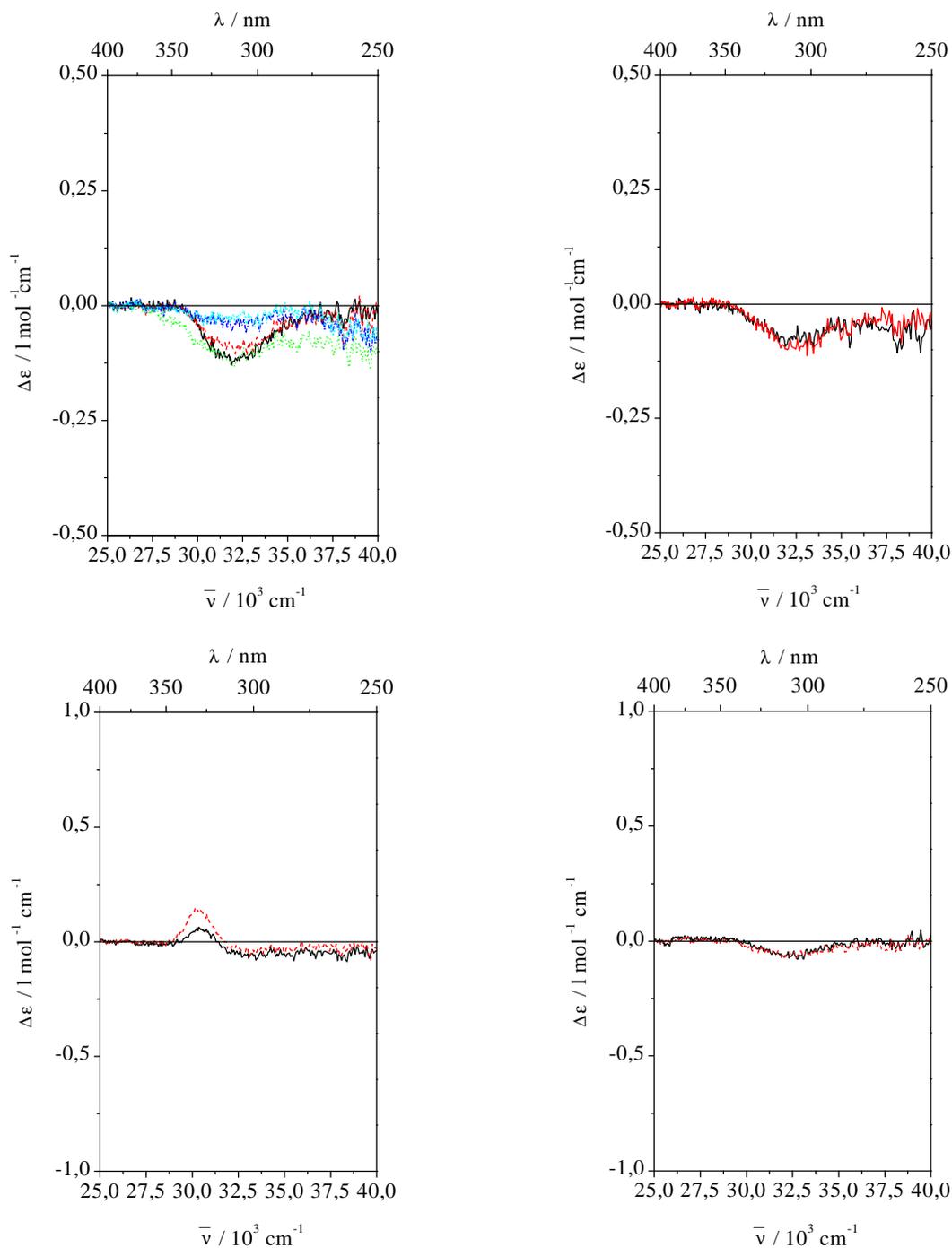


Abb. 8-22. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm) PS_{92:8}:
 (—) 1. NM nach Schnellmesserie, (- - -) 2. NM nach Schnellmesserie und UV,
 (· · · ·) 3. NM, (- · - ·) 4. NM, (- · - ·) 5. NM (oben links); (—) NM ursprüngliche
 Probe, (—) NM Referenzprobe (oben rechts);
 CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm) PS_{90:10}:
 (—) 1. NM nach Schnellmesserie, (- - -) 2. NM nach Schnellmesserie und UV
 (unten links); (—) NM ursprüngliche Probe, (—) NM Referenzprobe (unten
 rechts).

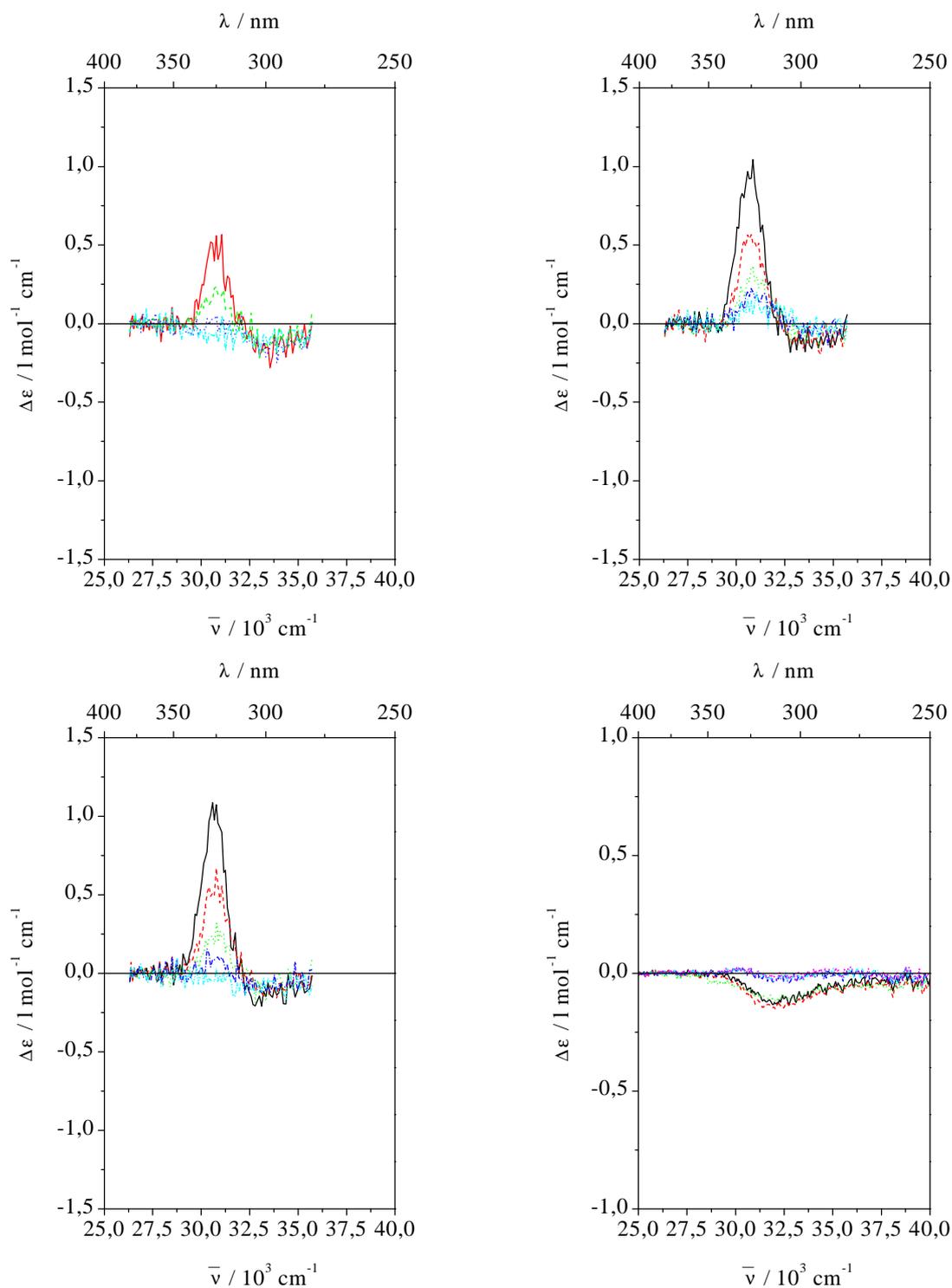


Abb. 8-23. CD-Spektren in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm) $\text{PS}_{85:15}$: (—), (---), (⋯), (---), (⋯) Schnellmessungen in Zeitabständen von 5 Minuten, 1. Messung (oben links), 2. Messung (oben rechts), Referenzprobe (unten links); (—) 1. NM nach Schnellmesserie, (---) 2. NM nach Schnellmesserie und UV, (⋯) 3. NM, (---) 4. NM, (⋯) 5. NM (unten rechts).

Tab. 8-8. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$ gemessen an PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$).

| Probe | Messung | Tag 1 $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | Tag1 $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] | Tag 2 $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | Tag2 $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] | Referenz $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | Referenz $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] |
|------------------------|---------|---|---|---|---|--|---|
| PS _{97.5:2.5} | SM 1 | 30769 | 0.185 | - | - | - | - |
| PS _{97.5:2.5} | NM 1 | 31746 | -0.178 | - | - | - | - |
| PS _{95:5} | SM 1 | 30960 | 0.311 | 30769 | 0.373 | 30769 | 0.310 |
| PS _{95:5} | NM 1 | 31847 | -0.116 | 31847 | -0.049 | 31847 | -0.074 |
| PS _{92:8} | SM 1 | 30864 | 0.475 | 30960 | 0.482 | 30769 | 0.460 |
| PS _{92:8} | NM 1 | 31949 | -0.122 | 31949 | -0.098 | 31949 | -0.098 |
| PS _{90:10} | SM 1 | 30675 | 0.508 | 30675 | 0.465 | 30675 | 0.527 |
| PS _{90:10} | NM 1 | 30534 | 0.051 | 32206 | -0.067 | 32206 | -0.067 |
| PS _{85:15} | SM 1 | - | - | 30769 | 0.969 | 30675 | 1.020 |
| PS _{85:15} | NM 1 | 31847 | -0.145 | - | - | - | - |

| chiraler Anteil [%] | Messung | Tag 1 Fläche + | Tag1 Fläche - | Tag 2 Fläche + | Tag2 Fläche - | Referenz Fläche + | Referenz Fläche - |
|------------------------|---------|----------------|---------------|----------------|---------------|-------------------|-------------------|
| PS _{97.5:2.5} | SM 1 | 0.01066 | -0.00400 | - | - | - | - |
| PS _{97.5:2.5} | NM 1 | 0.00003 | -0.02954 | - | - | - | - |
| PS _{95:5} | SM 1 | 0.01326 | -0.00864 | 0.02008 | -0.00508 | 0.01666 | -0.00422 |
| PS _{95:5} | NM 1 | 0.00106 | -0.01227 | 0.00102 | -0.00349 | 0.00005 | -0.01296 |
| PS _{92:8} | SM 1 | 0.02732 | -0.00403 | 0.03212 | -0.00369 | 0.02203 | -0.00844 |
| PS _{92:8} | NM 1 | 0.00007 | -0.01655 | 0 | -0.01563 | 0 | -0.01552 |
| PS _{90:10} | SM 1 | 0.02436 | -0.01232 | 0.01925 | -0.01105 | 0.02762 | -0.00893 |
| PS _{90:10} | NM 1 | 0.00224 | -0.01033 | 0.00046 | -0.00771 | 0.00009 | -0.00956 |
| PS _{85:15} | SM 1 | - | - | 0.04855 | -0.01023 | 0.04938 | -0.01262 |
| PS _{85:15} | NM 1 | - | -0.01748 | - | - | - | - |

8.2.5. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen in THF

Die spektroskopischen Untersuchungen in THF in Abhängigkeit vom Anteil an chiralem Comonomer wurden bei einer Temperatur ($T = 15^{\circ}\text{C}$) und bei den Konzentrationen $c = 10^{-2}$ mol/l (Kap 8.2.5.1) und $c = 10^{-4}$ mol/l (Kap 8.2.5.2.) durchgeführt. Benutzt wurde eine Küvette der Schichtdicke $d = 0.01$ cm mit Reservoir bzw. eine Standardküvette der Schichtdicke 1cm. Grundsätzlich wurde zuerst das UV-Spektrum der Probe registriert, danach sowohl CD-Spektren mit schneller (SM) als auch normaler (NM) Meßgeschwindigkeit, wobei CD-Spektren mit normaler Meßgeschwindigkeit nur bei der Schichtdicke $d = 0.01$ cm zur Verfügung stehen. Untersucht wurden die Copolymere $\text{PS}_{97.5:2.5}$, $\text{PS}_{95:5}$, $\text{PS}_{92:8}$, $\text{PS}_{90:10}$ und $\text{PS}_{85:15}$ und $\text{PS}_{80:20}$. In den Kapiteln 8.2.5.3. und 8.2.5.4. wird die Temperaturabhängigkeit der UV- und CD-Spektren für Proben von $\text{PS}_{80:20}$ und $\text{PS}_{92:8}$ jeweils der Konzentration $c = 10^{-4}$ mol/l und der Schichtdicke $d = 1$ cm untersucht. Für eine Probe von $\text{PS}_{80:20}$ wurde bei $T = -5^{\circ}\text{C}$ und einer Schichtdicke von $d = 1$ cm die Konzentrationsabhängigkeit der UV- und CD-Spektren in Kap. 8.2.5.5. dargestellt. Da immer mit der gleichen Schichtdicke gearbeitet wurde, nimmt das Rauschen in den UV-Spektren besonders im kurzwelligen Bereich mit sinkender Konzentration stark zu, da die bei niedrigster Konzentration gemessenen Extinktionen selbst im Maximum unter 0.1 lagen. Der Einfluß der Temperierzeit für einige ausgewählte Konzentrationen von $\text{PS}_{80:20}$ in THF auf die Spektren wird in Kap. 8.2.5.6. gezeigt. In Kap. 8.2.5.7. sind die CD-Spektren gezeigt, die erhalten werden, wenn eine Probe von $\text{PS}_{80:20}$ mit der Konzentration $c = 10^{-2}$ mol/l durch kontinuierliches Messen von CD-Spektren (SM) über einen Zeitraum von 42 Stunden zersetzt wird.

Als Referenzprobe wurde bei der CD-Spektroskopie eine Probe aus derselben Einwaage benutzt, die jedoch keiner Lichtbelastung durch UV-Messung ausgesetzt war. Die Integration der Spektren wurde mittels des benutzten Auswerteprogrammes im Wellenlängenbereich 370-280 nm durchgeführt.

8.2.5.1. Proben von PS_{80:20} in THF bei einer Konzentration von 10⁻² mol/l

In der Abb. 8-24 und den Tab. 8-9 und 8-10 sind zunächst die Ergebnisse erhalten bei CD-Schnellmessung dargestellt.

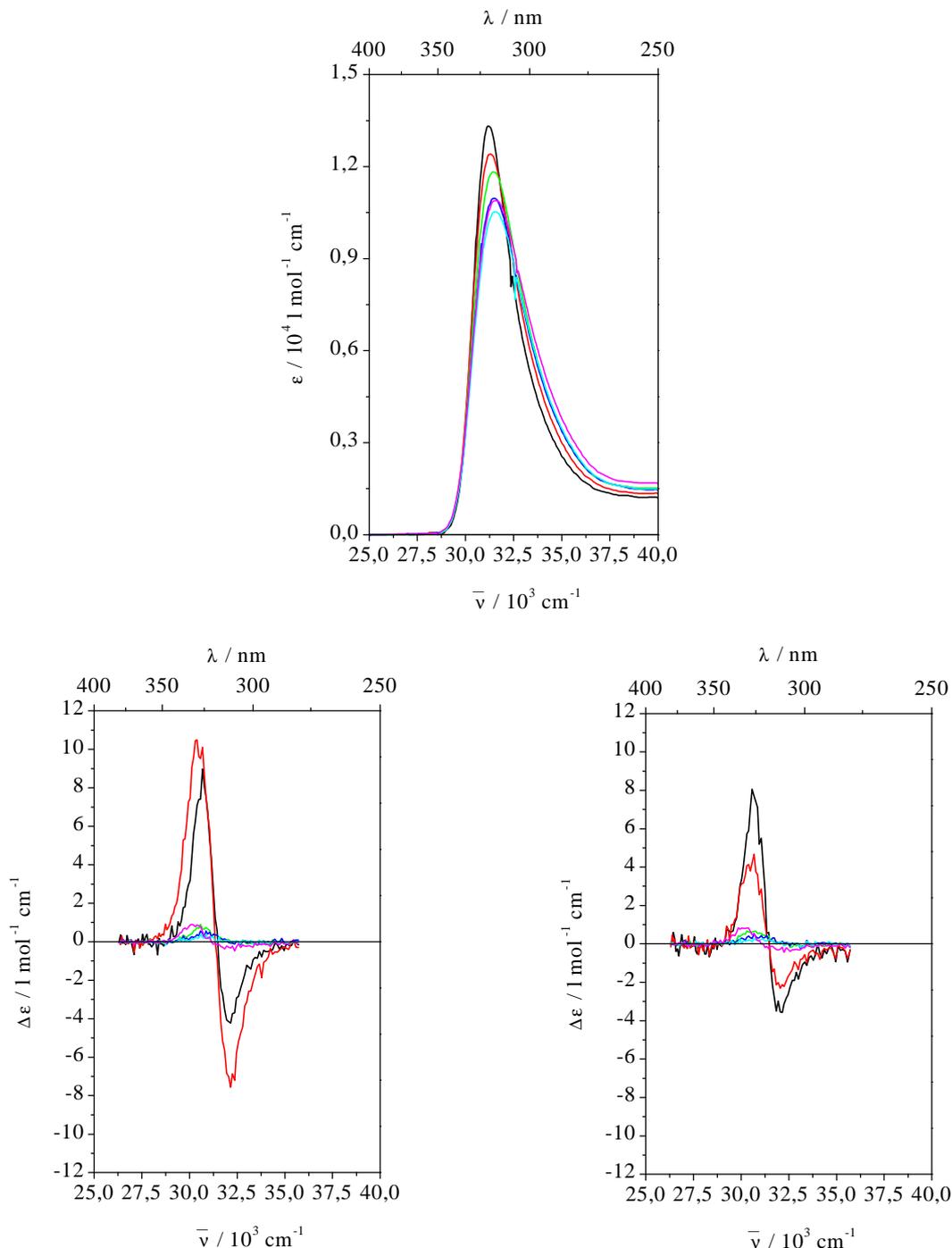


Abb. 8-24. UV-Spektren (oben), CD-Spektren SM unmittelbar nach UV (unten links) und Referenzprobe (unten rechts) von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm), chiraler Anteil (—) 20%, (—) 15%, (—) 10%, (—) 8%, (—) 5%, (—) 2.5%.

Tab. 8-9. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF (T = 15°C, c = 10⁻² mol/l, d = 0.01 cm).

| Probe | ϵ_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 370-280 nm |
|------------------------|-------------------|--|---------------------------------------|---|
| PS _{80:20} | 13298 | 31250 | 2592 | 1257.8 |
| PS _{85:15} | 12412 | 31299 | 3021 | 1302.0 |
| PS _{90:10} | 11819 | 31397 | 3330 | 1317.1 |
| PS _{92:8} | 10966 | 31496 | 3475 | 1248.1 |
| PS _{95:5} | 10524 | 31546 | 3624 | 1224.5 |
| PS _{97.5:2.5} | 10885 | 31546 | 3770 | 1297.6 |

Tab. 8-10. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF (T = 15°C, c = 10⁻² mol/l, d = 0.01 cm):
vor UV

| Probe | $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|------------------------|---|---|--|--|--|---|---|--|--|
| PS _{80:20} | 8.977 | 30675 | 1033 | 0.31149 | 31497 | -4.226 | 32154 | 1141 | -0.18406 |
| PS _{85:15} | 9.636 | 30488 | 1462 | 0.47480 | 31348 | -7.564 | 32154 | 1246 | -0.33178 |
| PS _{90:10} | 0.900 | 30581 | 1000 | 0.03778 | - | - | - | - | -0.00794 |
| PS _{92:8} | 0.435 | 30675 | - | 0.02658 | - | - | - | - | -0.00710 |
| PS _{95:5} | 0.405 | 30864 | - | 0.01470 | - | - | - | - | -0.00724 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.788 | 30303 | 1259 | 0.03787 | 31348 | -0.214 | 32258 | - | 0.02516 |

Referenz

| Probe | $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|------------------------|--|--|---|--|---|--|--|---|--|
| PS _{80:20} | 8.060 | 30581 | 1033 | 0.28104 | 31480 | -3.543 | 32051 | 1177 | -0.18054 |
| PS _{85:15} | 4.206 | 30581 | 1294 | 0.18260 | 31447 | -2.312 | 32051 | 1249 | -0.12373 |
| PS _{90:10} | 0.655 | 30675 | - | 0.03588 | - | - | - | - | -0.00883 |
| PS _{92:8} | 0.378 | 30769 | - | 0.02832 | - | - | - | - | -0.00533 |
| PS _{95:5} | 0.253 | 30675 | - | 0.01738 | - | - | - | - | -0.00619 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.824 | 30303 | 1176 | 0.03471 | 31348 | -0.443 | 32258 | - | -0.02700 |

In der Abb. 8-25 und den Tab. 8-11 und 8-12 sind zunächst die Ergebnisse erhalten bei CD-Schnellmessung dargestellt.

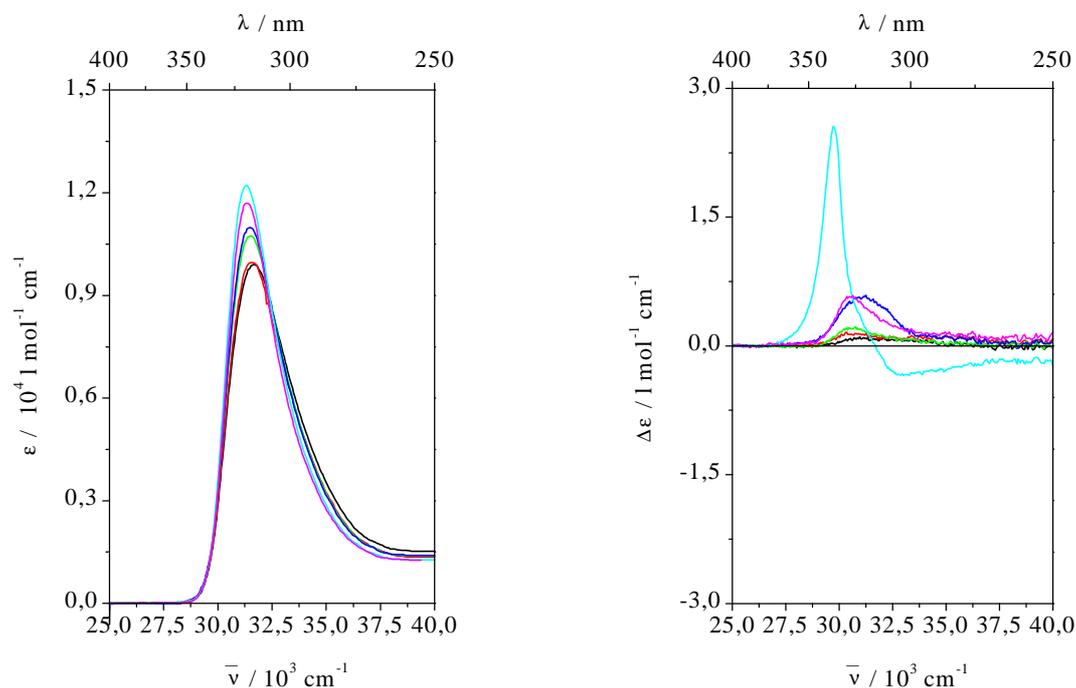


Abb. 8-25. UV-Spektren (links) von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$), chiraler Anteil (—) 2.5%, (—) 5%, (—) 8%, (—) 10%, (—) 15%, (—) 20%; CD-Spektren NM unmittelbar nach UV (rechts) von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$), chiraler Anteil (—) 2.5%, (—) 5%, (—) 8%, (—) 10%, (—) 15%, (—) 20%.

Tab. 8-11. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande aus NM an PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm).

| Probe | ϵ_{\max} [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 370-280 nm |
|------------------------|--|---|--|---|
| PS _{97.5:2.5} | 9908 | 31696 | 3746 | 1316.0 |
| PS _{95:5} | 9958 | 31596 | 3595 | 1283.7 |
| PS _{92:8} | 10734 | 31496 | 3424 | 1339.3 |
| PS _{90:10} | 10983 | 31496 | 3351 | 1346.7 |
| PS _{85:15} | 12214 | 31348 | 2960 | 1376.8 |
| PS _{80:20} | 11689 | 31348 | 2920 | 1315.1 |

Tab. 8-12. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm).

| Probe | $\Delta\epsilon_{\max}$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|------------------------|--|--|---|--|---|--|--|---|--|
| PS _{97.5:2.5} | 0.067 | 30581 | - | 0.01165 | - | - | - | - | -0.00082 |
| PS _{95:5} | 0.132 | 30441 | - | 0.02515 | - | - | - | - | -0.00002 |
| PS _{92:8} | 0.209 | 30441 | - | 0.02164 | - | - | - | - | -0.00017 |
| PS _{90:10} | 0.569 | 31104 | 2907 | 0.06402 | - | - | - | - | -0.00007 |
| PS _{85:15} | 2.556 | 29718 | 1045 | 0.10801 | 31696 | -0.339 | 32841 | - | -0.04650 |
| PS _{80:20} | 0.584 | 30628 | 2161 | 0.06451 | - | - | - | - | -0.00000 |

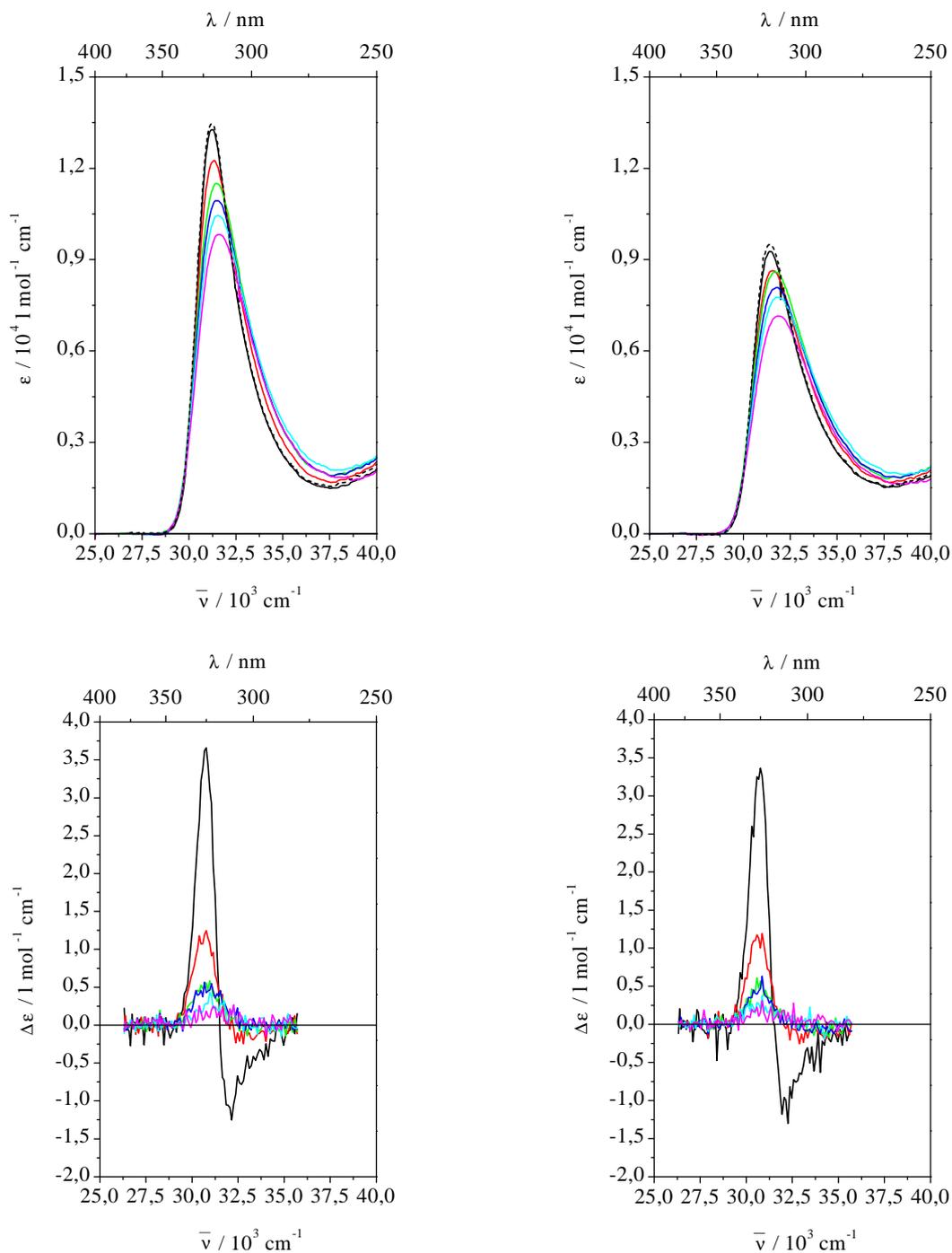
8.2.5.2. Proben von PS_{80:20} in THF bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l

Abb. 8-26. UV-Spektren vor (oben links) und nach CD SM (oben rechts) von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm), chiraler Anteil (—) 20%, (---) 20% 2.Tag, (—) 15%, (—) 10%, (—) 8%, (—) 5%, (—) 2.5%; CD-Spektren SM unmittelbar nach UV (unten links) und Referenzprobe (unten rechts) von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm), chiraler Anteil (—) 20%, (—) 15%, (—) 10%, (—) 8%, (—) 5%, (—) 2.5%.

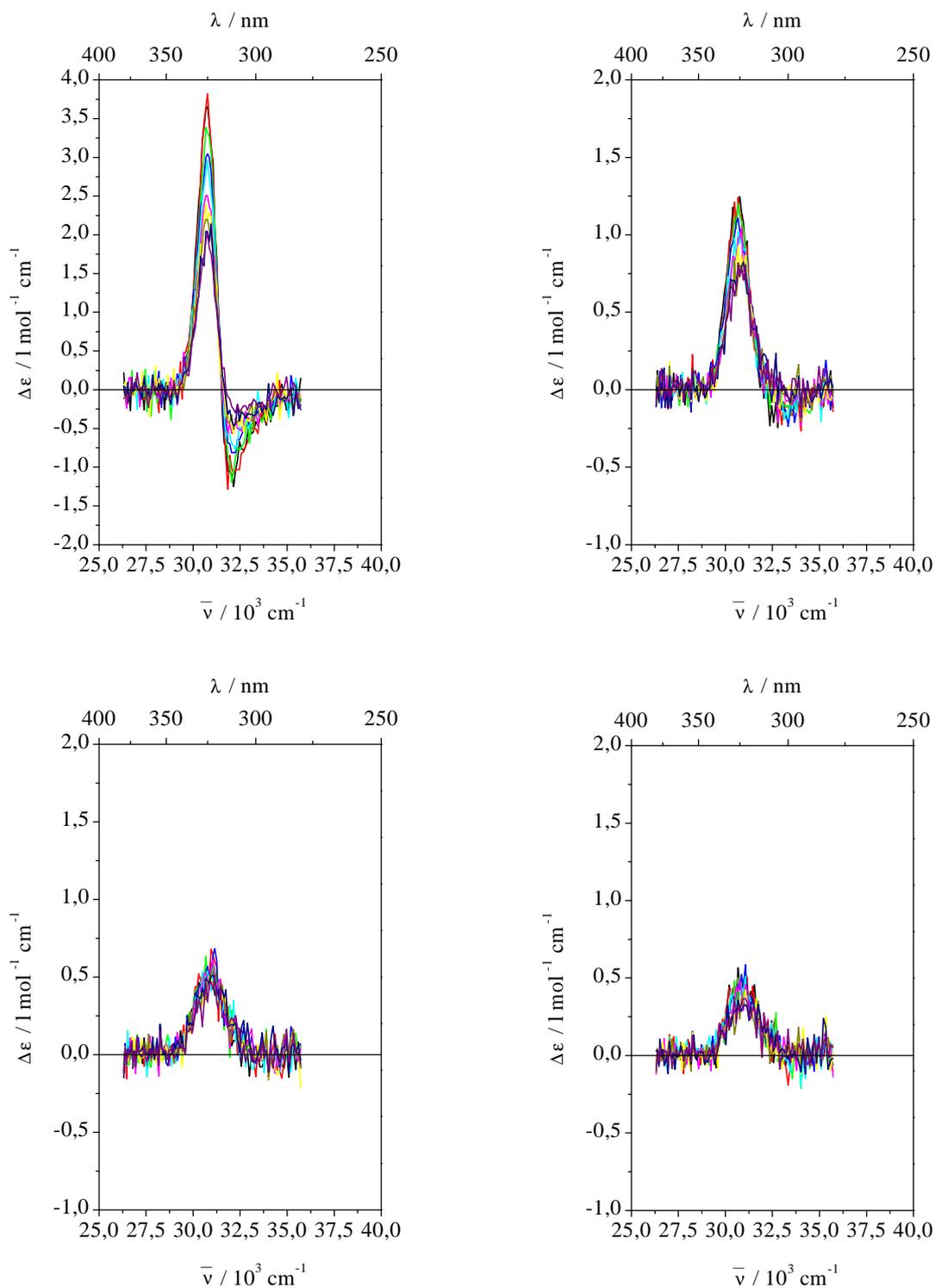


Abb. 8-27. CD-Spektren von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm): (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM im zeitlichen Abstand von 5 Minuten; PS_{80:20} (oben links), PS_{85:15} (oben rechts), PS_{90:10} (unten links), PS_{92:8} (unten rechts).

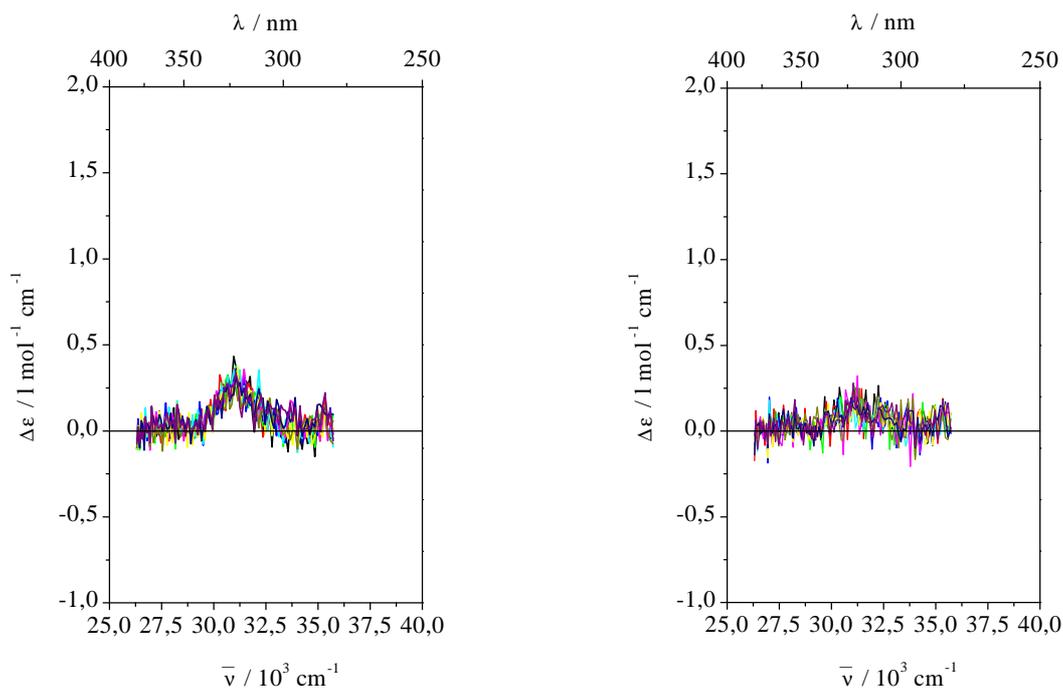


Abb. 8-28. CD-Spektren von PS in THF in Abhängigkeit vom chiralen Anteil ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$): (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM im zeitlichen Abstand von 5 Minuten; PS_{95:5} (links), PS_{97.5:2.5} (rechts).

Tab. 8-13. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{max}}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$).

| Probe | vor CD | | | | nach CD | | |
|---------------------------------|--|---|--|---|--|---|--|
| | ϵ_{max} [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 370-280 nm | ϵ_{max} [l mol^{-1} cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] |
| PS _{80:20} | 13265 | 31250 | 2556 | 1246.2 | 9272 | 31447 | 3060 |
| PS _{80:20} (2. Tag) | 13463 | 31201 | 2565 | - | 9495 | 31447 | 3083 |
| PS _{85:15} | 12259 | 31348 | 3025 | 1280.0 | 8642 | 31546 | 2993 |
| PS _{90:10} | 11507 | 31447 | 3408 | 1297.1 | 8596 | 31746 | 3865 |
| PS _{92:8} | 10936 | 31496 | 3514 | 1498.4 | 8086 | 31797 | 3985 |
| PS _{95:5} | 10456 | 31546 | 3724 | 1237.5 | 7757 | 31847 | 4252 |
| PS _{97.5:2.5} | 9830 | 31596 | 3740 | 1169.6 | 7139 | 31898 | 4203 |

Tab. 8-14. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS-Proben verschiedenen chiralen Anteils in THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm):
nach UV

| Probe | $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|--------------------------------|---|---|--|--|--|---|---|--|--|
| PS _{80:20} | 3.657 | 30769 | 1105 | 0.13354 | 31500 | -1.089 | 32051 | 1249 | -0.06130 |
| PS _{80:20} (2.Tag) | 3.292 | 30769 | 1105 | 0.12534 | 31546 | -0.862 | 32154 | 1303 | -0.04811 |
| PS _{85:15} | 1.895 | 30769 | 1130 | 0.05982 | 31696 | -0.418 | 32154 | - | -0.01119 |
| PS _{90:10} | 0.555 | 30769 | - | 0.03464 | - | - | - | - | -0.00522 |
| PS _{92:8} | 0.458 | 30960 | - | 0.03634 | - | - | - | - | -0.00291 |
| PS _{95:5} | 0.379 | 31056 | - | 0.02294 | - | - | - | - | -0.00454 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.250 | 31153 | - | 0.01859 | - | - | - | - | -0.00182 |

Referenz

| Probe | $\Delta\epsilon_{\max}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|------------------------|---|---|--|--|--|---|---|--|--|
| PS _{80:20} | 3.362 | 30769 | 1063 | 0.12440 | 31546 | -1.180 | 31949 | 1312 | -0.06447 |
| PS _{85:15} | 1.177 | 30581 | 1318 | 0.05586 | 32051 | - | - | - | -0.01192 |
| PS _{90:10} | 0.610 | 30581 | - | 0.03050 | - | - | - | - | -0.00640 |
| PS _{92:8} | 0.470 | 30769 | - | 0.02603 | - | - | - | - | -0.00659 |
| PS _{95:5} | 0.266 | 30675 | - | 0.02230 | - | - | - | - | -0.00314 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.235 | 31348 | - | 0.01897 | - | - | - | - | -0.00204 |

8.2.5.3. Temperaturabhängigkeit für PS_{80:20} bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l

Messungen wurden bei den Temperaturen $T = 25^{\circ}\text{C}$, 15°C , 5°C und -5°C durchgeführt.

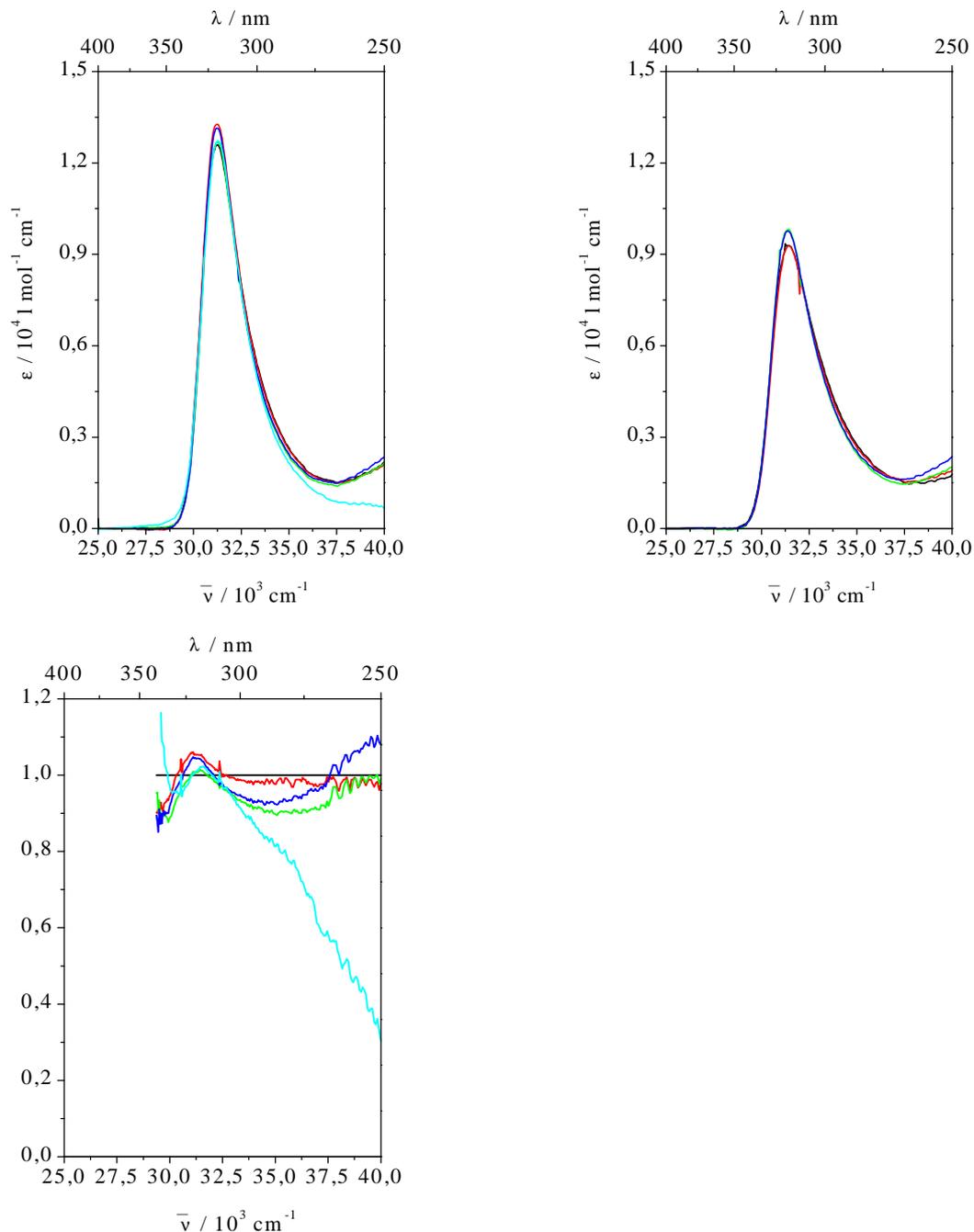


Abb. 8-29. UV-Spektren von PS_{80:20} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm) in Abhängigkeit von der Temperatur: vor SM CD (oben links) und nach SM CD (oben rechts): (—) $T = 25^{\circ}\text{C}$, 1 h Temperierzeit; (—) $T = 15^{\circ}\text{C}$, 1 h Temperierzeit; (—) $T = 5^{\circ}\text{C}$, Temperierzeit Wochenende; (—) $T = 5^{\circ}\text{C}$, 1 h Temperierzeit; (—) $T = -5^{\circ}\text{C}$, Temperierzeit Nacht; Division der UV-Spektren (unten links) durch Spektrum bei $T = 25^{\circ}\text{C}$, (—) $T = 25^{\circ}\text{C}$, (—) $T = 15^{\circ}\text{C}$, (—) $T = 5^{\circ}\text{C}$ (Wochenende), (—) $T = 5^{\circ}\text{C}$ (1h), (—) $T = -5^{\circ}\text{C}$.

Tab. 8-15. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm).

| T [°C] | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 380-270 nm |
|------------------------------------|--|---|--|---|
| 25 vor CD (1h temp.) | 12597 | 31250 | 2715 | 1227.1 |
| 25 nach CD (1h temp.) | 9282 | 31348 | 3190 | 993.6 |
| 15 vor CD (1h temp.) | 13265 | 31250 | 2556 | 1246.2 |
| 15 nach CD (1h temp.) | 9272 | 31447 | 3071 | 966.2 |
| 5 vor CD (Wochenende temp.) | 12684 | 31250 | 2551 | 1188.0 |
| 5 nach CD (Wochenende temp.) | 9816 | 31397 | 2863 | 981.1 |
| 5 vor CD (1h temp.) | 13143 | 31250 | 2495 | 1213.3 |
| 5 nach CD (1h temp.) | 9762 | 31397 | 2886 | 984.5 |
| -5 vor CD (Nacht temp.) | 12726 | 31250 | 2545 | 1194.9 |

Lediglich für die Temperatur von $T = 5^\circ\text{C}$ gibt es Messungen nach zwei unterschiedlichen Temperierzeiten.

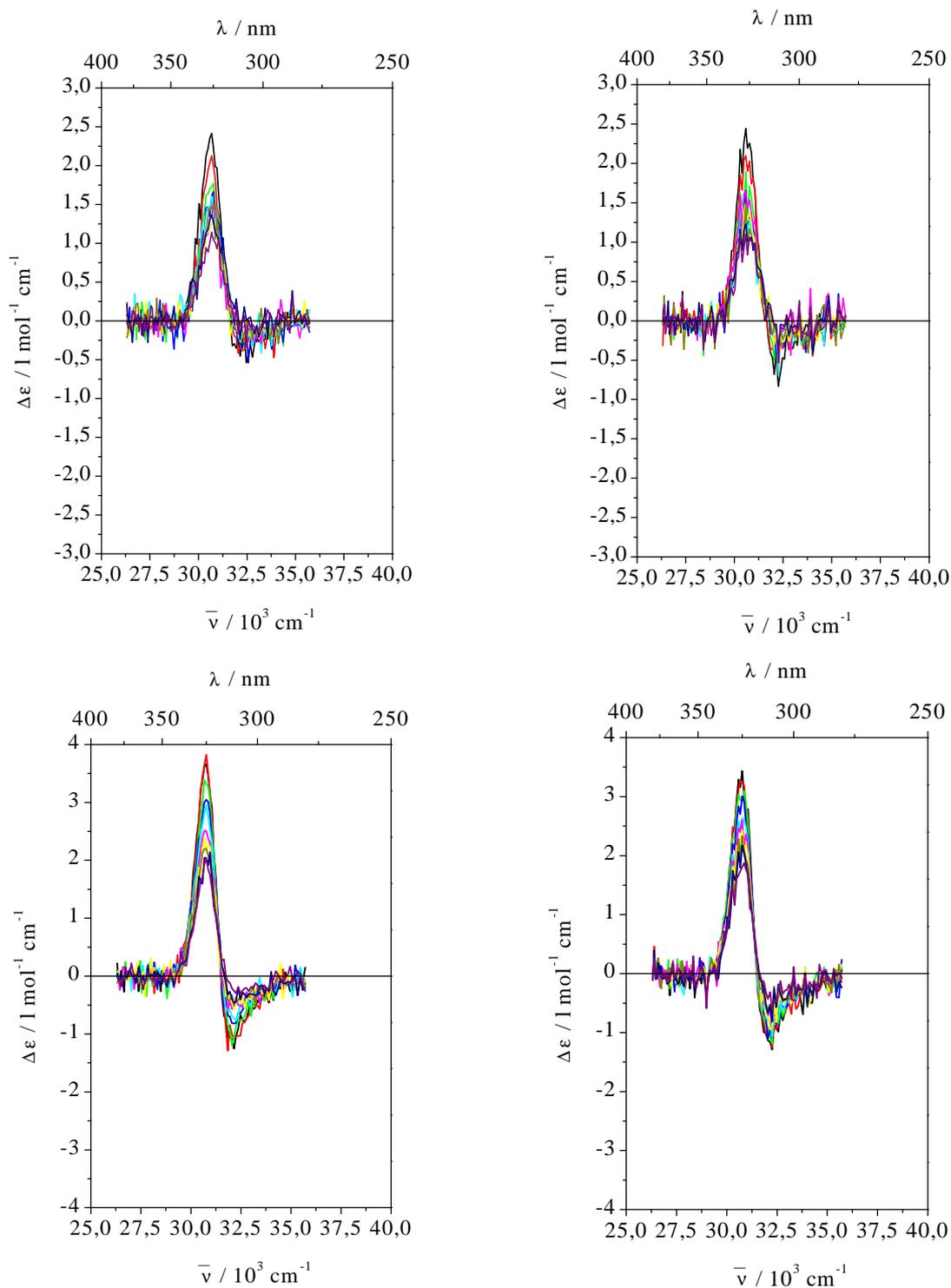


Abb. 8-30. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm) in Abhängigkeit von der Temperatur, (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM: T = 25°C, 1h temperiert (oben links), Referenzprobe T = 25°C, 1h temperiert (oben rechts), T = 15°C, 1h temperiert (unten links), Referenzprobe T = 15°C, 1h temperiert (unten rechts).

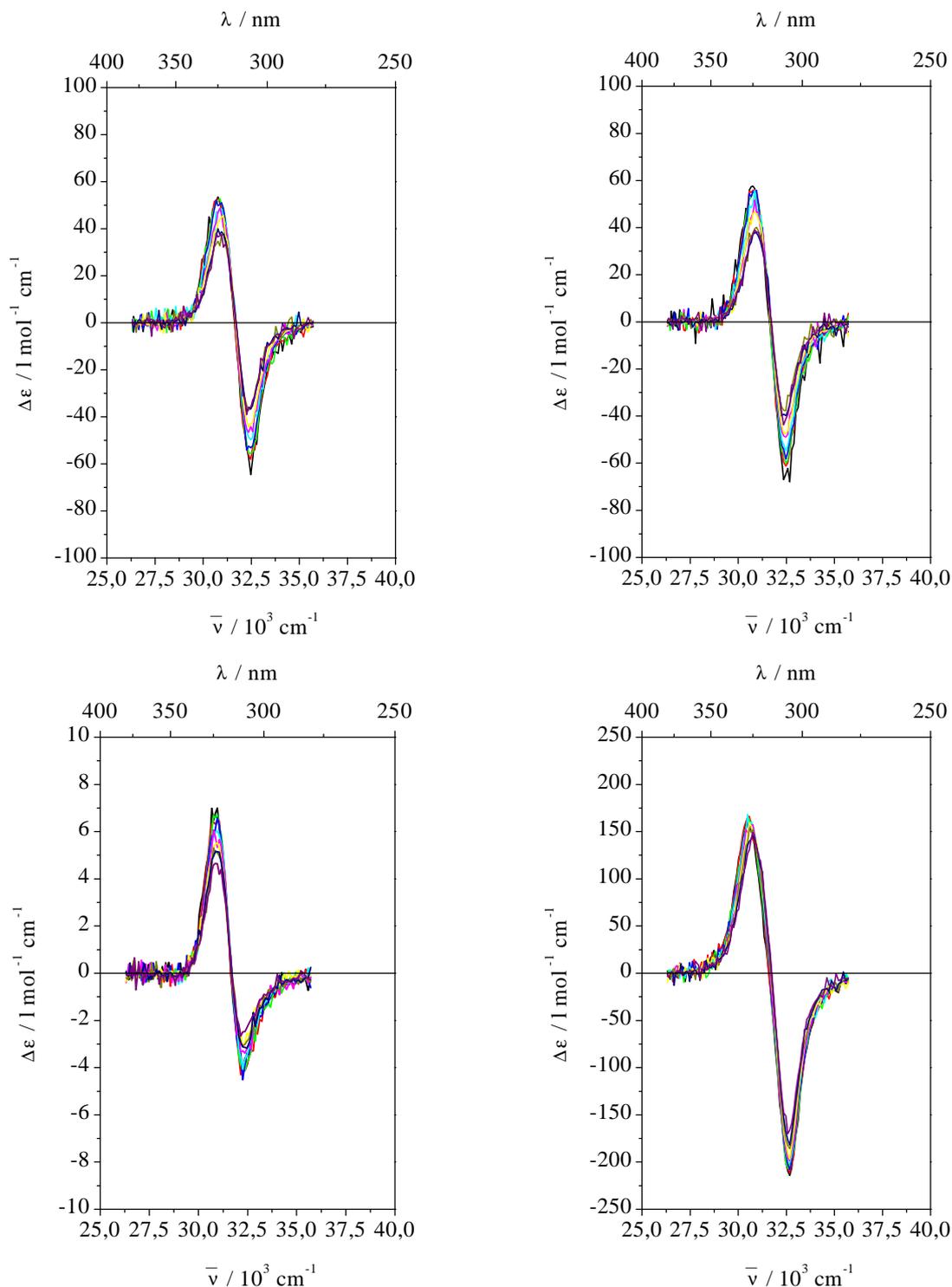


Abb. 8-31. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm) in Abhängigkeit von der Temperatur, (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM: $T = 5^{\circ}\text{C}$, über Wochenende temperiert (oben links), Referenzprobe $T = 5^{\circ}\text{C}$, über Wochenende temperiert (oben rechts), $T = 5^{\circ}\text{C}$, 1h temperiert (unten links), $T = -5^{\circ}\text{C}$ über Nacht temperiert (unten rechts).

Tab. 8-16. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = 25°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 2.414 (30675) | 1213 | 0.09706 | - | - | - | -0.02321 |
| 2 | 2.130 (30675) | 1123 | 0.08306 | - | - | - | -0.02206 |
| 3 | 1.724 (30675) | 1220 | 0.07403 | - | - | - | -0.01784 |
| 4 | 1.611 (30675) | 1220 | 0.06315 | - | - | - | -0.02625 |
| 5 | 1.604 (30675) | 1123 | 0.07115 | - | - | - | -0.01328 |
| 6 | 1.526 (30769) | 1123 | 0.06096 | - | - | - | -0.01311 |
| 7 | 1.297 (30769) | 1130 | 0.05757 | - | - | - | -0.01237 |
| 8 | 1.438 (30675) | 1220 | 0.06363 | - | - | - | -0.01043 |
| 9 | 1.368 (30675) | 1327 | 0.07097 | - | - | - | -0.00741 |
| 10 | 1.046 (30769) | 1408 | 0.05382 | - | - | - | -0.00899 |

Tab. 8-17. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = 25°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 2.445 (30581) | 1123 | 0.09611 | 31646 | -0.652 (32362) | - | -0.03481 |
| 2 | 2.099 (30581) | 1172 | 0.08684 | - | - | - | -0.02723 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|------|---------|---|---|---|----------|
| 3 | 1.892 (30581) | 1101 | 0.07373 | - | - | - | -0.02247 |
| 4 | 1.657 (30581) | 1078 | 0.06005 | - | - | - | -0.02016 |
| 5 | 1.487 (30581) | 1220 | 0.05886 | - | - | - | -0.02256 |
| 6 | 1.654 (30581) | 1123 | 0.07636 | - | - | - | -0.01423 |
| 7 | 1.468 (30581) | 1220 | 0.06150 | - | - | - | -0.01917 |
| 8 | 1.168 (30769) | 1220 | 0.05461 | - | - | - | -0.02223 |
| 9 | 1.021 (30675) | 1507 | 0.06011 | - | - | - | -0.01275 |
| 10 | 1.062 (30769) | 1318 | 0.05324 | - | - | - | -0.01578 |

Tab. 8-18. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = 15°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|---|---|--|---|---|---|
| 1 | 3.657 (30769) | 1105 | 0.13354 | 31497 | -1.089 (32051) | 1467 | -0.06130 |
| 2 | 3.645 (30675) | 1021 | 0.13282 | 31506 | -1.080 (32154) | 1467 | -0.06238 |
| 3 | 3.323 (30769) | 1052 | 0.11964 | 31526 | -1.047 (32154) | - | -0.05944 |
| 4 | 3.045 (30769) | 1085 | 0.11621 | 31546 | -0.810 (32154) | - | -0.04305 |
| 5 | 2.960 (30769) | 1085 | 0.10932 | 31571 | -0.775 (32258) | 1160 | -0.03998 |
| 6 | 2.503 (30769) | 1085 | 0.09442 | 31546 | -0.537 (32154) | - | -0.03740 |
| 7 | 2.287 (30864) | 1130 | 0.09039 | 31646 | -0.391 (32362) | - | -0.03337 |
| 8 | 2.197 (30769) | 1097 | 0.08502 | 31660 | -0.419 (32258) | - | -0.02936 |
| 9 | 2.043 (30769) | 1039 | 0.07860 | 31679 | -0.440 (32258) | - | -0.03077 |
| 10 | 1.931 (30675) | 1080 | 0.07625 | 31746 | -0.298 (32258) | - | -0.01970 |

Tab. 8-19. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = 15°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 3.293 (30581) | 1105 | 0.12102 | 31520 | -1.161 (32154) | 1249 | -0.07139 |
| 2 | 3.262 (30675) | 1033 | 0.11888 | 31487 | -0.989 (32154) | - | -0.06424 |
| 3 | 2.946 (30675) | 1190 | 0.12115 | 31516 | -1.085 (32154) | 1357 | -0.05497 |
| 4 | 2.835 (30581) | 1160 | 0.11146 | 31546 | -0.940 (32154) | - | -0.05777 |
| 5 | 2.593 (30864) | 1090 | 0.09730 | 31506 | -0.811 (32154) | - | -0.05473 |
| 6 | 2.398 (30675) | 1130 | 0.10183 | 31580 | -0.607 (32154) | - | -0.04066 |
| 7 | 2.218 (30675) | 1190 | 0.09408 | 31546 | -0.936 (32258) | 1149 | -0.04563 |
| 8 | 2.098 (30864) | 1130 | 0.08486 | 31546 | -0.611 (32051) | - | -0.04065 |
| 9 | 2.032 (30864) | 1039 | 0.07654 | 31620 | -0.542 (32154) | - | -0.04292 |
| 10 | 1.810 (30769) | 1190 | 0.07772 | 31646 | -0.481 (32362) | - | -0.03009 |

Tab. 8-20. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = 5°C, über Wochenende temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 53.55 (30769) | 1386 | 2.3582 | 31625 | -64.62 (32468) | 1129 | -2.5700 |
| 2 | 52.67 (30769) | 1378 | 2.3661 | 31646 | -58.06 (32468) | 1161 | -2.4940 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|------|--------|-------|----------------|------|---------|
| 3 | 51.47 (30769) | 1341 | 2.4596 | 31671 | -55.37 (32468) | 1208 | -2.3932 |
| 4 | 50.38 (30864) | 1332 | 2.3276 | 31666 | -53.18 (32468) | 1129 | -2.2057 |
| 5 | 48.60 (30864) | 1385 | 2.2589 | 31696 | -49.76 (32468) | 1208 | -1.9991 |
| 6 | 48.72 (30864) | 1209 | 2.0297 | 31679 | -46.60 (32362) | 1208 | -1.9676 |
| 7 | 44.77 (30960) | 1247 | 1.9847 | 31679 | -44.31 (32362) | 1081 | -1.7893 |
| 8 | 37.39 (30960) | 1236 | 1.6755 | 31713 | -36.32 (32468) | 1104 | -1.4573 |
| 9 | 37.70 (30864) | 1252 | 1.7178 | 31696 | -36.62 (32468) | 1054 | -1.4533 |
| 10 | 37.11 (30864) | 1281 | 1.7401 | 31713 | -35.93 (32468) | 1050 | -1.5033 |

Tab. 8-21. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = 5°C, über Wochenende temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\epsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|--|---|--|--|--|---|--|
| 1 | 57.59 (30769) | 1293 | 2.5880 | 31626 | -64.70 (32468) | 1219 | -2.8586 |
| 2 | 55.81 (30769) | 1273 | 2.5181 | 31666 | -61.27 (32468) | 1197 | -2.5741 |
| 3 | 55.15 (30769) | 1308 | 2.4660 | 31666 | -60.05 (32468) | 1164 | -2.5937 |
| 4 | 55.31 (30769) | 1303 | 2.5184 | 31686 | -58.16 (32468) | 1164 | -2.3840 |
| 5 | 55.75 (30864) | 1180 | 2.2816 | 31696 | -54.70 (32468) | 1120 | -2.2357 |
| 6 | 51.80 (30864) | 1164 | 2.1040 | 31696 | -48.96 (32468) | 1054 | -1.9429 |
| 7 | 46.65 (30864) | 1327 | 2.0039 | 31662 | -47.52 (32468) | 1164 | -1.9608 |
| 8 | 40.12 (30960) | 1190 | 1.7930 | 31706 | -37.76 (32468) | 1054 | -1.4291 |
| 9 | 37.84 (30864) | 1335 | 1.6672 | 31696 | -39.82 (32468) | 1109 | -1.6520 |
| 10 | 39.01 (30864) | 1236 | 1.7796 | 31710 | -41.11 (32468) | 1109 | -1.5906 |

Tab. 8-22. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = 5°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 6.776 (30864) | 1177 | 0.26950 | 31656 | -4.066 (32258) | 1126 | -0.17425 |
| 2 | 6.316 (30864) | 1163 | 0.25649 | 31646 | -4.089 (32258) | 1376 | -0.19424 |
| 3 | 6.588 (30864) | 1112 | 0.25631 | 31680 | -3.969 (32258) | 1143 | -0.18353 |
| 4 | 6.120 (30864) | 1157 | 0.24958 | 31696 | -3.862 (32362) | 1193 | -0.17675 |
| 5 | 5.979 (30864) | 1144 | 0.23310 | 31696 | -3.629 (32362) | 1178 | -0.16849 |
| 6 | 5.768 (30864) | 1187 | 0.23552 | 31696 | -3.389 (32362) | 1133 | -0.15554 |
| 7 | 5.525 (30960) | 1144 | 0.22012 | 31696 | -2.994 (32362) | 1156 | -0.12817 |
| 8 | 5.129 (30864) | 1032 | 0.19626 | 31713 | -3.014 (32362) | 1266 | -0.15198 |
| 9 | 5.149 (30960) | 1174 | 0.20545 | 31696 | -3.144 (32362) | 1266 | -0.14831 |
| 10 | 4.654 (30864) | 1119 | 0.18219 | 31686 | -2.493 (32258) | 1211 | -0.12386 |

Tab. 8-23. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = -5°C, über Nacht temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 153.2 (30675) | 1485 | 8.1025 | 31596 | -214.1 (32680) | 1282 | -9.9929 |
| 2 | 166.3 (30581) | 1440 | 8.5937 | 31579 | -211.1 (32680) | 1282 | -9.6580 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|------|--------|-------|----------------|------|---------|
| 3 | 163.2 (30581) | 1444 | 8.1537 | 31646 | -201.7 (32680) | 1282 | -9.6523 |
| 4 | 153.1 (30581) | 1553 | 8.3439 | 31646 | -208.0 (32680) | 1257 | -9.3449 |
| 5 | 160.7 (30675) | 1448 | 8.2947 | 31666 | -200.5 (32680) | 1272 | -8.9069 |
| 6 | 156.6 (30675) | 1461 | 7.8571 | 31646 | -198.5 (32680) | 1282 | -9.0231 |
| 7 | 156.1 (30675) | 1430 | 7.8325 | 31696 | -197.1 (32680) | 1242 | -8.6053 |
| 8 | 149.0 (30675) | 1441 | 7.5396 | 31679 | -185.7 (32680) | 1142 | -8.0135 |
| 9 | 145.7 (30769) | 1396 | 7.3263 | 31730 | -182.0 (32680) | 1204 | -7.7207 |
| 10 | 149.3 (30769) | 1323 | 7.2587 | 31746 | -166.0 (32680) | 1247 | -7.1562 |

8.2.5.4. Temperaturabhängigkeit für PS_{92:8} bei einer Konzentration von 10⁻⁴ mol/l

Messungen wurden bei den Temperaturen T = 15°C, 5°C und -5°C durchgeführt.

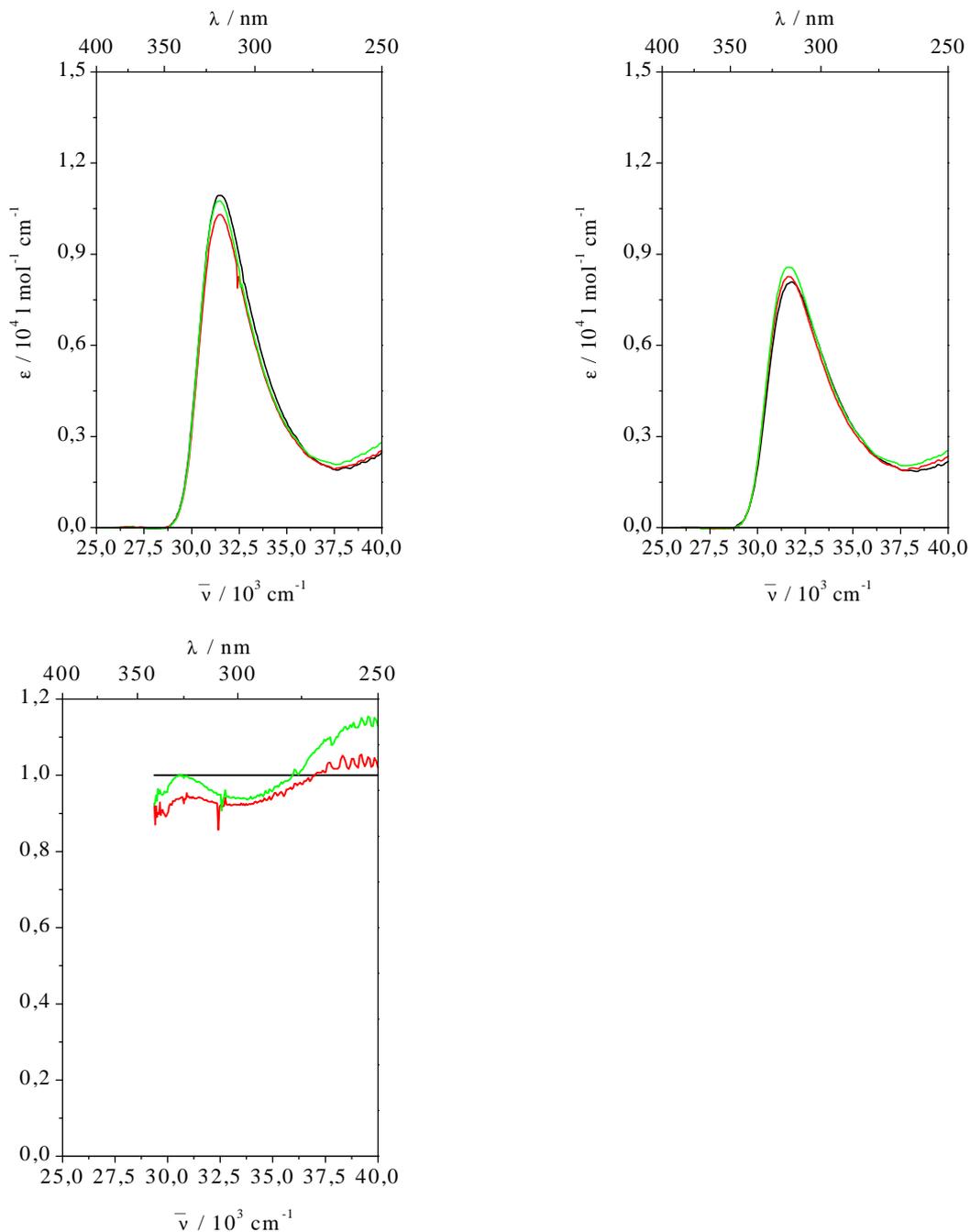


Abb. 8-32. UV-Spektren von PS_{92:8} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1\text{cm}$) in Abhängigkeit von der Temperatur: vor SM CD (oben links) und nach SM CD (oben rechts): (—) T = 15°C, 1 h Temperierzeit; (—) T = 5°C, Temperierzeit Nacht; (—) T = -5°C, Temperierzeit Nacht; Division der UV-Spektren (unten links) durch Spektrum bei T = 15°C, (—) T = 15°C, (—) T=5°C, (—) T=-5°C.

Tab. 8-24. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm).

| T [°C] | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 380-270 nm |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| 15 vor CD (1h temp.) | 10936 | 31496 | 3532 | 1253.3 |
| 15 nach CD (1h temp.) | 8086 | 31746 | 3982 | 979.3 |
| 5 vor CD (Nacht temp.) | 10307 | 31496 | 3470 | 1168.8 |
| 5 nach CD (Nacht temp.) | 8256 | 31646 | 3818 | 980.0 |
| -5 vor CD (Nacht temp.) | 10760 | 31496 | 3395 | 1210.4 |
| -5 nach CD (Nacht temp.) | 8563 | 31646 | 3820 | 1017.3 |

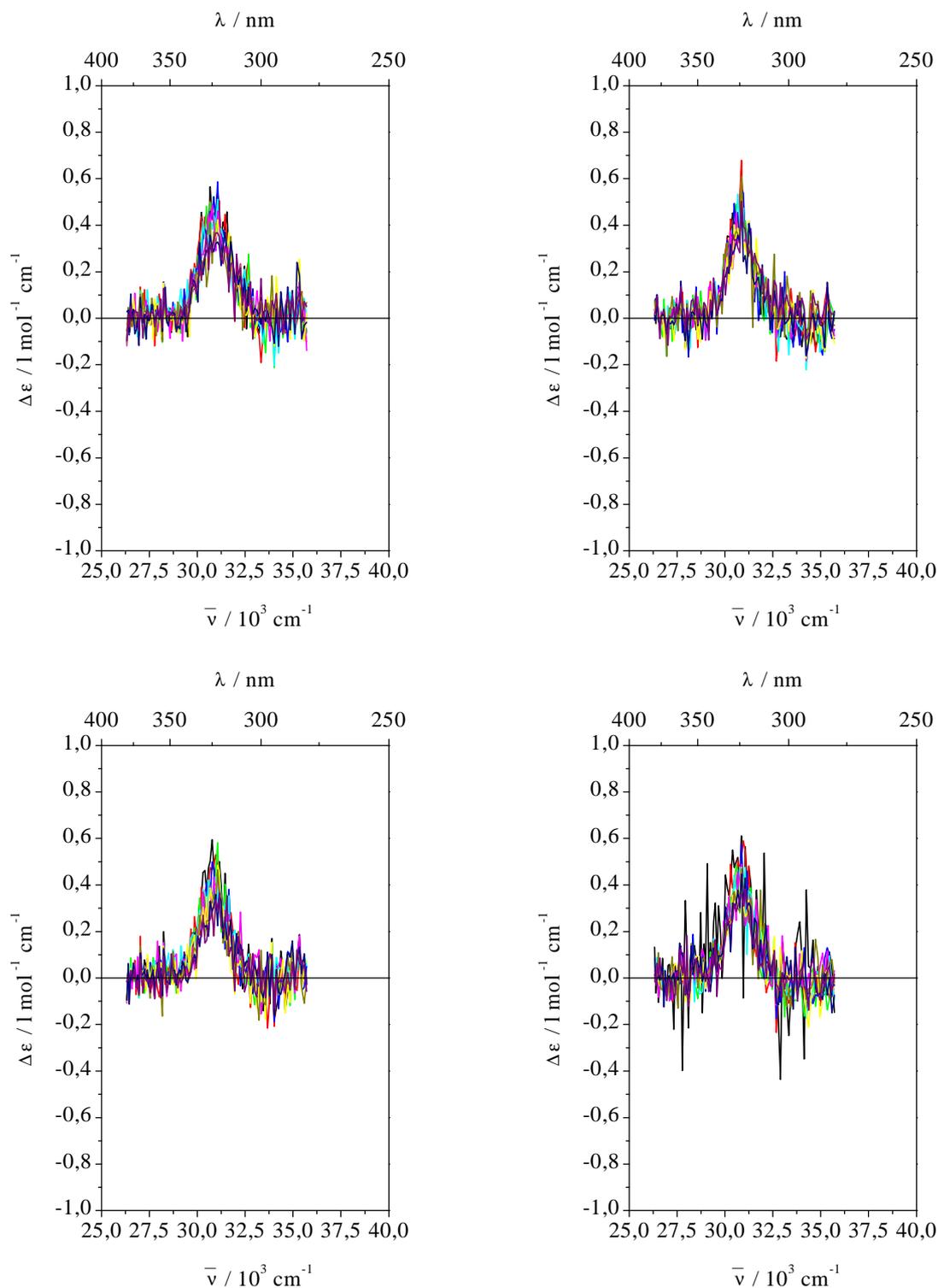


Abb. 8-33. CD-Spektren von PS_{92:8} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm) in Abhängigkeit von der Temperatur, (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM: T = 15°C, 1h temperiert (oben links), Referenzprobe T = 15°C, 1h temperiert (oben rechts), T = 5°C, temperiert über Nacht (unten links), Referenzprobe T = 5°C, temperiert über Nacht (unten rechts).

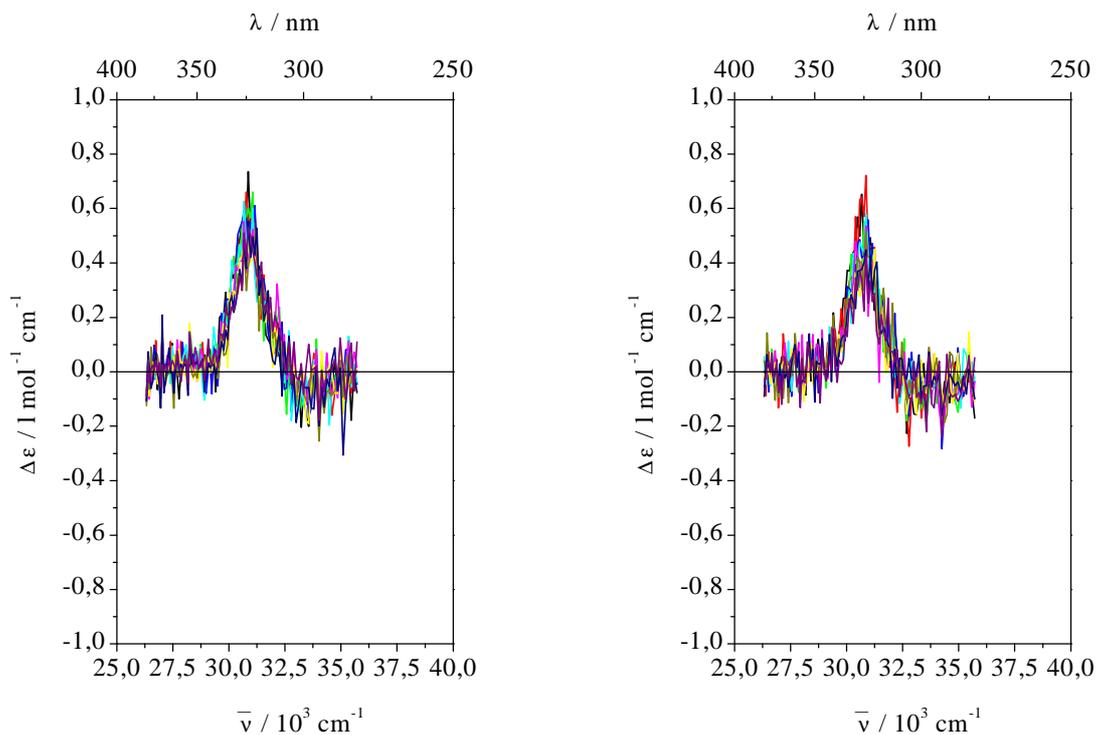


Abb. 8-34. CD-Spektren von PS_{92:8} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm) in Abhängigkeit von der Temperatur, (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM: $T = -5^{\circ}\text{C}$, temperiert über Nacht (links), Referenzprobe $T = -5^{\circ}\text{C}$, temperiert über Nacht (rechts).

Tab. 8-25. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = 15°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 0.458 (30960) | - | 0.03634 | - | - | - | -0.00291 |
| 2 | 0.444 (30864) | - | 0.03387 | - | - | - | -0.00374 |
| 3 | 0.462 (30769) | - | 0.03043 | - | - | - | -0.00435 |
| 4 | 0.431 (30769) | - | 0.03149 | - | - | - | -0.00221 |
| 5 | 0.412 (30960) | - | 0.03388 | - | - | - | -0.00259 |
| 6 | 0.409 (30864) | - | 0.03022 | - | - | - | -0.00255 |
| 7 | 0.349 (30960) | - | 0.02660 | - | - | - | -0.00394 |
| 8 | 0.371 (30864) | - | 0.02775 | - | - | - | -0.00141 |
| 9 | 0.321 (30960) | - | 0.02806 | - | - | - | -0.00333 |
| 10 | 0.368 (30960) | - | 0.02807 | - | - | - | -0.00196 |

Tab. 8-26. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = 15°C, 1h temperiert.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 0.470 (30769) | - | 0.02603 | - | - | - | -0.00659 |
| 2 | 0.518 (30769) | - | 0.02963 | - | - | - | -0.00549 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|---|---------|---|---|---|----------|
| 3 | 0.401 (30769) | - | 0.02864 | - | - | - | -0.00483 |
| 4 | 0.459 (30675) | - | 0.02565 | - | - | - | -0.00757 |
| 5 | 0.460 (30864) | - | 0.02787 | - | - | - | -0.00548 |
| 6 | 0.343 (30769) | - | 0.02634 | - | - | - | -0.00343 |
| 7 | 0.388 (30675) | - | 0.02435 | - | - | - | -0.00527 |
| 8 | 0.412 (30960) | - | 0.02898 | - | - | - | -0.00231 |
| 9 | 0.358 (30675) | - | 0.02405 | - | - | - | -0.00436 |
| 10 | 0.394 (30960) | - | 0.02987 | - | - | - | -0.00157 |

Tab. 8-27. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); $T = 5^{\circ}\text{C}$, temperiert über Nacht.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|--|---|---|---|--|---|
| 1 | 0.502 (30675) | - | 0.03304 | - | - | - | -0.00502 |
| 2 | 0.465 (30769) | - | 0.02775 | - | - | - | -0.00587 |
| 3 | 0.462 (30960) | - | 0.02895 | - | - | - | -0.00419 |
| 4 | 0.470 (30864) | - | 0.02913 | - | - | - | -0.00276 |
| 5 | 0.437 (30960) | - | 0.03137 | - | - | - | -0.00166 |
| 6 | 0.357 (30960) | - | 0.02852 | - | - | - | -0.00303 |
| 7 | 0.348 (30960) | - | 0.02417 | - | - | - | -0.00465 |
| 8 | 0.357 (30864) | - | 0.02451 | - | - | - | -0.00501 |
| 9 | 0.307 (30864) | - | 0.02400 | - | - | - | -0.00305 |
| 10 | 0.290 (30769) | - | 0.02074 | - | - | - | -0.00427 |

Tab. 8-28. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = 5°C, temperiert über Nacht.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 0.519 (30675) | - | 0.04420 | - | - | - | -0.00962 |
| 2 | 0.514 (30864) | - | 0.02638 | - | - | - | -0.00789 |
| 3 | 0.520 (30864) | - | 0.02583 | - | - | - | -0.00815 |
| 4 | 0.443 (30675) | - | 0.02699 | - | - | - | -0.00594 |
| 5 | 0.440 (30864) | - | 0.02488 | - | - | - | -0.00619 |
| 6 | 0.382 (30769) | - | 0.02853 | - | - | - | -0.00283 |
| 7 | 0.383 (30769) | - | 0.02484 | - | - | - | -0.00521 |
| 8 | 0.392 (30960) | - | 0.02672 | - | - | - | -0.00455 |
| 9 | 0.378 (30675) | - | 0.02620 | - | - | - | -0.00483 |
| 10 | 0.360 (30864) | - | 0.02182 | - | - | - | -0.00459 |

Tab. 8-29. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); T = -5°C, temperiert über Nacht.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 0.573 (30675) | - | 0.03195 | - | - | - | -0.00666 |
| 2 | 0.559 (30864) | - | 0.03321 | - | - | - | -0.00539 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|---|---------|---|---|---|----------|
| 3 | 0.600 (30864) | - | 0.03472 | - | - | - | -0.00611 |
| 4 | 0.549 (30960) | - | 0.03319 | - | - | - | -0.00580 |
| 5 | 0.478 (30769) | - | 0.03193 | - | - | - | -0.00691 |
| 6 | 0.460 (30960) | - | 0.03264 | - | - | - | -0.00368 |
| 7 | 0.472 (30675) | - | 0.02827 | - | - | - | -0.00496 |
| 8 | 0.434 (30960) | - | 0.02509 | - | - | - | -0.00643 |
| 9 | 0.420 (30960) | - | 0.02724 | - | - | - | -0.00754 |
| 10 | 0.500 (30960) | - | 0.03199 | - | - | - | -0.00252 |

Tab. 8-30. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{92:8} in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm); Referenzprobe T = -5°C, temperiert über Nacht.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|---|---|--|---|---|---|
| 1 | 0.528 (30864) | - | 0.03273 | - | - | - | -0.00800 |
| 2 | 0.642 (30675) | - | 0.03164 | - | - | - | -0.00684 |
| 3 | 0.547 (30769) | - | 0.02786 | - | - | - | -0.00810 |
| 4 | 0.500 (30864) | - | 0.02879 | - | - | - | -0.00628 |
| 5 | 0.454 (30675) | - | 0.02724 | - | - | - | -0.00637 |
| 6 | 0.385 (30769) | - | 0.02574 | - | - | - | -0.00754 |
| 7 | 0.389 (30864) | - | 0.02320 | - | - | - | -0.00626 |
| 8 | 0.401 (30675) | - | 0.02592 | - | - | - | -0.00587 |
| 9 | 0.400 (30769) | - | 0.02390 | - | - | - | -0.00567 |
| 10 | 0.370 (30581) | - | 0.02055 | - | - | - | -0.00892 |

8.2.5.5. Konzentrationsabhängigkeit für PS_{80:20} bei einer Schichtdicke von 1 cm und T = -5°C

1. Meßserie

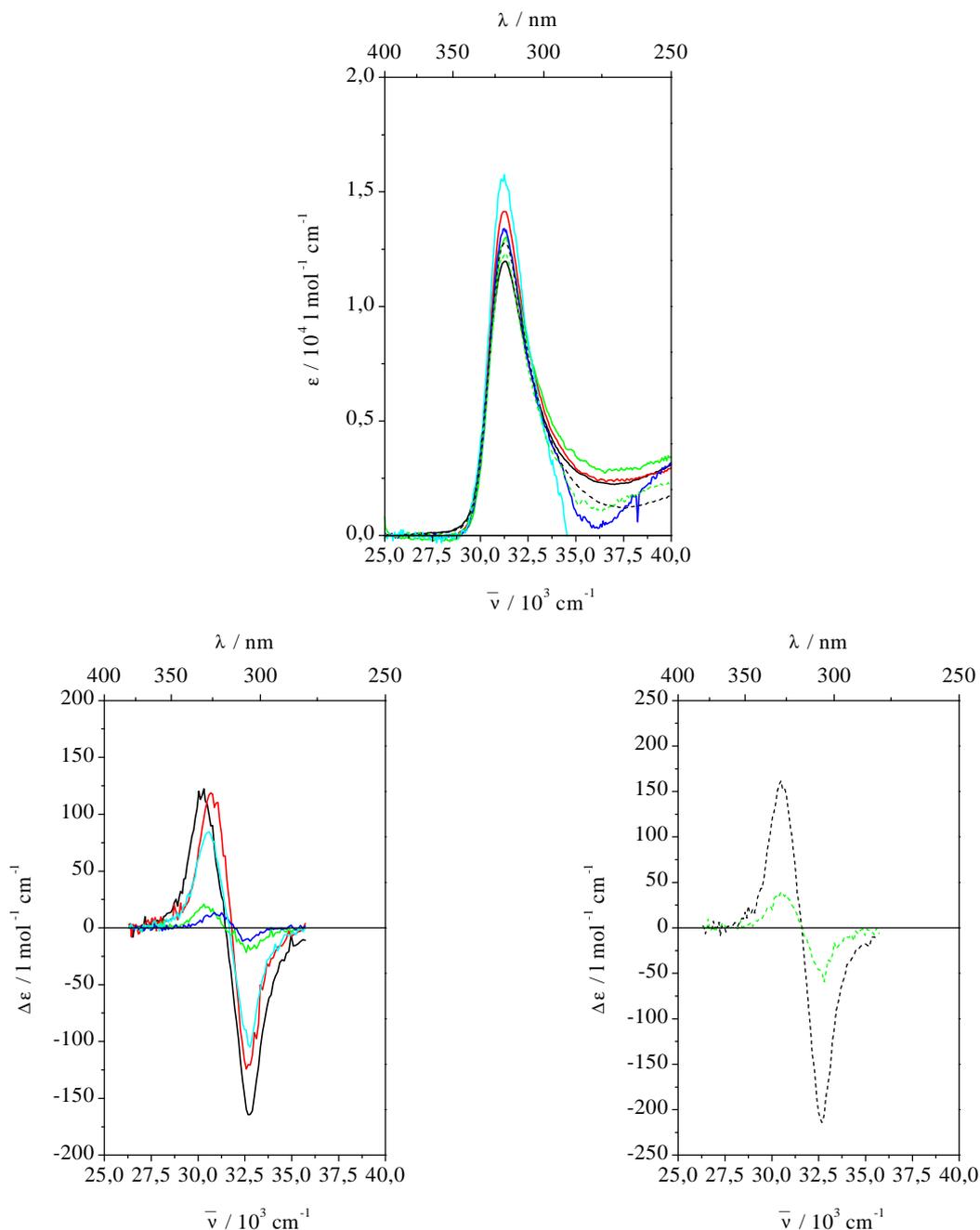


Abb. 8-35. UV- und CD-Spektren von PS_{80:20} in THF (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm) in Abhängigkeit von der Konzentration: UV vor SM CD (oben) (—) $c = 10^{-4}$ mol/l, (---) $c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l alt, (—) $c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, (—) $c = 1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, (---) $c = 10^{-5}$ mol/l alt, (—) $c = 5.4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, (—) $c = 2.1 \cdot 10^{-6}$ mol/l; CD erste SM (unten links) (—) $c = 10^{-4}$ mol/l, (—) $c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, (—) $c = 1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, (—) $c = 5.4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, (—) $c = 2.1 \cdot 10^{-6}$ mol/l; CD erste SM alt (unten rechts) (---) $c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, (---) $c = 10^{-5}$ mol/l.

Tab. 8-31. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm).

| c [mol/l] | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 370-280 nm |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| 10 ⁻⁴ a) | 11968 | 31299 | 2709 | 1200.8 |
| 1.1*10 ⁻⁴ alt a) | 12771 | 31250 | 2569 | 1204.7 |
| 2.3*10 ⁻⁵ b) | 14138 | 31250 | 2501 | 1311.3 |
| 1.1*10 ⁻⁵ b) | 13035 | 31348 | 2690 | 1258.9 |
| 10 ⁻⁵ alt b) | 12313 | 31299 | 2456 | 1106.6 |
| 5.4*10 ⁻⁶ c) | 13403 | 31250 | 2374 | 1148.9 |
| 2.1*10 ⁻⁶ c) | 15750 | 31250 | 2290 | 1129.3 |

a) Range 2.0, b) Range 0.5, c) Range 0.2

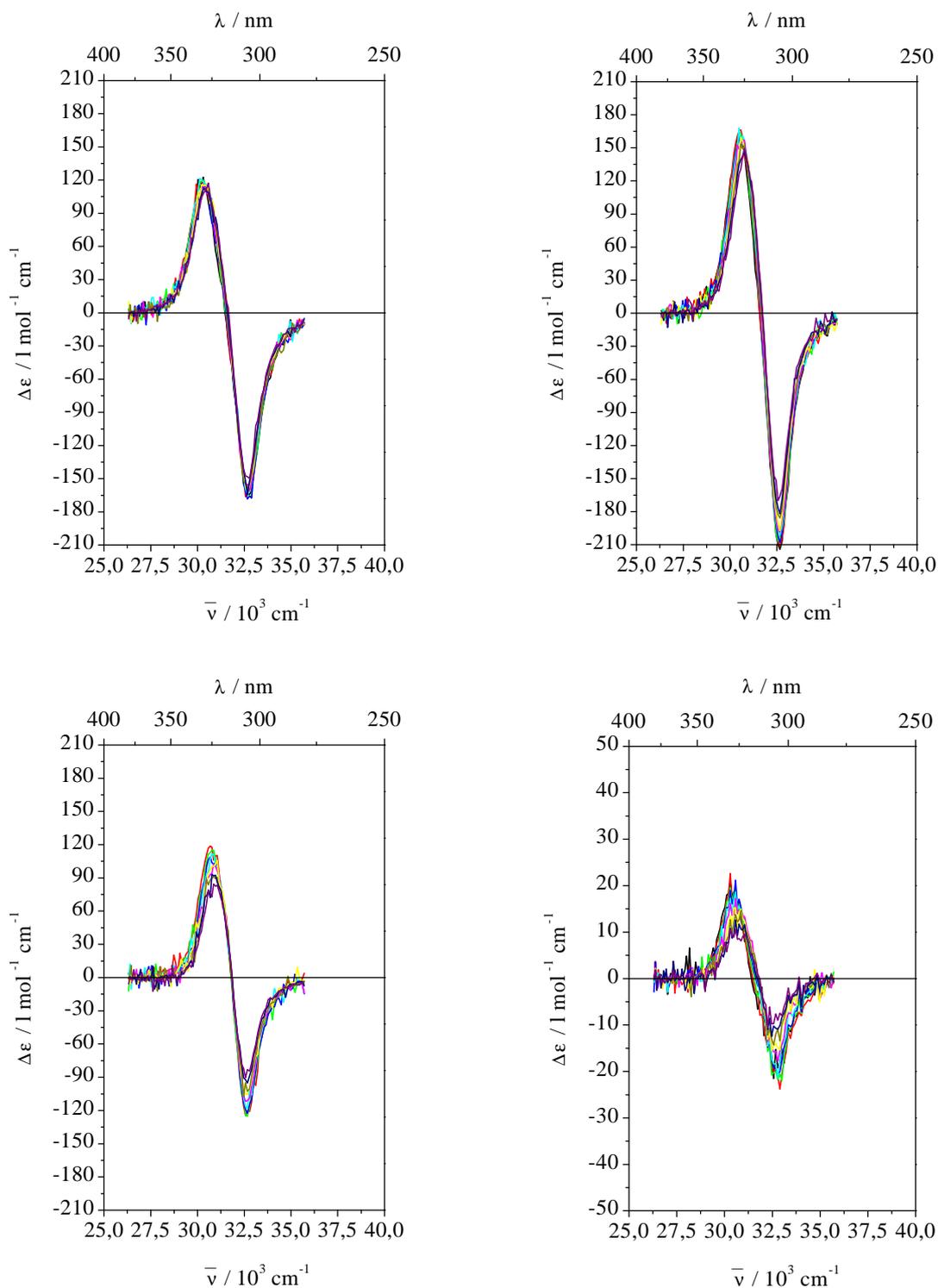


Abb. 8-36. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, temperiert über Nacht, $d = 1\text{ cm}$) in Abhängigkeit von der Konzentration: (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM Messungen; $c = 10^{-4}\text{ mol/l}$ (oben links), $c = 1.1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ alt (oben rechts), $c = 2.3 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ (unten links), $c = 1.1 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ (unten rechts).

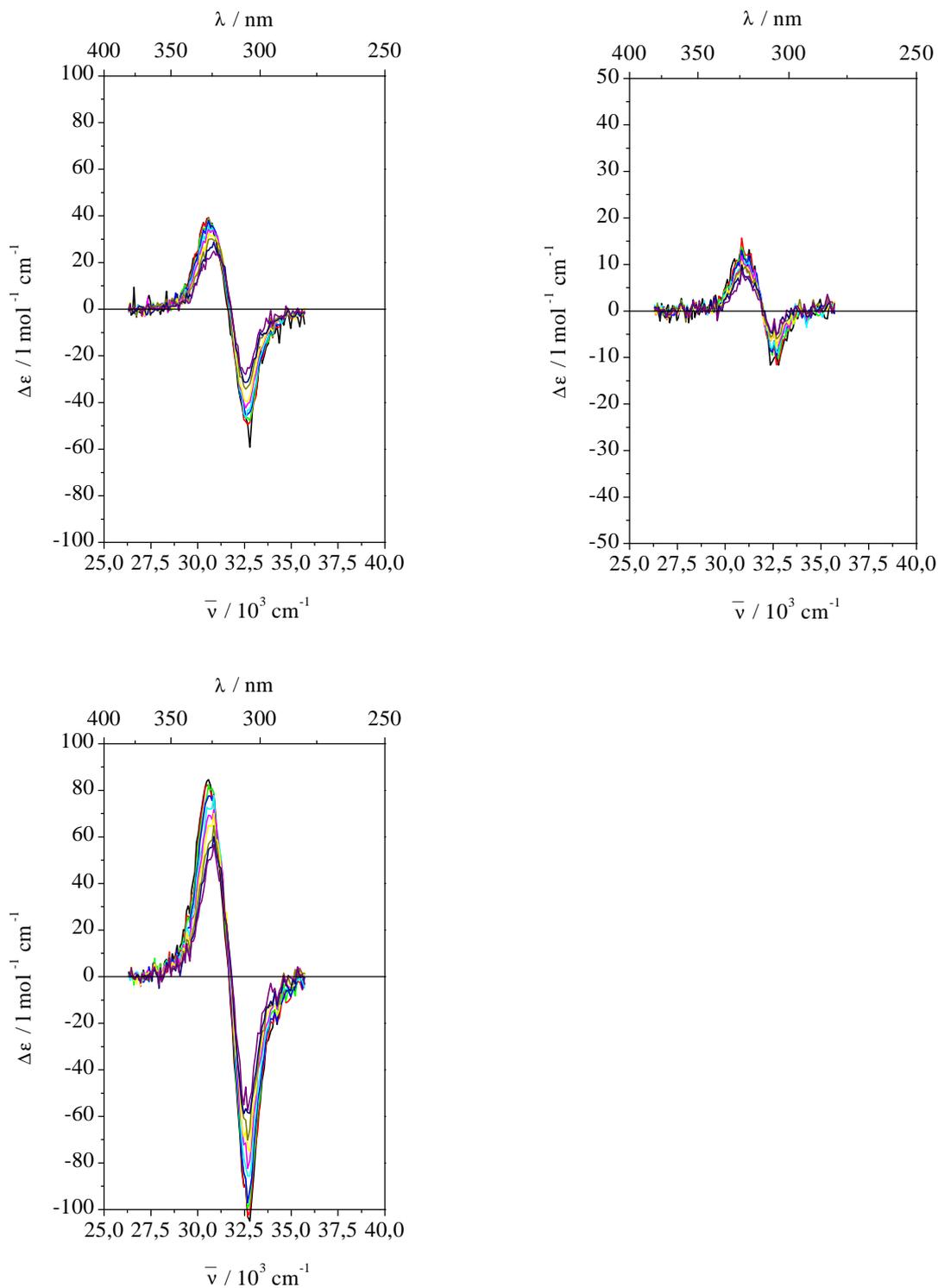


Abb. 8-37. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1cm) in Abhängigkeit von der Konzentration: (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM Messungen; c = 10⁻⁵ mol/l alt (oben links), c = 5.4*10⁻⁶ mol/l (oben rechts), c = 2.1*10⁻⁶ mol/l (unten links).

Tab. 8-32. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1cm); c = 10⁻⁴ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 116.3 (30211) | 1519 | 6.5825 | 31457 | -164.1 (32787) | 1484 | -8.6904 |
| 2 | 118.9 (30211) | 1589 | 6.8568 | 31497 | -164.8 (32680) | 1450 | -8.5693 |
| 3 | 120.1 (30303) | 1541 | 6.8810 | 31497 | -165.6 (32787) | 1478 | -8.5066 |
| 4 | 113.3 (30303) | 1576 | 6.4062 | 31526 | -165.5 (32787) | 1422 | -8.6557 |
| 5 | 118.5 (30303) | 1571 | 6.9355 | 31546 | -161.0 (32787) | 1444 | -8.1607 |
| 6 | 115.4 (30303) | 1549 | 6.5556 | 31571 | -160.7 (32787) | 1439 | -8.2284 |
| 7 | 114.9 (30303) | 1535 | 6.6791 | 31606 | -160.3 (32680) | 1394 | -8.0103 |
| 8 | 112.4 (30395) | 1555 | 6.1231 | 31566 | -158.8 (32680) | 1403 | -8.2851 |
| 9 | 112.4 (30303) | 1570 | 6.3135 | 31606 | -164.1 (32680) | 1338 | -7.7284 |
| 10 | 112.5 (30488) | 1595 | 6.4777 | 31686 | -148.3 (32680) | 1394 | -7.3768 |

Tab. 8-33. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1cm); c = 1.1*10⁻⁴ mol/l alt.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 153.2 (30675) | 1485 | 8.1025 | 31596 | -214.1 (32680) | 1282 | -9.9929 |
| 2 | 166.3 (30581) | 1440 | 8.5937 | 31579 | -211.1 (32680) | 1282 | -9.6580 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|------|--------|-------|----------------|------|---------|
| 3 | 163.2 (30581) | 1444 | 8.1537 | 31646 | -201.7 (32680) | 1282 | -9.6523 |
| 4 | 153.1 (30581) | 1553 | 8.3439 | 31646 | -208.0 (32680) | 1257 | -9.3449 |
| 5 | 160.7 (30675) | 1448 | 8.2947 | 31666 | -200.5 (32680) | 1272 | -8.9069 |
| 6 | 156.6 (30675) | 1461 | 7.8571 | 31646 | -198.5 (32680) | 1282 | -9.0231 |
| 7 | 156.1 (30675) | 1430 | 7.8325 | 31696 | -197.1 (32680) | 1242 | -8.6053 |
| 8 | 149.0 (30675) | 1441 | 7.5396 | 31679 | -185.7 (32680) | 1142 | -8.0135 |
| 9 | 145.7 (30769) | 1396 | 7.3263 | 31730 | -182.0 (32680) | 1204 | -7.7207 |
| 10 | 149.3 (30769) | 1323 | 7.2587 | 31746 | -166.0 (32680) | 1247 | -7.1562 |

Tab. 8-34. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 2.3*10⁻⁵ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\epsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|--|---|--|--|--|---|--|
| 1 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 118.9 (30675) | 1509 | 6.4158 | 31800 | -120.4 (32680) | 1335 | -5.3038 |
| 3 | 114.7 (30769) | 1450 | 5.8444 | 31781 | -125.1 (32680) | 1197 | -5.3913 |
| 4 | 108.9 (30675) | 1456 | 5.4052 | 31814 | -122.6 (32680) | 1178 | -5.3219 |
| 5 | 112.0 (30769) | 1370 | 5.3994 | 31827 | -116.4 (32573) | 1183 | -4.9410 |
| 6 | 102.7 (30864) | 1486 | 5.0033 | 31830 | -111.2 (32680) | 1197 | -4.8587 |
| 7 | 100.3 (30864) | 1426 | 5.1458 | 31850 | -105.3 (32680) | 1193 | -4.4281 |
| 8 | 91.3 (30864) | 1386 | 4.4592 | 31813 | -102.6 (32680) | 1213 | -4.5369 |
| 9 | 92.0 (30864) | 1381 | 4.2757 | 31847 | -92.2 (32573) | 1197 | -4.1430 |
| 10 | 82.5 (30960) | 1335 | 3.8816 | 31847 | -90.4 (32573) | 1183 | -3.9958 |

Tab. 8-35. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 1.1*10⁻⁵ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 20.88 (30303) | 1239 | 0.96202 | 31407 | -21.53 (32573) | 1179 | -0.99031 |
| 2 | 22.59 (30303) | 1076 | 0.88450 | 31477 | -23.81 (32895) | 1223 | -1.1831 |
| 3 | 19.56 (30303) | 1327 | 0.88155 | 31571 | -21.79 (32787) | 1291 | -1.0458 |
| 4 | 19.01 (30303) | 1319 | 0.91829 | 31646 | -20.61 (32787) | 1275 | -0.92562 |
| 5 | 17.02 (30488) | 1265 | 0.83132 | 31726 | -21.25 (32787) | 1100 | -0.84801 |
| 6 | 17.17 (30581) | 1363 | 0.86051 | 31746 | -17.72 (32787) | 1069 | -0.71956 |
| 7 | 15.17 (30581) | 1228 | 0.74503 | 31867 | -14.72 (32573) | 1138 | -0.68597 |
| 8 | 13.76 (30581) | 1351 | 0.67125 | 31780 | 14.30 (32573) | 1090 | -0.59587 |
| 9 | 11.73 (30769) | 1300 | 0.57209 | 31746 | -10.71 (32680) | 1282 | -0.55203 |
| 10 | 9.310 (30395) | - | 0.55379 | 31847 | -9.758 (32573) | - | -0.41497 |

Tab. 8-36. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 10⁻⁵ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 38.93 (30488) | 1514 | 1.9994 | 31611 | -49.10 (32680) | 1209 | -2.3603 |
| 2 | 39.38 (30581) | 1488 | 2.0407 | 31646 | -49.52 (32680) | 1282 | -2.2340 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|------|--------|-------|----------------|------|---------|
| 3 | 38.75 (30581) | 1458 | 1.9807 | 31613 | -46.45 (32680) | 1253 | -2.0906 |
| 4 | 38.05 (30581) | 1471 | 1.9770 | 31696 | -45.03 (32680) | 1248 | -2.0142 |
| 5 | 35.85 (30581) | 1500 | 1.8290 | 31710 | -46.71 (32573) | 1162 | -1.9408 |
| 6 | 33.64 (30769) | 1569 | 1.8402 | 31756 | -42.25 (32573) | 1162 | -1.7781 |
| 7 | 31.55 (30769) | 1507 | 1.6491 | 31760 | -39.31 (32573) | 1189 | -1.7092 |
| 8 | 30.19 (30769) | 1495 | 1.6598 | 31780 | -34.23 (32573) | 1152 | -1.4124 |
| 9 | 26.53 (30769) | 1480 | 1.3862 | 31771 | -31.45 (32573) | 1172 | -1.3710 |
| 10 | 25.00 (30864) | 1280 | 1.2891 | 31786 | -28.04 (32573) | 1114 | -1.1133 |

Tab. 8-37. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 5.4*10⁻⁶ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\epsilon_{\max} (\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min} (\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 12.09 (30769) | - | 0.68210 | 31925 | -10.85 (32468) | - | -0.43943 |
| 2 | 13.19 (30960) | - | 0.70167 | 31949 | -11.60 (32680) | - | -0.35194 |
| 3 | 12.68 (30960) | - | 0.66261 | 31963 | -10.13 (32787) | - | -0.32849 |
| 4 | 11.16 (30960) | - | 0.62913 | 31949 | -8.856 (32468) | - | -0.29908 |
| 5 | 10.90 (30960) | - | 0.57944 | 31933 | -8.773 (32787) | - | -0.28878 |
| 6 | 10.13 (30960) | - | 0.53204 | 31949 | -7.458 (32787) | - | -0.25837 |
| 7 | 9.168 (31056) | - | 0.48907 | 31924 | -6.373 (32787) | - | -0.23967 |
| 8 | 9.635 (31056) | - | 0.53085 | 32000 | -5.589 (32787) | - | -0.18087 |
| 9 | 7.883 (30960) | - | 0.44153 | 32017 | -4.757 (32787) | - | -0.14269 |
| 10 | 7.425 (30960) | - | 0.40868 | 31919 | -4.413 (32787) | - | -0.14941 |

Tab. 8-38. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 1) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 2.1*10⁻⁶ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 84.64 (30581) | 1420 | 4.4733 | 31690 | -104.9 (32787) | 1241 | -4.5141 |
| 2 | 82.30 (30488) | 1433 | 4.3581 | 31671 | -103.0 (32680) | 1203 | -4.4327 |
| 3 | 82.48 (30581) | 1448 | 4.3470 | 31716 | -99.24 (32680) | 1245 | -4.1313 |
| 4 | 77.70 (30581) | 1478 | 4.1219 | 31706 | -97.03 (32680) | 1144 | -4.0472 |
| 5 | 72.05 (30581) | 1485 | 3.9388 | 31726 | -85.59 (32680) | 1191 | -3.6054 |
| 6 | 69.17 (30675) | 1489 | 3.7442 | 31746 | -78.97 (32787) | 1120 | -3.1984 |
| 7 | 64.48 (30675) | 1449 | 3.4987 | 31763 | -73.27 (32680) | 1127 | -2.9845 |
| 8 | 58.70 (30769) | 1482 | 3.1581 | 31771 | -70.16 (32680) | 1100 | -2.6864 |
| 9 | 55.45 (30769) | 1440 | 2.9215 | 31817 | -58.42 (32680) | 1221 | -2.5283 |
| 10 | 51.85 (30769) | 1417 | 2.7468 | 31786 | -52.70 (32787) | 1147 | -2.0898 |

Die Halbwertsbreite der CD-Signale konnte bei einer Konzentration von c = 5.4*10⁻⁶ mol/l aufgrund der kleinen Signale nicht vernünftig ermittelt werden.

2. Meßserie

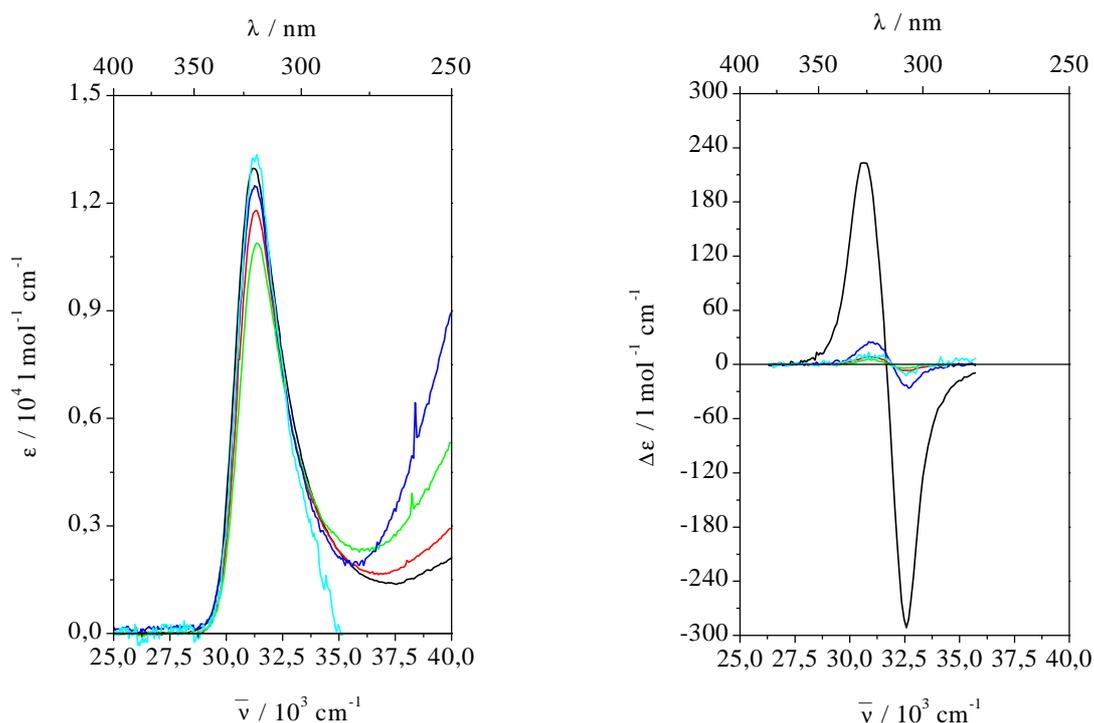


Abb. 8-38. UV- und CD-Spektren von PS_{80:20} in THF (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm) in Abhängigkeit von der Konzentration: (—) c = 1.1*10⁻⁴ mol/l (CD 4. Messung), (—) c = 2.4*10⁻⁵ mol/l, (—) c = 1.1*10⁻⁵ mol/l, (—) c = 5.6*10⁻⁶ mol/l, (—) c = 2.1*10⁻⁶ mol/l; UV vor SM CD (links); CD erste SM (rechts).

Tab. 8-39. ε im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm).

| c [mol/l] | ε _{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 380-270 nm |
|-------------------------|---|---|--|---|
| 1.1*10 ⁻⁴ a) | 12975 | 31201 | 2577 | 1208.8 |
| 2.4*10 ⁻⁵ b) | 11792 | 31299 | 2458 | 1083.2 |
| 1.1*10 ⁻⁵ b) | 10891 | 31348 | 2582 | 1037.8 |
| 5.6*10 ⁻⁶ b) | 12494 | 31250 | 2411 | 1144.9 |
| 2.1*10 ⁻⁶ b) | 13349 | 31348 | 2250 | 1053.8 |

a) Range 2.0, b) Range 0.2

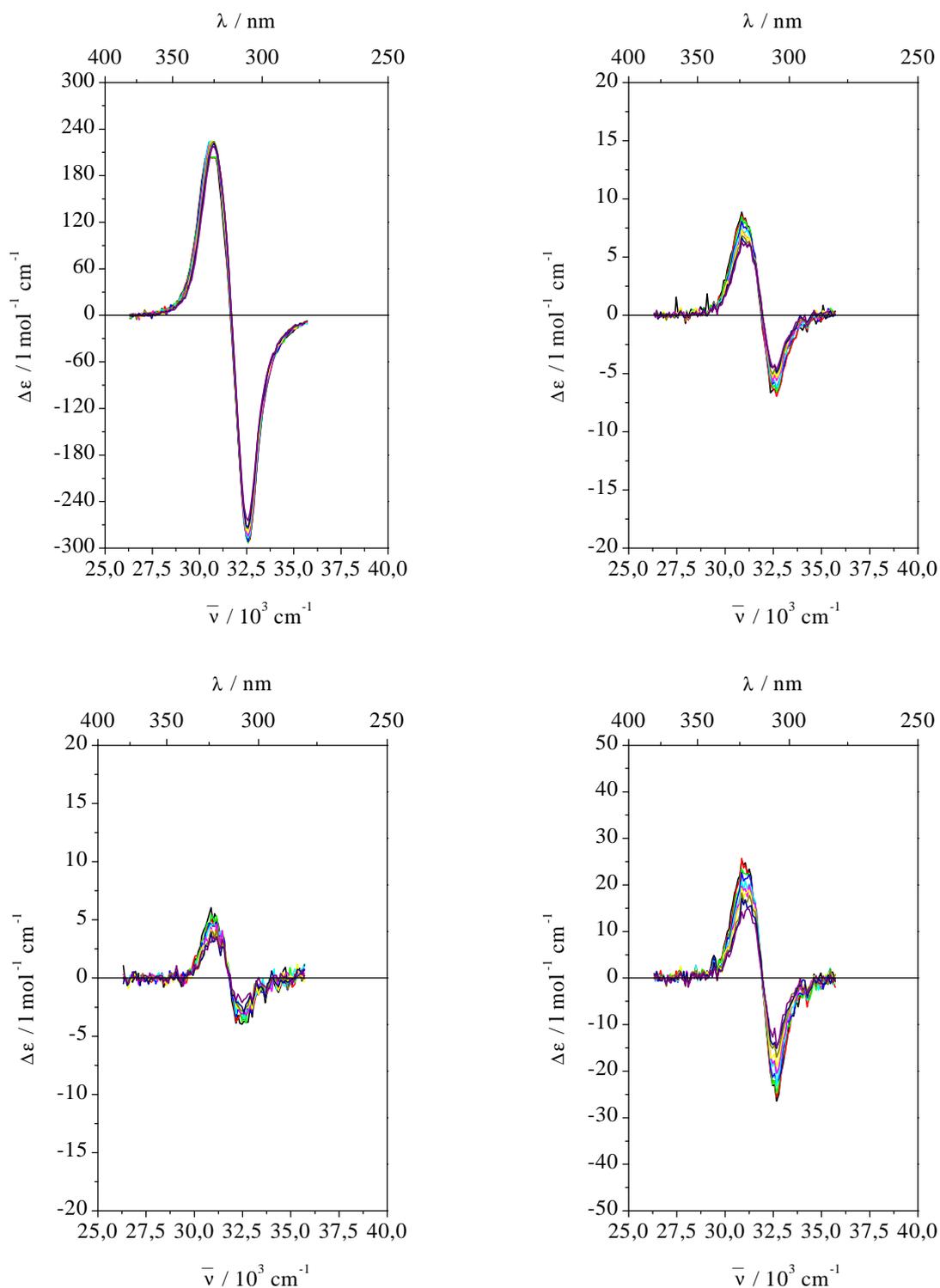


Abb. 8-39. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm) in Abhängigkeit von der Konzentration: (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM Messungen; $c = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (oben links), $c = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (oben rechts), $c = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (unten links), $c = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (unten rechts).

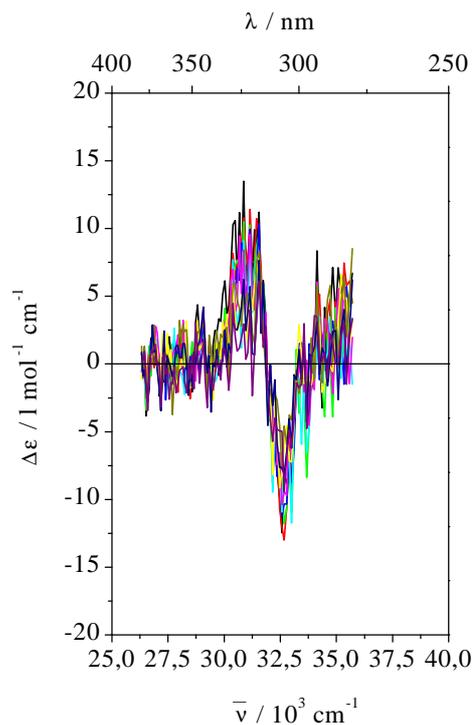


Abb. 8-40. CD-Spektren von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, temperiert über Nacht, $d = 1\text{cm}$) in Abhängigkeit von der Konzentration: (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—) Serie von zehn SM Messungen; $c = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (links).

Tab. 8-40. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1cm); c = 1.1*10⁻⁴ mol/l. (*) Signal oben abgeschnitten)

| Messung Nr. | $\Delta\epsilon_{\max} (\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min} (\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 [*] | 203.5 (30581) | 1540 | 11.248 | 31646 | -291.1 (32573) | 1260 | -12.844 |
| 2 [*] | 203.3 (30581) | 1570 | 11.291 | 31646 | -292.9 (32573) | 1220 | -12.871 |
| 3 [*] | 204.0 (30581) | 1600 | 11.322 | 31656 | -293.1 (32573) | 1200 | -12.763 |
| 4 | 223.4 (30581) | 1480 | 11.529 | 31671 | -291.5 (32573) | 1210 | -12.599 |
| 5 | 224.4 (30581) | 1450 | 11.514 | 31671 | -287.0 (32573) | 1200 | -12.367 |
| 6 | 223.6 (30675) | 1450 | 11.412 | 31683 | -284.2 (32573) | 1180 | -12.300 |
| 7 | 223.8 (30675) | 1430 | 11.209 | 31696 | -279.4 (32573) | 1190 | -11.928 |
| 8 | 224.2 (30769) | 1460 | 11.250 | 31706 | -274.8 (32573) | 1190 | -11.586 |
| 9 | 221.9 (30769) | 1410 | 10.811 | 31700 | -273.1 (32573) | 1170 | -11.551 |
| 10 | 217.4 (30769) | 1400 | 10.553 | 31706 | -264.6 (32573) | 1160 | -11.156 |

Tab. 8-41. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 2.4*10⁻⁵ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 8.871 (30864) | ca. 1300 | 0.42818 | 31870 | -6.591 (32680) | ca. 1200 | -0.26809 |
| 2 | 8.584 (30864) | - | 0.40006 | 31890 | -6.966 (32680) | - | -0.26363 |
| 3 | 8.472 (30864) | - | 0.40116 | 31915 | -6.559 (32680) | - | -0.23034 |
| 4 | 8.072 (30864) | - | 0.37463 | 31920 | -6.233 (32680) | - | -0.22829 |
| 5 | 7.488 (30864) | - | 0.34799 | 31915 | -6.213 (32680) | - | -0.22250 |
| 6 | 7.313 (30864) | - | 0.34645 | 31935 | -5.588 (32680) | - | -0.20651 |
| 7 | 7.342 (30864) | - | 0.34384 | 31949 | -5.352 (32680) | - | -0.18489 |
| 8 | 6.843 (30864) | - | 0.31385 | 31960 | -5.000 (32680) | - | -0.18455 |
| 9 | 6.689 (30864) | - | 0.30905 | 31935 | -4.892(32680) | - | -0.16434 |
| 10 | 6.300 (30864) | - | 0.29396 | 31949 | - 4.652 (32680) | - | -0.15749 |

Tab. 8-42. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 1.1*10⁻⁵ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|---|---|--|--|---|---|--|
| 1 | 6.045 (30864) | ca. 1200 | 0.23733 | 31815 | -3.965 (32468) | ca. 1200 | -0.18369 |
| 2 | 5.052 (30864) | - | 0.21868 | 31825 | -3.340 (32468) | - | -0.16535 |

| | | | | | | | |
|----|---------------|---|---------|-------|----------------|---|----------|
| 3 | 5.423 (30864) | - | 0.22690 | 31835 | -3.725 (32468) | - | -0.13844 |
| 4 | 4.658 (30864) | - | 0.20306 | 31796 | -3.126 (32468) | - | -0.15265 |
| 5 | 4.583 (30960) | - | 0.20701 | 31860 | -3.038 (32468) | - | -0.13560 |
| 6 | 4.336 (30864) | - | 0.18403 | 31820 | -3.073 (32468) | - | -0.13324 |
| 7 | 4.145 (30864) | - | 0.16724 | 31860 | -2.927 (32468) | - | -0.13240 |
| 8 | 4.004 (30864) | - | 0.16003 | 31850 | -2.845 (32468) | - | -0.11731 |
| 9 | 3.880 (30864) | - | 0.14928 | 31850 | -2.470 (32468) | - | -0.11971 |
| 10 | 3.544 (30960) | - | 0.16506 | 31860 | -2.108 (32468) | - | -0.08607 |

Tab. 8-43. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1 cm); c = 5.6*10⁻⁶ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|---|---|--|---|---|---|
| 1 | 24.28 (30960) | 1390 | 1.2136 | 31915 | -26.41 (32680) | 1030 | -0.94520 |
| 2 | 23.67 (30960) | 1390 | 1.1425 | 31915 | -25.60 (32680) | 1030 | -0.95334 |
| 3 | 22.43 (31056) | 1345 | 1.1066 | 31940 | -24.72 (32680) | 1000 | -0.89647 |
| 4 | 21.33 (31056) | 1360 | 1.0423 | 31949 | -22.54 (32680) | 960 | -0.82759 |
| 5 | 20.84 (31056) | 1350 | 0.98840 | 31925 | -19.99 (32787) | 1000 | -0.77301 |
| 6 | 19.25 (31056) | 1400 | 0.91617 | 31949 | -20.45 (32680) | 1000 | -0.72147 |
| 7 | 18.17 (31056) | 1360 | 0.90149 | 31949 | -19.03 (32680) | 940 | -0.65525 |
| 8 | 16.55 (31056) | 1320 | 0.83534 | 31949 | -16.98 (32680) | 1030 | -0.60013 |
| 9 | 16.85 (31056) | 1320 | 0.75619 | 31949 | -15.09 (32680) | 1000 | -0.56143 |
| 10 | 14.87 (31056) | 1270 | 0.67112 | 31939 | -13.80 (32787) | 940 | -0.51746 |

Tab. 8-44. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF (Serie 2) in Abhängigkeit von der Konzentration (T = -5°C, temperiert über Nacht, d = 1cm); c = 2.1*10⁻⁶ mol/l.

| Messung Nr. | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|----------------|---|---|---|--|---|---|---|
| 1 | 11.18 (30675) | - | 0.81116 | 31898 | -8.836 (32787) | - | -0.34670 |
| 2 | 11.43 (31153) | - | 0.64850 | 31847 | -10.59 (32787) | - | -0.37342 |
| 3 | 10.25 (31153) | - | 0.54258 | 31898 | -10.61 (32787) | - | -0.43797 |
| 4 | 9.960 (31153) | - | 0.50441 | 31898 | -10.34 (32787) | - | -0.36399 |
| 5 | 8.476 (31153) | - | 0.36312 | 31898 | -8.352 (32787) | - | -0.43714 |
| 6 | 8.432 (30864) | - | 0.52182 | 31898 | -9.399 (32680) | - | -0.31321 |
| 7 | 5.685 (31153) | - | 0.43772 | 31898 | -7.866 (32573) | - | -0.29792 |
| 8 | 5.229 (31056) | - | 0.53478 | 31847 | -5.925 (32787) | - | -0.22060 |
| 9 | 5.710 (31153) | - | 0.34735 | 31847 | -6.422 (32787) | - | -0.27562 |
| 10 | 3.992 (31153) | - | 0.22956 | 31898 | -4.960 (32573) | - | -0.36043 |

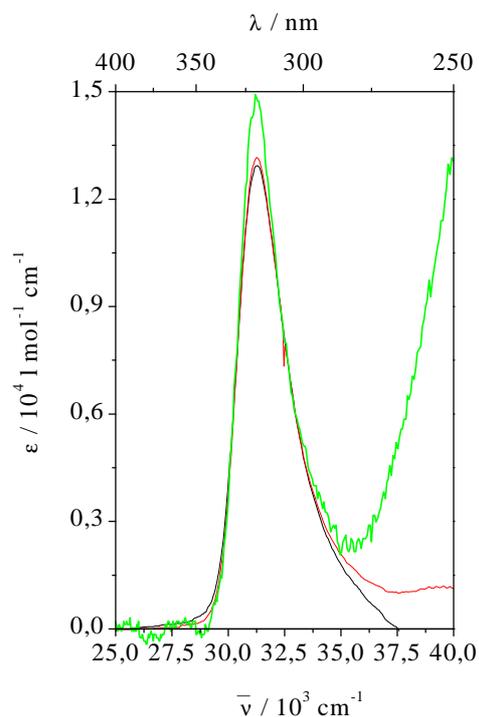
8.2.5.6. Veränderung der CD-Spektren in Abhängigkeit von der Temperierzeit für PS_{80:20}

Abb. 8-41. UV-Spektren von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, $d = 1\text{ cm}$) in Abhängigkeit von der Konzentration (Temperierzeit 1h): (—) $c = 0,95 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$, (—) $c = 1,1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$, (—) $c = 2,2 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$.

Tab. 8-45. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{max}}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Konzentration ($T = -5^{\circ}\text{C}$, temperiert 1h, $d = 1\text{ cm}$).

| c [mol/l] | ϵ_{max} [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] | Integral $\frac{\epsilon}{\bar{\nu}}$ 380-270 nm |
|------------------------------------|--|--|---|---|
| $0,95 \cdot 10^{-2}$ ^{a)} | 12932 | 31250 | 2600 | 1224.6 |
| $1,1 \cdot 10^{-4}$ ^{a)} | 13160 | 31250 | 2510 | 1221.8 |
| $2,2 \cdot 10^{-6}$ ^{b)} | 14822 | 31250 | 2310 | 1304.0 |

^{a)} Range 2.0, ^{b)} Range 0.2

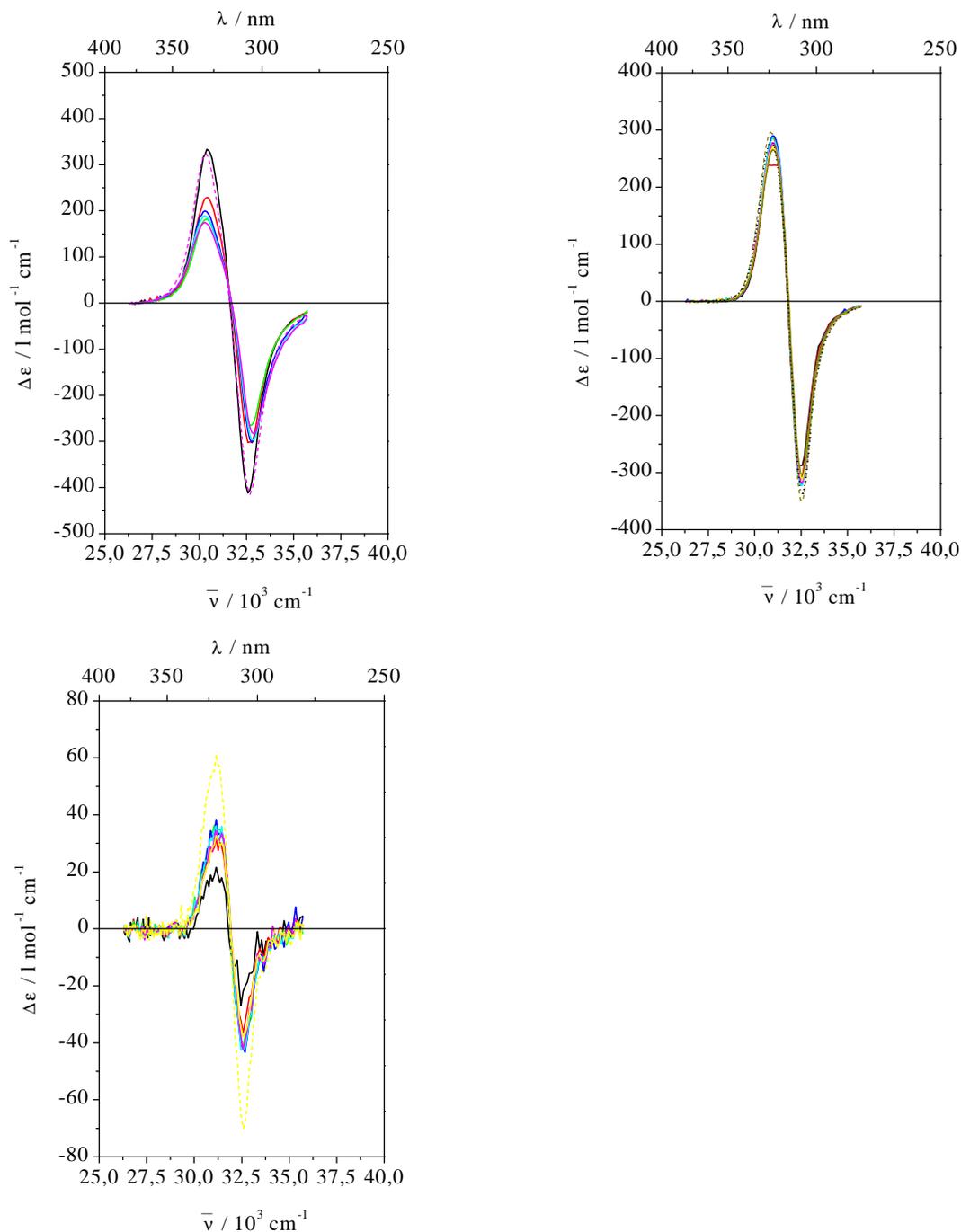


Abb. 8-42. CD-Spektren SM von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, $d = 0.01$ bzw. 1.0 cm) bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperierzeit: $c = 0.95 \cdot 10^{-2}$ mol/l, (oben links) (—) 1h, (—) 3h, (—) 5h, (—) 10h, (—) 15, (—) 19h, (---) 20h Referenz; $c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l (oben rechts) (—) 1h, (—) 2h, (—) 4h, (—) 6h, (—) 11h, (—) 16h, (—) 21h, (—) 23h, (---) 25h Referenz, (.....) 26h nach Schütteln; $c = 2.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l (unten links) (—) 1h, (—) 2h, (—) 4h, (—) 7h, (—) 12h, (—) 17h, (—) 20h, (---) 23h Referenz.

Tab. 8-46. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperierzeit ($c = 0.95 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $d = 0.01$ cm).

| Zeit [h] | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-----------|--|--|---|---|--|--|---|
| 1 | 333.7 (30395) | 1540 | 18.010 | 31635 | -411.6 (32573) | 1300 | -19.478 |
| 3 | 229.0 (30395) | 1630 | 13.266 | 31680 | -301.0 (32680) | 1430 | -15.495 |
| 5 | 182.0 (30395) | 1690 | 10.807 | 31705 | -265.6 (32680) | 1480 | -13.903 |
| 10 | 199.6 (30303) | 1700 | 12.137 | 31700 | -302.1 (32787) | 1540 | -16.350 |
| 15 | 189.0 (30303) | 1760 | 11.745 | 31705 | -297.3 (32895) | 1620 | -16.690 |
| 19 | 174.8 (30303) | 1800 | 11.101 | 31725 | -283.7 (32895) | 1650 | -16.231 |
| 20 (Ref.) | 322.9 (30303) | 1550 | 18.111 | 31610 | -414.8 (32680) | 1400 | -20.863 |

Tab. 8-47. $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperierzeit ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm).

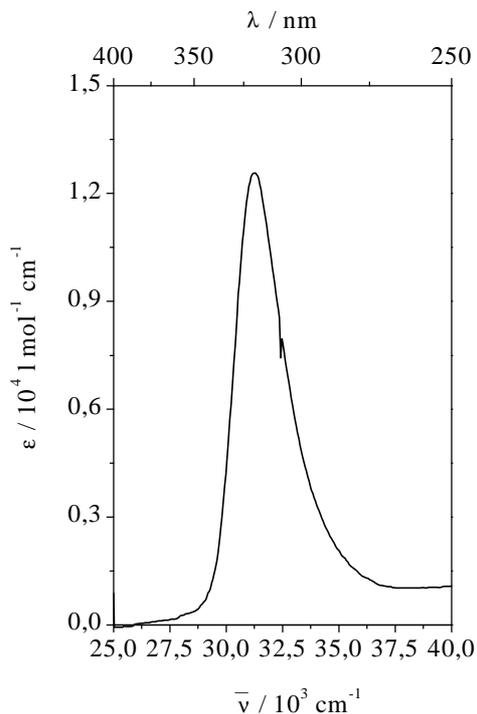
| Zeit [h] | $\Delta\varepsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\varepsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\varepsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-----------------|--|--|---|---|--|--|---|
| 1 | 273.5 (31056) | 1300 | 11.739 | 31815 | -287.5 (32468) | 1100 | -11.559 |
| 2 ^{*)} | - | - | 11.561 | 31800 | -311.1 (32468) | 1080 | -11.969 |
| 4 | 289.7 (31056) | 1300 | 12.665 | 31810 | -320.6 (32468) | 1080 | -12.423 |
| 6 | 290.0 (30960) | 1300 | 12.726 | 31810 | -321.9 (32468) | 1080 | -12.506 |
| 11 | 286.3 (30960) | 1300 | 12.825 | 31810 | -322.7 (32573) | 1080 | -12.723 |

| | | | | | | | |
|-----------------|---------------|------|--------|-------|----------------|------|---------|
| 16 | 278.3 (30960) | 1330 | 12.529 | 31825 | -318.3 (32573) | 1080 | -12.491 |
| 21 | 271.0 (30960) | 1330 | 12.247 | 31830 | -312.2 (32573) | 1080 | -12.253 |
| 23 | 266.0 (30960) | 1330 | 11.983 | 31830 | -304.6 (32573) | 1090 | -12.024 |
| 25 (Ref.) | 296.1 (30864) | 1370 | 13.688 | 31780 | -349.7 (32573) | 1100 | -14.065 |
| 26 (schütt.) | 282.8 (30864) | 1370 | 13.165 | 31780 | -336.5 (32573) | 1130 | -13.633 |

^{*)} Signal oben abgeschnitten

Tab. 8-48. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals für PS_{80:20} in THF in Abhängigkeit von der Temperierzeit ($c = 2.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $d = 1$ cm).

| Zeit [h] | $\Delta\epsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm^{-1}] | $\Delta\epsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm^{-1}] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. |
|-------------|--|--|--|---|--|--|--|
| 1 | 21.62 (31153) | 1200 | 0.85064 | 31790 | -26.91 (32468) | - | -1.0234 |
| 2 | 31.72 (31153) | 1350 | 1.3656 | 31910 | -36.49 (32573) | 1020 | -1.2725 |
| 4 | 36.54 (31153) | 1300 | 1.5879 | 31910 | -41.23 (32573) | 1030 | -1.5499 |
| 7 | 38.35 (31153) | 1300 | 1.6263 | 31910 | -41.69 (32573) | 1030 | -1.5723 |
| 12 | 36.18 (31153) | 1300 | 1.5377 | 31925 | -42.53 (32468) | 1000 | -1.6632 |
| 17 | 34.43 (31153) | 1300 | 1.4795 | 31925 | -42.16 (32573) | 950 | -1.4512 |
| 20 | 32.80 (31153) | 1350 | 1.3634 | 31925 | -37.92 (32573) | 950 | -1.4239 |
| 23 (Ref.) | 61.27 (31153) | 1250 | 2.6386 | 31890 | -70.14 (32573) | 960 | -2.4256 |

8.2.5.7. Zeitabhängige Zersetzung einer Probe von PS_{80:20} bei kleiner SchichtdickeAbb. 8-43. UV-Spektrum von PS_{80:208} in THF (T = -5°C mol/l, d = 0.01 cm) (—).

Tab. 8-49. ϵ im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für PS_{80:20} in THF (T = -5°C, c = 0.94*10⁻² mol/l, d = 1 cm).

| c [mol/l] | ϵ_{\max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\epsilon}{\nu}$ 370-280 nm |
|--------------|--|---|--|---|
| 0.0094 | 12577 | 31299 | 2665 | 1230.5 |

Das UV-Spektrum dient hier hauptsächlich zur Substanzkontrolle.

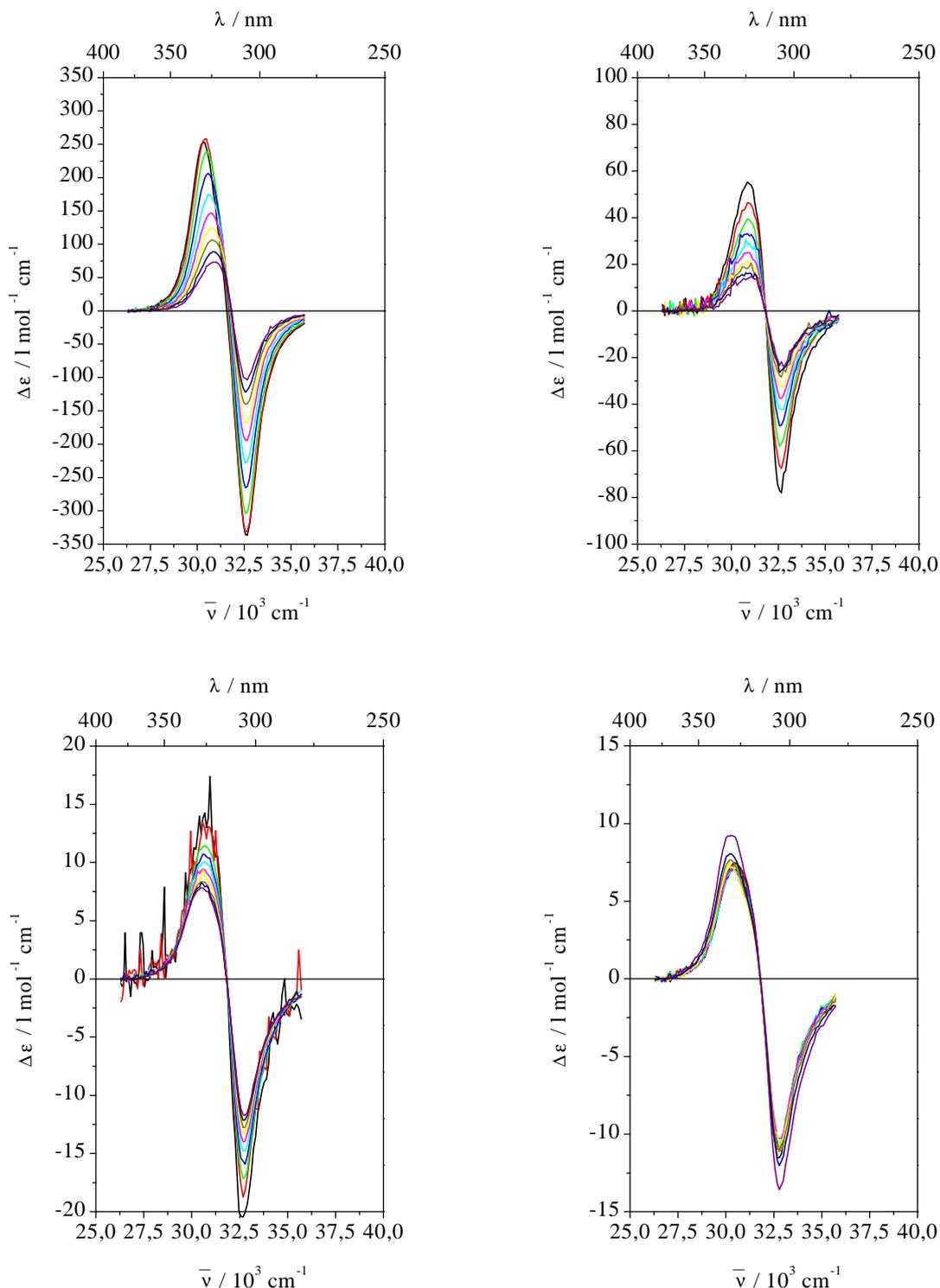


Abb. 8-44. CD-Spektren SM aus der Zersetzung einer Probe von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, $c = 0.94 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) zu verschiedenen Zeitpunkten in der Folge (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—): 0h, 0h15m, dann in 5 Minuten Abständen (oben links); von 1h in 5 Minuten Abständen (oben rechts); von 1h50 in 5 Minuten Abständen (unten links); von 2h40 in 5 Minuten Abständen bis 3h, 3h25, 3h55, 4h, 4h15, 4h55 (unten rechts).

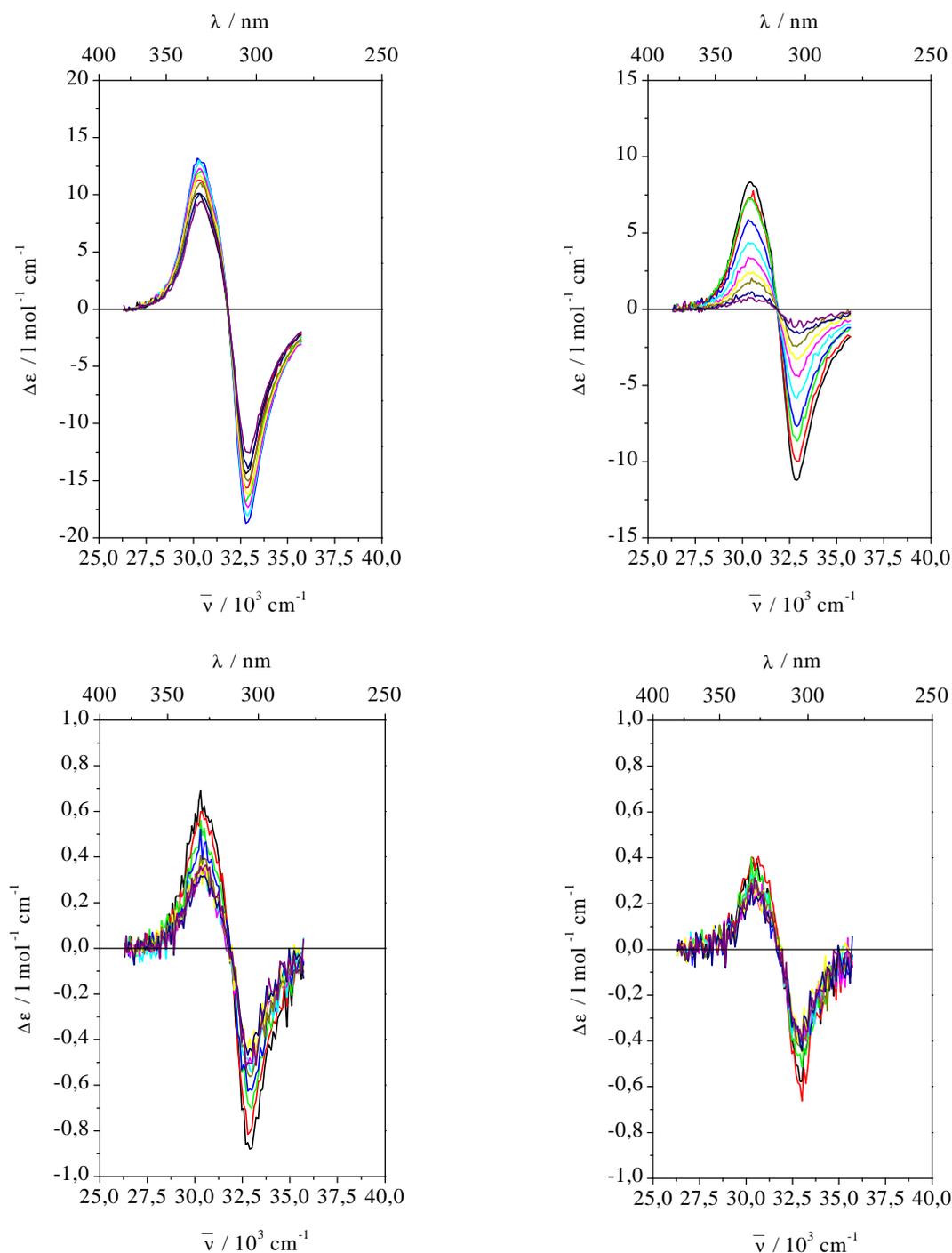


Abb. 8-45. CD-Spektren SM aus der Zersetzung einer Probe von PS_{80:20} in THF ($T = -5^{\circ}\text{C}$, $c = 0.94 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $d = 0.01 \text{ cm}$) zu verschiedenen Zeitpunkten in der Folge (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—), (—): 5h40, 6h25, 7h25, 7h50, 8h35, 9h35, 10h35, 11h35, 12h, 12h25 (oben links); 12h50, 13h15, 13h45, von 14h5, 15h5, 16h5, 17h5, 18h5, 19h45, 21h45 (oben rechts); 21h55, 23h30, 25h15, 27h, 28h40, 30h45, 31h45, 32h35, 33h25, 34h15 (unten links); von 35h5 bis 42h35 in 50 Minuten Abständen (unten rechts).

Tab. 8-50. $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs und Integrale des positiven und negativen CD-Signals aus der CD-Zersetzungsmessung an PS_{80:20} in THF in (T = -5°C, c = 0.94*10⁻² mol/l, d = 0.01 cm).

| Zeit | $\Delta\epsilon_{\max}(\bar{\nu}_{\max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | $\Delta\epsilon_{\min}(\bar{\nu}_{\min})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\nu}}$ neg. | Integral pos./ neg. |
|-------|--|--|--|--|--|---------------------------|
| 0h | 252.8 (30303) | 14.151 | 31575 | -336.8 (32680) | -16.666 | 0.849 |
| 0h15m | 257.4 (30395) | 14.360 | 31580 | -331.0 (32680) | -16.189 | 0.887 |
| 0h20m | 239.2 (30488) | 13.343 | 31680 | -303.7 (32573) | -14.477 | 0.922 |
| 0h25m | 206.5 (30581) | 11.643 | 31700 | -265.1 (32573) | -12.515 | 0.930 |
| 0h30m | 175.2 (30581) | 9.9139 | 31730 | -228.6 (32573) | -10.668 | 0.929 |
| 0h35m | 146.0 (30675) | 8.4499 | 31760 | -193.9 (32573) | -9.0260 | 0.936 |
| 0h40m | 124.4 (30769) | 7.1039 | 31780 | -168.8 (32573) | -7.7732 | 0.914 |
| 0h45m | 106.6 (30769) | 6.2526 | 31800 | -140.1 (32573) | -6.4598 | 0.968 |
| 0h50m | 88.78 (30864) | 5.0592 | 31810 | -122.2 (32573) | -5.6162 | 0.901 |
| 0h55m | 73.26 (30864) | 4.2010 | 31835 | -103.5 (32680) | -4.7585 | 0.883 |
| 1h | 55.20 (30864) | 3.2026 | 31825 | -76.97 (32573) | -3.6830 | 0.870 |
| 1h5m | 46.57 (30864) | 2.7322 | 31815 | -67.57 (32680) | -3.1090 | 0.879 |
| 1h10m | 39.54 (30864) | 2.2353 | 31815 | -58.07 (32573) | -2.7855 | 0.802 |
| 1h15m | 33.08 (30864) | 1.9993 | 31840 | -49.31 (32573) | -2.3717 | 0.843 |
| 1h20m | 30.62 (30769) | 1.6867 | 31815 | -42.24 (32680) | -2.1077 | 0.800 |
| 1h25m | 24.91 (30864) | 1.5229 | 31830 | -37.52 (32680) | -1.8207 | 0.836 |
| 1h30m | 21.18 (30864) | 1.2480 | 31810 | -32.58 (32680) | -1.7063 | 0.731 |
| 1h35m | 19.15 (30960) | 1.1717 | 31790 | -28.37 (32680) | -1.3850 | 0.846 |
| 1h40m | 15.94 (30864) | 1.0045 | 31810 | -25.40 (32680) | -1.3031 | 0.771 |
| 1h45m | 14.27 (30960) | 0.92281 | 31820 | -24.13 (32787) | -1.3248 | 0.697 |
| 1h50m | 13.88 (30864) | 0.92952 | 31820 | -20.43 (32680) | -1.0477 | 0.887 |
| 1h55m | 13.12 (30864) | 0.87101 | 31840 | -18.74 (32680) | -0.89685 | 0.971 |
| 2h | 11.40 (30675) | 0.74585 | 31815 | -17.17 (32680) | -0.88729 | 0.841 |

| | | | | | | |
|--------|---------------|---------|-------|----------------|----------|-------|
| 2h5m | 10.68 (30675) | 0.69263 | 31815 | -15.93 (32787) | -0.83894 | 0.826 |
| 2h10m | 10.08 (30675) | 0.66953 | 31815 | -14.80 (32680) | -0.77065 | 0.869 |
| 2h15m | 9.435 (30581) | 0.62976 | 31815 | -14.00 (32680) | -0.73816 | 0.853 |
| 2h20m | 9.375 (30581) | 0.58864 | 31825 | -13.30 (32680) | -0.70320 | 0.837 |
| 2h25m | 8.297 (30581) | 0.56061 | 31815 | -12.77 (32787) | -0.67714 | 0.828 |
| 2h30m | 8.263 (30488) | 0.55624 | 31815 | -12.14 (32680) | -0.64703 | 0.860 |
| 2h35m | 7.839 (30488) | 0.53555 | 31815 | -11.73 (32787) | -0.64382 | 0.832 |
| 2h40m | 7.467 (30488) | 0.51257 | 31810 | -11.52 (32787) | -0.63664 | 0.805 |
| 2h45m | 7.412 (30488) | 0.51131 | 31815 | -11.03 (32787) | -0.59968 | 0.853 |
| 2h50m | 7.320 (30488) | 0.50355 | 31815 | -10.86 (32787) | -0.58755 | 0.857 |
| 2h55m | 7.030 (30488) | 0.48180 | 31800 | -10.76 (32787) | -0.59411 | 0.811 |
| 3h | 6.946 (30488) | 0.48539 | 31815 | -10.67 (32787) | -0.58511 | 0.830 |
| 3h25m | 7.133 (30395) | 0.48590 | 31790 | -10.28 (32787) | -0.58125 | 0.836 |
| 3h55m | 7.213 (30303) | 0.48794 | 31790 | -10.74 (32787) | -0.61014 | 0.800 |
| 4h | 7.657 (30303) | 0.52828 | 31810 | -11.13 (32787) | -0.62815 | 0.841 |
| 4h15m | 8.040 (30303) | 0.55585 | 31790 | -12.02 (32787) | -0.68078 | 0.816 |
| 4h55m | 9.245 (30303) | 0.65320 | 31800 | -13.58 (32787) | -0.77537 | 0.842 |
| 5h40m | 10.14 (30303) | 0.68698 | 31790 | -14.39 (32787) | -0.83822 | 0.820 |
| 6h25m | 11.28 (30303) | 0.78100 | 31800 | -15.63 (32787) | -0.91072 | 0.858 |
| 7h25m | 11.92 (30303) | 0.81959 | 31805 | -16.85 (32787) | -0.99690 | 0.822 |
| 7h50m | 13.08 (30303) | 0.89653 | 31830 | -18.62 (32895) | -1.0996 | 0.815 |
| 8h35m | 13.02 (30303) | 0.87631 | 31840 | -17.91 (32787) | -1.0748 | 0.815 |
| 9h35m | 12.30 (30303) | 0.84015 | 31840 | -17.34 (32895) | -1.0384 | 0.844 |
| 10h35m | 11.64 (30303) | 0.80021 | 31850 | -16.18 (32895) | -0.97723 | 0.819 |
| 11h35m | 11.06 (30395) | 0.73568 | 31830 | -15.04 (32895) | -0.91120 | 0.807 |
| 12h | 10.06 (30395) | 0.67693 | 31830 | -13.91 (32895) | -0.81902 | 0.827 |
| 12h25m | 9.410 (30395) | 0.62820 | 31835 | -12.51 (32895) | -0.75303 | 0.834 |
| 12h50m | 8.341 (30395) | 0.56055 | 31840 | -11.22 (32895) | -0.66839 | 0.839 |
| 13h15m | 7.361 (30488) | 0.49692 | 31870 | -9.973 (32895) | -0.59039 | 0.842 |
| 13h45m | 7.262 (30488) | 0.51114 | 31880 | -8.657 (32895) | -0.49174 | 1.039 |
| 14h5m | 5.744 (30488) | 0.39353 | 31870 | -7.678 (32895) | -0.44659 | 0.881 |
| 15h5m | 4.333 (30488) | 0.29363 | 31850 | -5.867 (32895) | -0.34013 | 0.863 |

| | | | | | | |
|--------|---------------|---------|-------|----------------|----------|-------|
| 16h5m | 3.302 (30488) | 0.21513 | 31840 | -4.344 (32895) | -0.25785 | 0.834 |
| 17h5m | 2.375 (30488) | 0.16357 | 31850 | -3.291 (32895) | -0.19244 | 0.850 |
| 18h5m | 2.018 (30488) | 0.12559 | 31860 | -2.438 (32895) | -0.13209 | 0.951 |
| 19h45m | 1.152 (30488) | 0.07016 | 31830 | -1.608 (33003) | -0.10749 | 0.653 |
| 21h45m | 0.733 (30488) | 0.04783 | 31850 | -1.107 (32895) | -0.07242 | 0.660 |
| 21h55m | 0.625 (30488) | 0.04363 | 31860 | -0.880 (32895) | -0.04932 | 0.885 |
| 23h30m | 0.599 (30395) | 0.03952 | 31790 | -0.807 (32895) | -0.04358 | 0.907 |
| 25h15m | 0.526 (30488) | 0.03400 | 31800 | -0.693 (32895) | -0.03756 | 0.905 |
| 27h | 0.466 (30581) | 0.02928 | 31850 | -0.616 (32895) | -0.03482 | 0.841 |
| 28h40m | 0.345 (30488) | 0.02039 | 31750 | -0.531 (32895) | -0.03081 | 0.662 |
| 30h45m | 1) | 0.02068 | 1) | 1) | -0.02878 | 0.719 |
| 31h45m | 1) | 0.02375 | 1) | 1) | -0.02467 | 0.963 |
| 32h35m | 1) | 0.02363 | 1) | 1) | -0.03030 | 0.780 |
| 33h25m | 1) | 0.02052 | 1) | 1) | -0.02370 | 0.866 |
| 34h15m | 1) | 0.02310 | 1) | 1) | -0.02628 | 0.879 |
| 35h5m | 1) | 0.02276 | 1) | 1) | -0.02782 | 0.818 |
| 35h55m | 1) | 0.02568 | 1) | 1) | -0.03173 | 0.809 |
| 36h45m | 1) | 0.02154 | 1) | 1) | -0.02656 | 0.811 |
| 37h35m | 1) | 0.01686 | 1) | 1) | -0.02507 | 0.673 |
| 38h25m | 1) | 0.01839 | 1) | 1) | -0.02326 | 0.791 |
| 39h15m | 1) | 0.01649 | 1) | 1) | -0.02327 | 0.709 |
| 40h5m | 1) | 0.01699 | 1) | 1) | -0.01829 | 0.929 |
| 40h55m | 1) | 0.01791 | 1) | 1) | -0.02398 | 0.747 |
| 41h45m | 1) | 0.01508 | 1) | 1) | -0.02244 | 0.672 |
| 42h35m | 1) | 0.01686 | 1) | 1) | -0.02070 | 0.814 |

1) Werte bleiben in der Größenordnung

8.2.6. Diskussion der Ergebnisse aus den UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen in Cyclohexan und THF

8.2.6.1. Veränderung der UV- und CD-Spektren mit dem Anteil an chiralem Comonomer

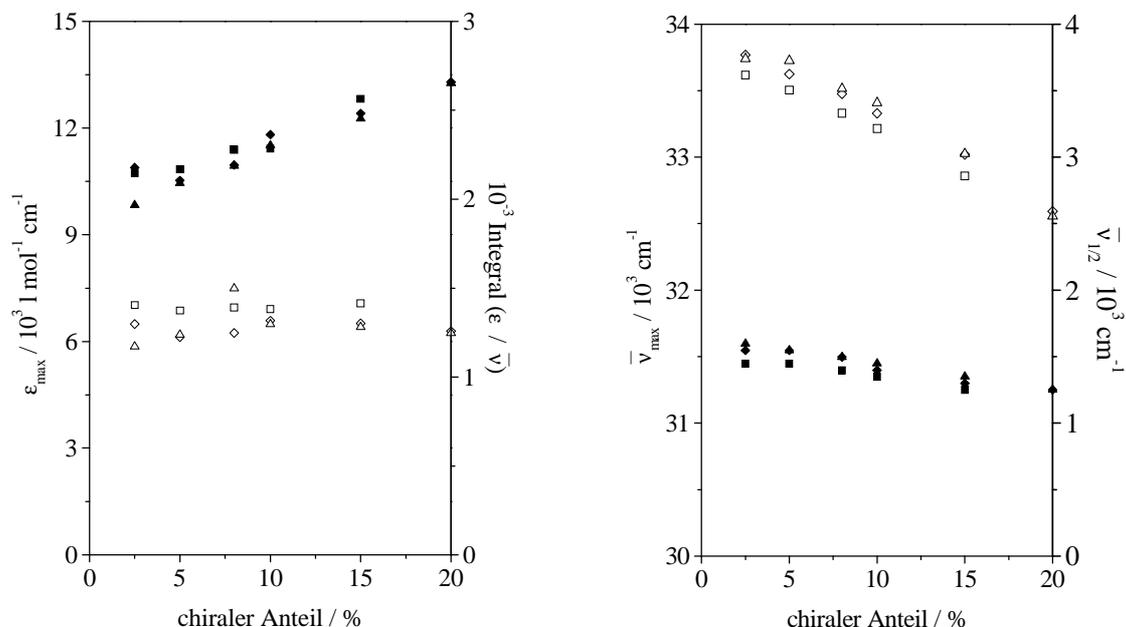


Abb. 8-46. links: Veränderung von ϵ im Maximum der Absorptionsbande (Cyclohexan (■), THF $d = 0.01\text{cm}$ (◆), THF $d = 1.0 \text{ cm}$ (▲)) sowie dem Integral der Absorptionsbande (Cyclohexan (□), THF $d = 0.01 \text{ cm}$ (◇), THF $d = 1.0 \text{ cm}$ (△)) mit dem Anteil an chiralem Comonomer;
rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Absorptionsmaximums (Cyclohexan (■), THF $d = 0.01 \text{ cm}$ (◆), THF $d = 1.0 \text{ cm}$ (▲)) sowie der Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ der Absorptionsbande (Cyclohexan (□), THF $d = 0.01 \text{ cm}$ (◇), THF $d = 1.0 \text{ cm}$ (△)) mit dem Anteil an chiralem Comonomer.

Wie Abb. 8-46 zeigt, steigt der Extinktionskoeffizient im Maximum der Absorptionsbande sowohl in Cyclohexan als auch in THF bei beiden Konzentrationen nahezu linear mit dem Anteil an chiralem Comonomer an. Dabei bewegt sich ϵ_{\max} in Cyclohexan im Bereich zwischen 10730 und $12822 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nur bis PS_{85:15}), in THF bei hoher Konzentration ($c = 10^{-2} \text{ mol/l}$) zwischen 10885 und $13298 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bis PS_{80:20}) und in THF bei niedriger Konzentration ($c = 10^{-4} \text{ mol/l}$) zwischen 9830 und $13265 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bis PS_{80:20}). Vergleicht

man jeweils die Extinktionswerte, so gibt es keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der gewählten Konzentration in diesem Bereich. Die spektrale Lage des Absorptionsmaximums verschiebt sich mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer in allen Fällen zu kleineren Wellenzahlen. Dabei bewegt sich $\bar{\nu}_{\max}$ in Cyclohexan im Bereich zwischen 31447 und 31250 cm^{-1} (nur bis PS_{85:15}), in THF bei hoher Konzentration zwischen 31546 und 31250 cm^{-1} (bis PS_{80:20}) und in THF bei niedriger Konzentration zwischen 31596 und 31250 cm^{-1} (bis PS_{80:20}). In THF scheinen die Absorptionsbanden also leicht zu höheren Wellenzahlen gegenüber Cyclohexan verschoben zu sein, unabhängig von der Konzentration in THF. Auch für die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden gilt, daß diese in THF (3770 bis 3021 cm^{-1}) etwas größer sind als in Cyclohexan (3618 bis 2859 cm^{-1}), wenn man die Reihe jeweils bis PS_{85:15} betrachtet. Insgesamt nimmt die Halbwertsbreite mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer um etwa 30% ab. Keine erkennbare Tendenz ergibt sich für die integrale Absorption. Die Werte für die Integrale über die Absorptionsbande im angegebenen Wellenlängenbereich schwanken zwischen 1200 und 1500.

Viel deutlichere Unterschiede durch die Wahl des Lösungsmittels ergeben sich jedoch bei der CD-Spektroskopie (Abb. 8-47). Dort liegen für die Schnellmessungen jeweils Mittelwerte vor, die sich nicht aus unterschiedlichen Einwaagen ergeben sondern durch Messung einer Probe aus derselben Einwaage einmal mit und einmal ohne vorherige UV-Belastung. Alle Resultate aus der Messung mit normaler geringerer Meßgeschwindigkeit sind Einzelmessungen. In Cyclohexan erhält man bei SM nur positive CD-Signale, die mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer von 0.19 auf etwa 1 $\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ansteigen (Abweichung $\pm 3\%$ zwischen den Messungen). Die spektrale Lage dieser CD-Bande schwankt zwischen 30675 und 30960 cm^{-1} . Die Normalmessung liefert dagegen bis auf die Probe PS_{90:10} nur sehr schwache negative CD-Signale mit schwankendem $\Delta\epsilon$ zwischen -0.067 und $-0.178 \text{ Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Das größte negative Signal wird bei der Probe PS_{97.5:2.5} beobachtet. Dieses negative CD-Signal ist deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt zwischen 31746 und 32206 cm^{-1} . In THF beobachtet man bei hoher Konzentration ebenfalls eine Intensivierung des positiven CD-Signals mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer von $\Delta\epsilon$ 0.33 auf 0.78 $\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, wobei die Probe PS_{97.5:2.5} ein höheres $\Delta\epsilon$ zeigt als PS_{95:5}. Ab einem Anteil chiralen Comonomers von 15% zeigt das CD-Spektrum neben der positiven Bande zusätzlich einen negativen Anteil, der sich deutlich unter dem positiven Signal hervorzuschieben scheint bei gleichzeitiger Intensivierung der positiven CD-Signale. Die positiven CD-Signale steigen auf

Werte bis $\Delta\epsilon = 9 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $\text{PS}_{80:20}$ und die negativen auf Werte bis $\Delta\epsilon = -7 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $\text{PS}_{80:20}$.

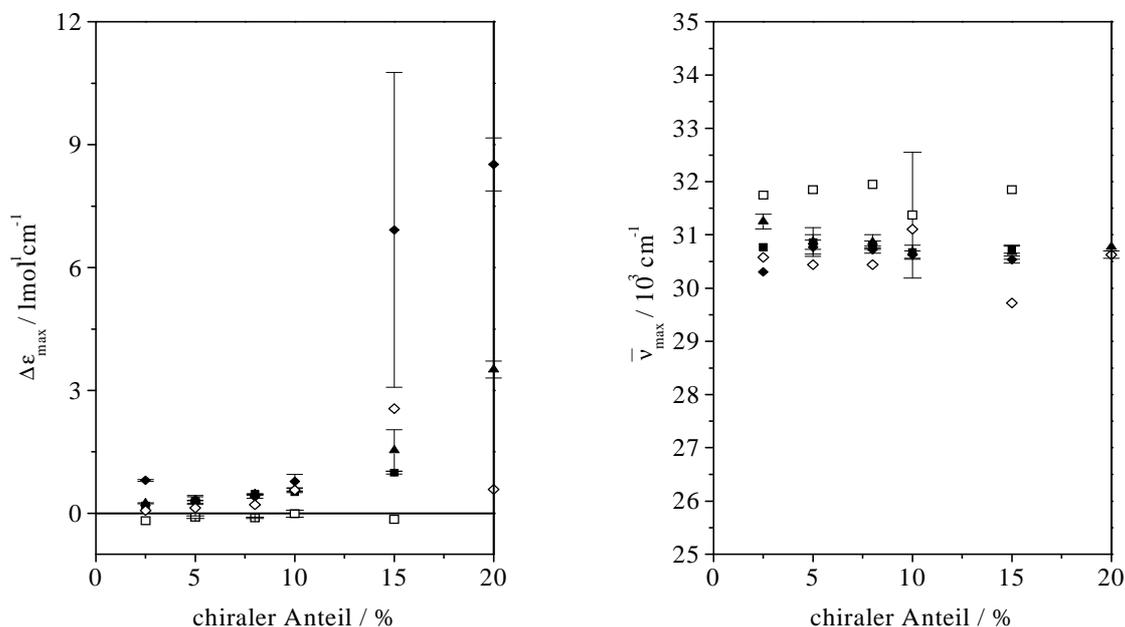


Abb. 8-47. links: Veränderung von $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals bei SM (Cyclohexan (■), THF d = 0.01 cm (◆), THF d = 1.0 cm (▲)) sowie bei NM (Cyclohexan (□), THF d = 0.01 cm (◇)) mit dem Anteil an chiralem Comonomer;
rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Maximums des positiven CD-Signals bei SM (Cyclohexan (■), THF d = 0.01 cm (◆), THF d = 1.0 cm (▲)) sowie bei NM (Cyclohexan (□), THF d = 0.01 cm (◇)) mit dem Anteil an chiralem Comonomer.

Die Abweichung zwischen den Spektren der selben Probe ist mit bis zu 10% deutlich größer als in Cyclohexan, bei $\text{PS}_{85:15}$ verzeichnet man sogar eine Abweichung von 30 %. Die positiven CD-Signale schwanken in ihrer spektralen Lage zwischen 30303 und 30864 cm^{-1} , die neu auftretenden negativen CD-Signale liegen bei 32154 cm^{-1} , der Nulldurchgang bei 31497 cm^{-1} . Damit liegt der Nulldurchgang in der Nähe des Absorptionsmaximums der gleichen Probe und ist um etwa 200 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Halbwertsbreiten der intensiven CD-Signale liegen zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} , während sie für die schwachen Signale in der Größenordnung 2000 - 3000 cm^{-1} liegen. Das sich in THF bei höherem Anteil an chiralem Comonomer zeigende negative CD-Signal liegt im Spektrum

etwa an der gleichen Stelle wie das negative CD-Signal, das man bei Normalmessung in Cyclohexan findet.

Führt man CD-Messungen in THF bei der gleichen Konzentration mit normaler Meßgeschwindigkeit durch, so findet man lediglich bei PS_{85:15} auch einen negativen Anteil im CD-Signal. Insgesamt ist dieser Effekt jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Mit Ausnahme dieser Probe steigt $\Delta\epsilon$ von 0.067 auf 0.584 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer. Die Lage des positiven CD-Signals im Spektrum schwankt zwischen 30441 und 31104 cm^{-1} .

Bei niedriger Konzentration in THF liegen nur Schnellmessungen vor. $\Delta\epsilon$ steigt von 0.243 bis 0.455 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis zur Probe PS_{90:10} bei einer Abweichung von 5-10%. Analog zur hohen Konzentration findet man nur bei PS_{85:15} und PS_{80:20} neben dem positiven CD-Signal ($\Delta\epsilon$ bis zu 3.5 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abweichung bis zu 20%) ein negatives CD-Signal, das von -0.4 auf -1.1 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis zu PS_{80:20} ansteigt. Für die Lage des positiven CD-Signals im Spektrum ergibt sich eine Schwankung zwischen 30769 und 31348 cm^{-1} , das negative CD-Signal liegt zwischen 31949 und 32154 cm^{-1} , der Nulldurchgang zwischen 31500 und 31696 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten der intensiven Signale liegen wie bei hoher Konzentration zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} .

Insgesamt erweist sich die Lage des positiven CD-Signals als nahezu unabhängig von Lösungsmittel und gewählter Konzentration. Sobald nur ein positives CD-Signal zu finden ist dies in einer Größenordnung bis zu einem $\Delta\epsilon$ von 1 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Nur in THF findet man bei hohem Anteil an chiralem Comonomer neben dem positiven auch ein negatives CD-Signal, dies allerdings auch bei niedriger Konzentration ($c = 10^{-4}$ mol/l).

8.2.6.2. Einfluß von Temperatur und Konzentration

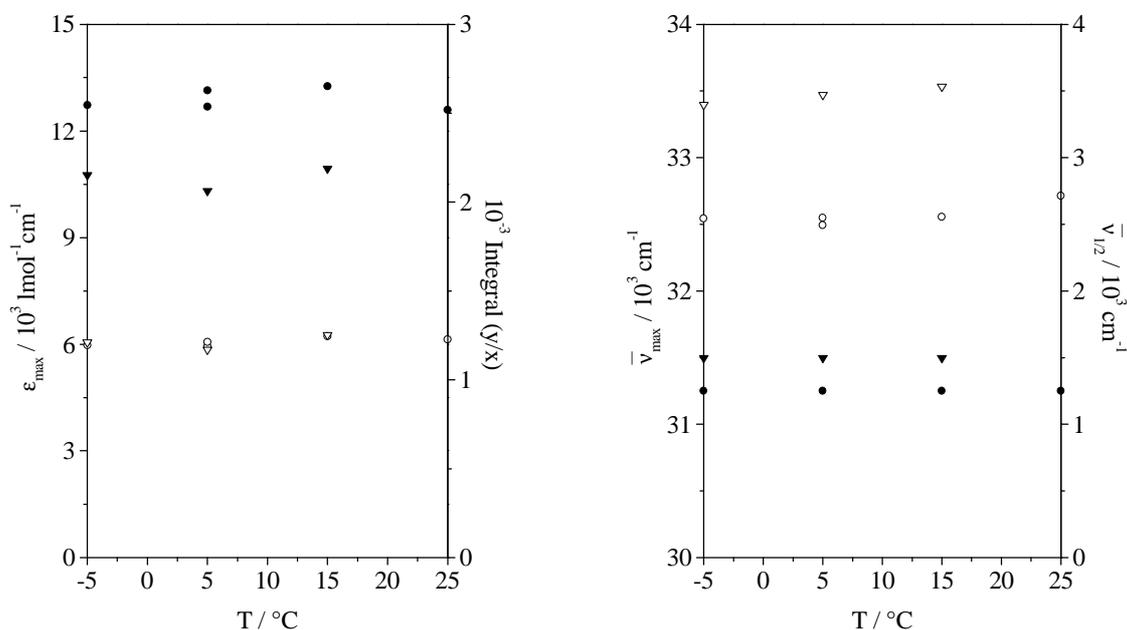


Abb. 8-48. links: Veränderung von ϵ im Maximum der Absorptionsbande (THF, $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) PS_{80:20} (●), PS_{92:8} (▼), sowie dem Integral der Absorptionsbande PS_{80:20} (○), PS_{92:8} (▽) mit der Temperatur; rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Absorptionsmaximums (THF, $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) PS_{80:20} (●), PS_{92:8} (▼), sowie der Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ der Absorptionsbande PS_{80:20} (○), PS_{92:8} (▽) mit der Temperatur.

Wie Abb. 8-48 zeigt, sind sowohl für PS_{80:20} als auch PS_{92:8} die Charakteristika des UV-Spektrums unabhängig von einer Temperaturveränderung zwischen 25°C und –5°C. Tiefere Temperaturen konnten wegen Beschlagen der Küvettenfenster mit der zur Verfügung stehenden Versuchsanordnung nicht erreicht werden. Für PS_{80:20} schwankt ϵ zwischen 12600 und 13300 $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}$ bleibt konstant bei 31250 cm^{-1} , die Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ fällt leicht mit sinkender Temperatur von 2700 auf 2500 cm^{-1} , das Integral der Absorptionsbande schwankt um 1200. Für PS_{92:8} schwankt ϵ zwischen 10300 und 10900 $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}$ bleibt konstant bei 31496 cm^{-1} , die Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ fällt leicht mit sinkender Temperatur von 3500 auf 3400 cm^{-1} , das Integral der Absorptionsbande schwankt um 1200. Insgesamt ergeben sich zwischen PS_{80:20} und PS_{92:8} die nach Kap. 8.2.6.1. erwarteten Unterschiede.

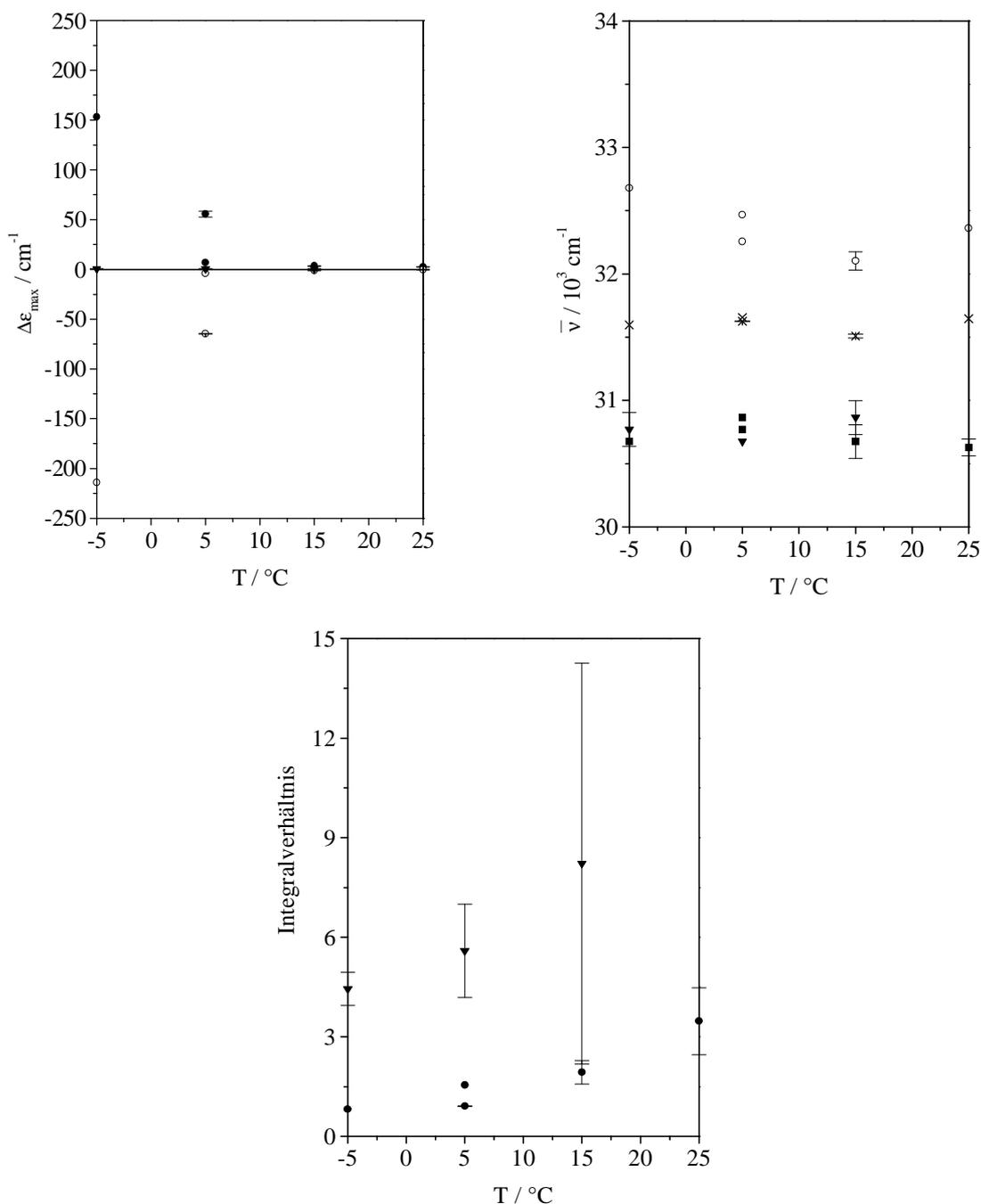


Abb. 8-49. oben links: Veränderung von $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals bei SM (THF, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1.0$ cm) PS_{80:20} (●), PS_{92:8} (▼), sowie im Maximum des negativen CD-Signals PS_{80:20} (○), PS_{92:8} (▽) mit der Temperatur; oben rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Maximums des positiven CD-Signals bei SM (THF, $c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1.0$ cm) PS_{80:20} (●), PS_{92:8} (▼), sowie des Maximums des negativen CD-Signals PS_{80:20} (○), PS_{92:8} (▽) und des Nulldurchgangs PS_{80:20} (×) mit der Temperatur; unten links: Verhältnis des Integrals positiver zu negativer CD-Bande PS_{80:20} (●), PS_{92:8} (▼) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für PS_{92:8} in THF zeigen auch die CD-Spektren aus Schnellmessung keine nennenswerte Veränderung mit der Temperatur (Abb. 8-49). Es wurde eine Mittelung der Daten analog zu Kap. 8.2.6.1. durchgeführt. Man findet lediglich ein positives CD-Signal, das von 15°C nach –5°C von $\Delta\epsilon = 0.464$ auf $0.551 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ansteigt (maximale Abweichung 4%). Die spektrale Lage schwankt zwischen 30675 und 30960 cm^{-1} . Das Verhältnis der Integrale von positiver zu negativer Fläche im Spektrum liegt zwischen 12.5 und 4. Das Integralverhältnis von 4 mag zunächst die Frage aufwerfen, warum an dieser Stelle kein negatives CD-Signal erkennbar ist. Ein Blick auf die in Kap. 8.2.5.4. abgebildeten Spektren zeigt jedoch, daß es sich bei dieser negativen Fläche im wesentlichen um ein Rauschen unterhalb der Nulllinie handelt.

Ganz anders sind die Verhältnisse für die CD-Schnellmessungen an PS_{80:20} in THF (Abb. 8-49). Während bei 25°C noch ein praktisch rein positives CD-Signal mit $\Delta\epsilon = 2.43 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abweichung 1%) bei 30600 cm^{-1} vorliegt, findet man bei 15°C bereits den Übergang zu einem Signal mit größerem positiven aber auch deutlich erkennbaren negativen Anteil ($\Delta\epsilon = 3.475$ bzw. $-1.125 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Abweichung bis 5%) bei einer spektralen Lage von 30675 bzw. 32051 cm^{-1} . Für beide Temperaturen lag die Temperierzeit bei einer Stunde. Temperiert man die Probe bei 5°C ebenfalls nur eine Stunde, so findet gegenüber 15°C zwar eine Intensivierung der Signale ($\Delta\epsilon = 6.776$ bzw. $-4.066 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die im Spektrum bei 30864 bzw. 32258 cm^{-1} liegen, statt, die negative Bande ist jedoch nach wie vor kleiner als die positive CD-Bande. Temperiert man die Probe bei 5°C jedoch über zwei Tage, so verändert sich das CD-Spektrum grundsätzlich. Das Signal steigt auf $\Delta\epsilon = 55.6$ bzw. $-64.7 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abweichung bis zu 4%), die Lage der beiden Banden im Spektrum ist bei 30769 bzw. 32468 cm^{-1} . Zum erstenmal ist die negative Bande größer als die positive. Bei weiterer Abkühlung der Probe auf –5°C (Temperierung über Nacht) setzt sich dieser Trend fort. Das Signal steigt weiter auf $\Delta\epsilon = 153.2$ bzw. $-214.1 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die Lage der beiden Banden im Spektrum ist bei 30675 bzw. 32680 cm^{-1} . Diese grundsätzliche Veränderung der CD-Spektren mit sinkender Temperatur kann auch über das Integralverhältnis von positiver zu negativer Fläche dokumentiert werden (Abb. 8-49 unten). Dieses fällt von Werten um 3.5 bei 25°C auf 0.8 bei –5°C. Weiterhin beobachtet man, daß das positive CD-Signal seine Lage im Spektrum zwischen 30600 und 30900 cm^{-1} beibehält, während sich das negative CD-Signal von 32000 bis nach 32600 cm^{-1} mit fallender Temperatur verschiebt. Die Halbwertsbreiten schwanken um 1200 cm^{-1} sowohl für die positive als auch die negative CD-Bande. Lediglich bei –5°C erhöht sich die Halbwertsbreite der positiven Bande auf 1400 cm^{-1} .

Alle Proben sind unabhängig von der Temperatur klar und zeigen keinen Hinweis auf die Bildung größerer Aggregate, weder mit dem Auge noch unter dem Polarisationsmikroskop. Auch Versuche im UV-Spektrometer zwischen gekreuzten Polarisatoren im Transmissionsbetrieb ergaben keinen Hinweis darauf, daß mit Abkühlung der Probe Aggregate entstehen, die im merklichen Umfang Streulicht produzieren.

Die Konzentrationsabhängigkeit der UV- und CD-Spektren wurde an Proben von PS_{80:20} in THF bei T = -5°C untersucht. Mit Ausnahme der Konzentration 10⁻² mol/l ist das Ergebnis jeder Konzentration ein Mittelwert aus zwei oder drei verschiedenen Einwaagen. Ziel dieses Experimentes war es zu zeigen, ob sich Intensität und besonders Form des CD-Signals bei tiefer Temperatur mit steigender Verdünnung ändern, um so Aufschluß über eine mögliche Ausbildung von Aggregaten als Ursache für die Änderung der Spektrenform bei tiefer Temperatur zu erhalten.

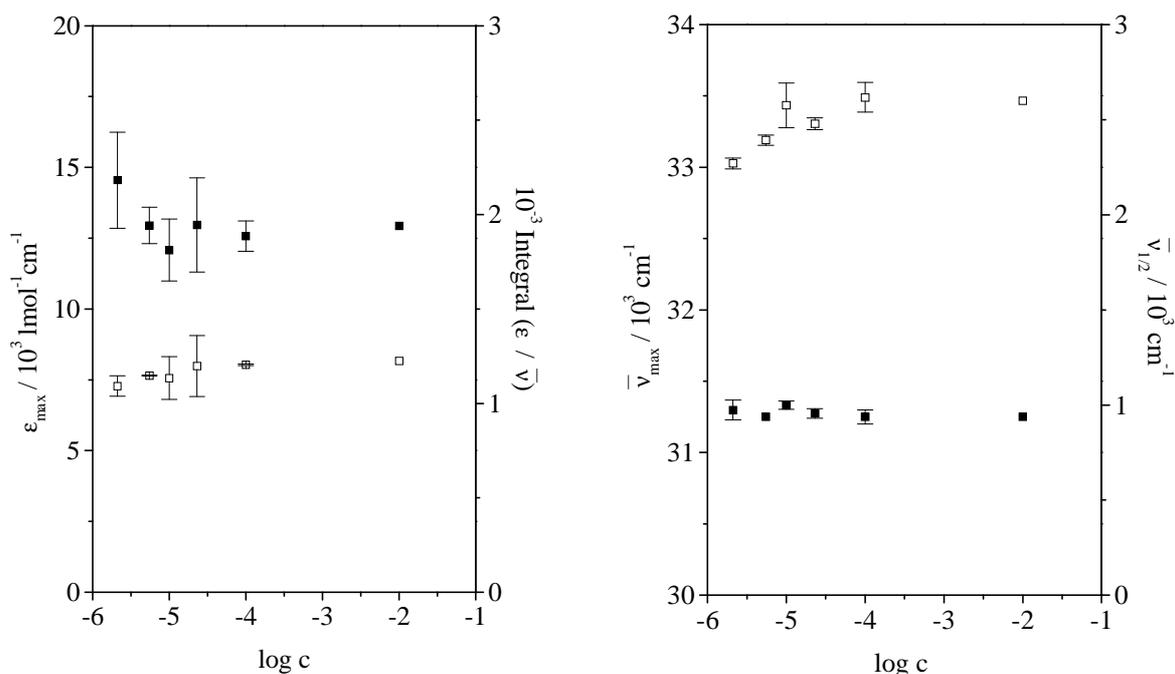


Abb. 8-50. links: Veränderung von ϵ im Maximum der Absorptionsbande (THF, T = -5°C, PS_{80:20}) (■), sowie dem Integral der Absorptionsbande (□) mit der Konzentration;
rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ (■) des Absorptionsmaximums (THF, T = -5°C, PS_{80:20}), sowie der Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ (□) der Absorptionsbande mit der Konzentration.

Wie Abb. 8-50 zeigt, schwankt der Extinktionskoeffizient im Maximum der Absorptionsbande zwischen 12000 und $14000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einer maximalen Abweichung von 10%. Lediglich bei der größten Verdünnung scheint ϵ erkennbar um $1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ größer zu sein. Die Lage des Absorptionsmaximums schwankt zwischen 31200 und 31350 cm^{-1} , das Integral der Absorptionsbande zwischen 1000 und 1200 und die Halbwertsbreite zwischen 2700 und 2300 cm^{-1} . Auch bezüglich der Halbwertsbreite ist lediglich zu bemerken, daß die geringste Halbwertsbreite bei der niedrigsten Konzentration zu finden ist. Ein Problem bei der Interpretation der UV-Spektren liegt mit zunehmender Verdünnung bei gleichbleibender Schichtdicke natürlich in der Abnahme der absoluten Extinktion der Probe und damit in der Abnahme der Meßgenauigkeit.

Wie bereits bei der Temperaturabhängigkeit sind auch hier bei der Konzentrationsabhängigkeit die Einflüsse auf das CD-Spektrum erheblich größer. In der Summe der Messungen findet man, wie Abb. 8-51 zeigt, eine Abnahme des CD-Signals mit Verdünnung von $\Delta\epsilon = 330$ bzw. $-410 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf Werte in der Größenordnung von $\Delta\epsilon = 18$ bzw. $-18 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wobei bei niedrigster Konzentration wieder ein Anstieg zu beobachten ist. Wie die Größe der Fehlerbalken zeigt, ist das Resultat der einzelnen Messungen jedoch recht unterschiedlich. Während in der ersten Meßserie ein Zusammenbruch des CD-Signals in seiner Amplitude bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l erfolgt und der Anstieg des Signals bei der niedrigsten Konzentration um einen Faktor 6 erfolgt, bricht das CD-Signal in der zweiten Meßserie bereits bei $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ zusammen und schwankt danach zwischen $\Delta\epsilon = 7$ bis 25 bzw. -4 bis $-25 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In dieser Hinsicht scheint ein exakte Reproduzierbarkeit des Ergebnisses nicht möglich. Daß mit zunehmender Verdünnung doch eindeutig eine Veränderung in der Form der Spektren stattfindet, zeigt der Übergang des Integralverhältnisses von positiver zu negativer CD-Bande von Werten zwischen 0.8 und 0.9 bei hoher Konzentration auf im Mittel Werte um 1.5 bei der niedrigsten Konzentration.

Die Lage des positiven CD-Signals schwankt zwischen 30200 und 30900 cm^{-1} , die des negativen zwischen 32500 und 32800 cm^{-1} . Der Nulldurchgang liegt zwischen 31500 und 31900 cm^{-1} , er ist damit um etwa 400 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem Absorptionsmaximum verschoben.

Die Bedeutung dieses Befundes wird im Rahmen des Modells in Kap. 8.3.5. zu diskutieren sein.

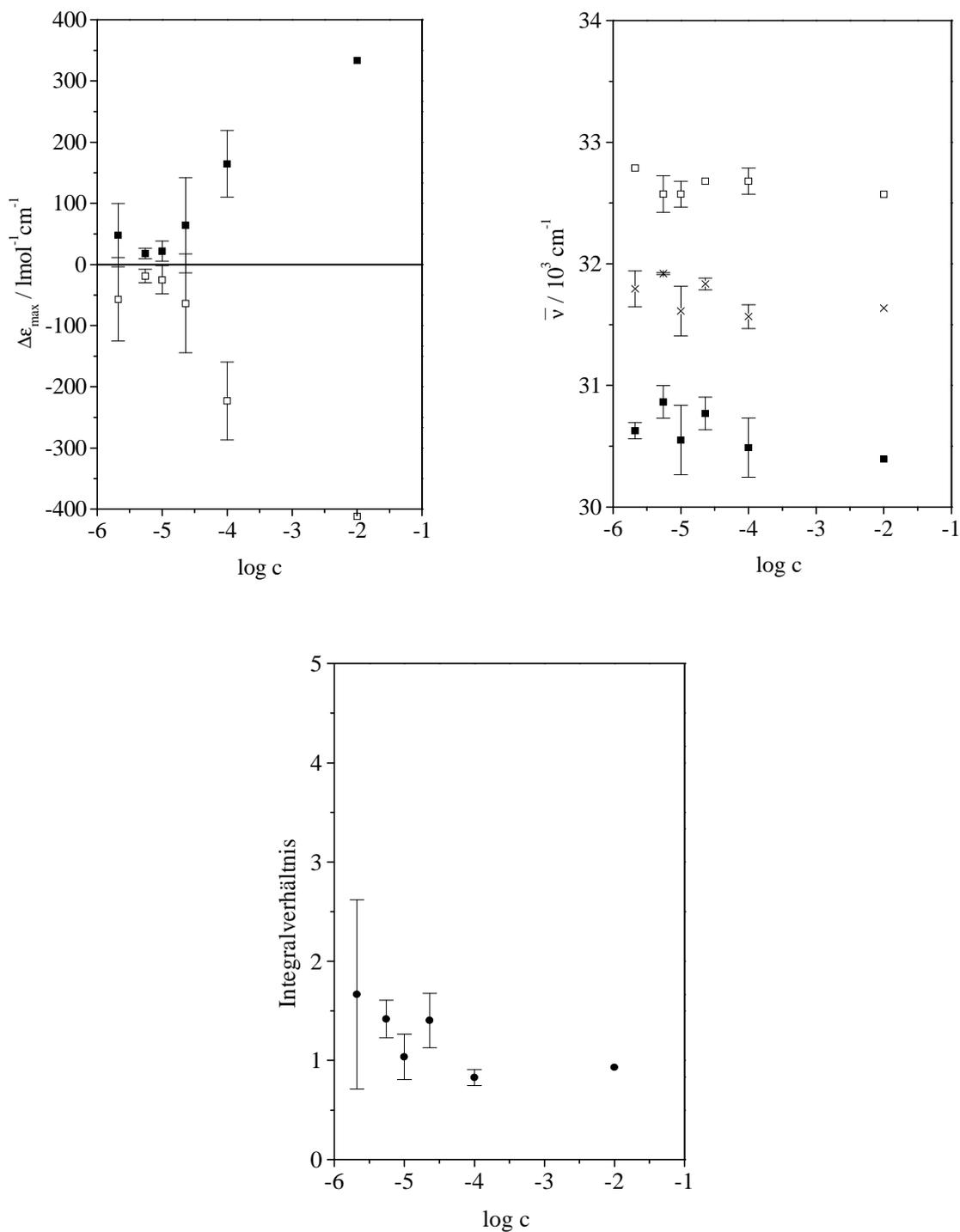


Abb. 8-51. oben links: Veränderung von $\Delta\epsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals (■) bei SM (THF, T = -5°C, PS_{80:20}), sowie im Maximum des negativen CD-Signals (□) mit der Konzentration;
oben rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Maximums des positiven CD-Signals (■) bei SM (THF, T = -5°C, PS_{80:20}), sowie des Maximums des negativen CD-Signals (□) und des Nulldurchgangs (×) mit der Konzentration;
unten links: Verhältnis des Integrals positiver zu negativer CD-Bande (●) (THF, T = -5°C, PS_{80:20}), in Abhängigkeit von der Konzentration.

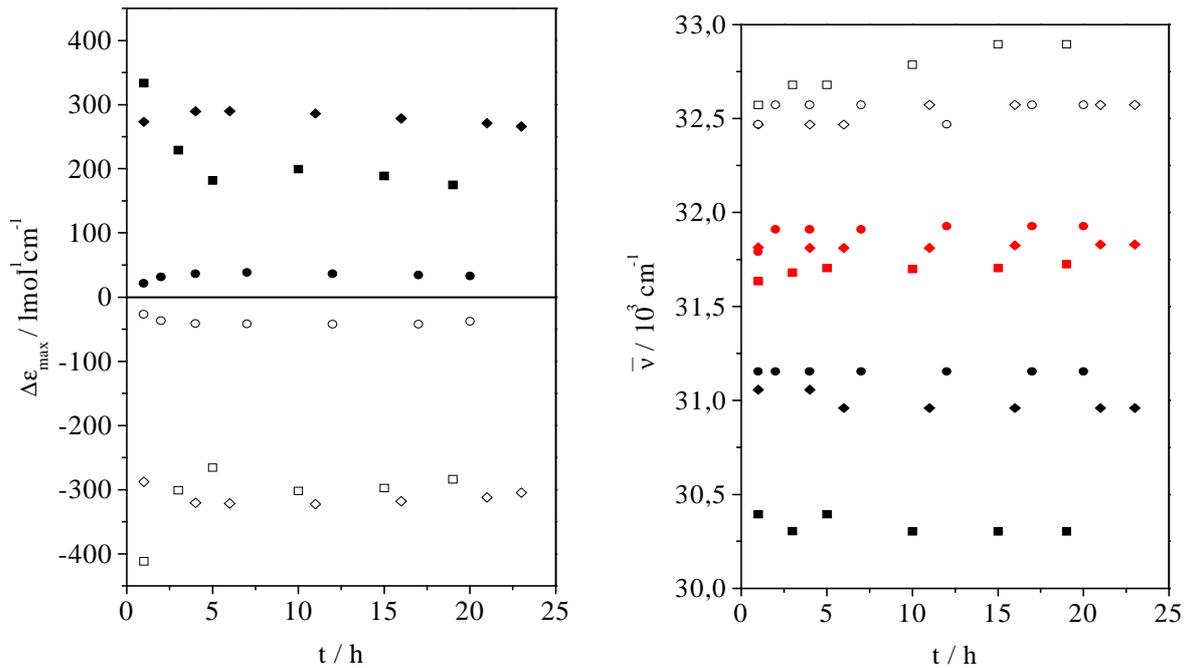


Abb. 8-52. links: Veränderung von $\Delta\varepsilon$ im Maximum des positiven CD-Signals (geschlossen) bei SM (THF, $T = -5^\circ\text{C}$, $\text{PS}_{80:20}$), sowie im Maximum des negativen CD-Signals (offen) mit der Zeit: $c = 10^{-2}$ mol/l (■) und (□), 10^{-4} mol/l (◆) und (◇), $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l (●) und (○);
rechts: Veränderung der Lage $\bar{\nu}$ des Maximums des positiven CD-Signals (geschlossen) bei SM (THF, $T = -5^\circ\text{C}$, $\text{PS}_{80:20}$), sowie des Maximums des negativen CD-Signals (offen) und des Nulldurchgangs (rot) mit der Zeit: $c = 10^{-2}$ mol/l (■), (□) und (■), 10^{-4} mol/l (◆), (◇) und (◆), $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l (●), (○) und (●).

Wie Abb. 8-52 für drei ausgewählte Konzentrationen zeigt, spielt die Dauer der Temperierung bei -5°C entgegen den Erfahrungen bei 5°C (Abb. 8-49) keine Rolle. $\Delta\varepsilon$ schwankt sowohl für das positive als auch das negative CD-Signal für $c = 10^{-4}$ mol/l um 5-10%, für $c = 2.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l um bis zu 10% (Ausnahme Signal nach einer Stunde Temperierung um 1/3 kleiner). Für die Probe mit $c = 10^{-4}$ mol/l wurde gezeigt, daß auch ein Schütteln der Probe keinen Einfluß auf das Signal hat. Dies wäre bei der Bildung großer Aggregate zu erwarten.

Eine Erklärung dafür, daß das Signal der Probe der Konzentration $c = 10^{-2}$ mol/l mit der Zeit abnimmt ist, daß diese Probe in der Schicht der Dicke 0.01cm gemessen wurde, und somit die Zersetzung des Materials eine Rolle spielen dürfte.

8.2.6.3. Resultat des Zersetzungsexperiments

Belastet man eine Probe von PS_{80:20} in THF mit einer Konzentration 10^{-2} mol/l in einer Küvette der Schichtdicke $d = 0.01\text{cm}$ bei $T = -5^\circ\text{C}$ mit Licht durch regelmäßige Durchführung von CD-Schnellmessungen über einen Zeitraum von 42h, so findet man, daß das CD-Signal mit positivem und negativem Anteil ($\Delta\epsilon = 252.8$ bzw. $-336.8 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) über die Zeit abnimmt auf ein Signal der Größe $\Delta\epsilon = 0.34$ bzw. $-0.53 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ abnimmt.

Wie Abb. 8-53 zeigt, nehmen positives und negatives Signal gleichmäßig ab, was sich durch das Konstantbleiben des Integralverhältnisses von positivem zu negativem Signal deutlich wird. In der Zeit zwischen 30 und 42 Stunden ändert sich das CD-Signal praktisch nicht mehr. Das Integralverhältnis bleibt unter 1. Die Halbwertsbreite des positiven Signals vergrößert sich von 1500 cm^{-1} nach 2000 cm^{-1} , die des negativen Signals von 1300 cm^{-1} auf 1700 cm^{-1} , wobei zunächst eine stärkere Zunahme der Halbwertsbreite des positiven Signals erfolgt.

Da über die Zersetzung keine Änderung des Integralverhältnisses erfolgt, spricht dies für das Vorliegen eines Exziton-Couplets.

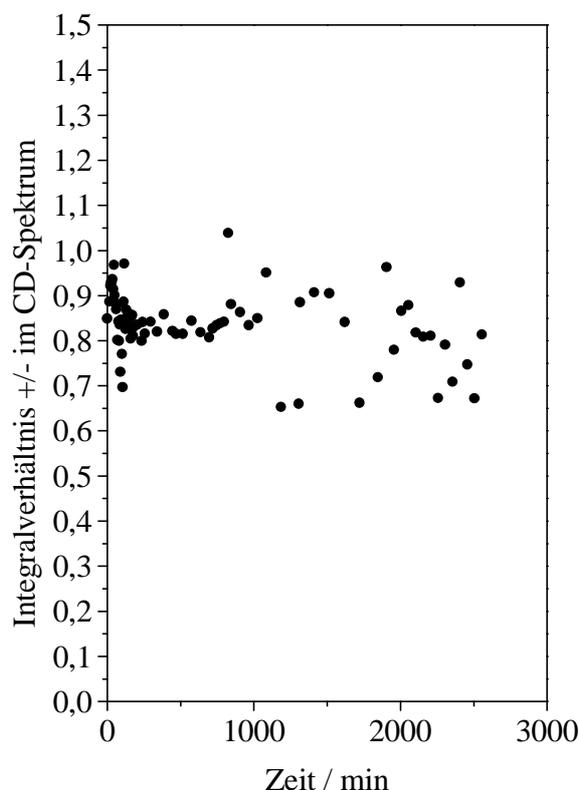


Abb. 8-53. Veränderung des Verhältnisses vom Integral der positiven zum Integral der negativen CD-Bande (●) in Abhängigkeit von der Zeit bei der Zersetzungsmessung.

8.3. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen an spin-casting Filmen

8.3.1. Morphologie der Filme

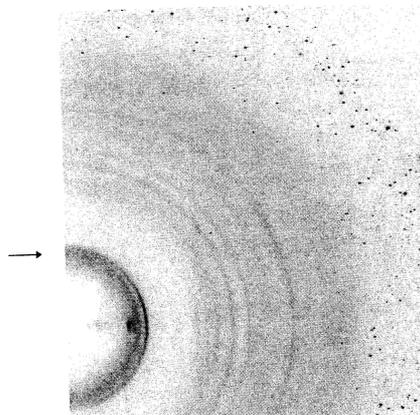


Abb. 8-54. Diffraktogramm eines spin-casting Films PS_{80:20} auf Glas: Si-Si Hauptketten Reflexe.

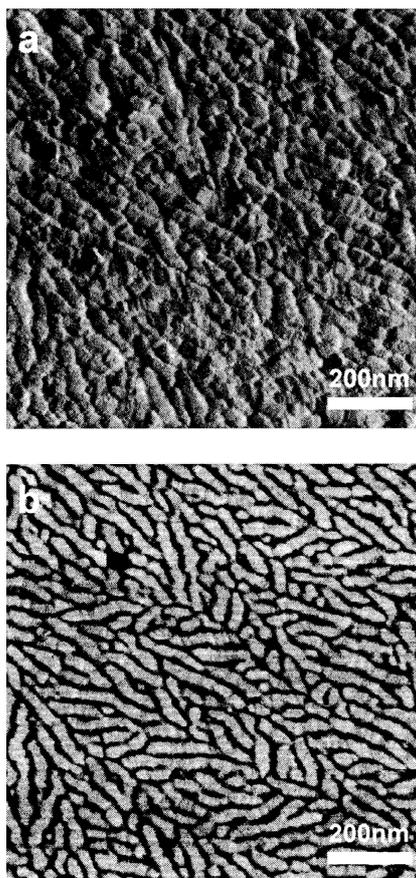


Abb. 8-55. AFM-Aufnahmen eines spin-casting Films PS_{80:20} auf Glas : Amplitudenbild (oben), Phasenbild (unten); sichtbare Fläche 1 μm x 1 μm .

Die Abbildung 8-54 zeigt ein Bild aus der Synchrotron-Streuung an einem spin-casting Film von PS_{80:20} auf Glas. Der Abstand der Silizium-Silizium Hauptketten kann aus diesem Experiment zu 12 Å ermittelt werden. Dies ist ein deutlicher Beweis für das Vorliegen einer 7/3 helikalen Struktur, wobei die Hauptkette parallel zur Substratoberfläche orientiert sein muß.

In Abb. 8-55 sind zwei AFM-Aufnahmen einer spin-casting Probe von PS_{80:20} dargestellt, einmal ein Amplitudenbild, das einen Eindruck von der Oberfläche der Probe vermittelt und detailliert Strukturen erkennen läßt, zum anderen ein Phasenbild, das im wesentlichen zeigt an welcher Stelle der Probe sich Polymer befindet und an welcher nicht sowie einen guten Eindruck der Orientierung der erkennbaren Strukturen in der Probe vermittelt. Das Phasenbild zeigt in dem kleinen Ausschnitt eine leichte Bevorzugung einer Orientierungsrichtung, läßt aber vermuten, daß die Probe makroskopisch als isotrop zu betrachten ist. Im Amplitudenbild erkennt man in den Strukturen eine Querriffelung in der Größenordnung von 20-30 nm. Diese wird durch die Faltung der Seitenketten verursacht. Gleichzeitig kann diese Feinstruktur nur beobachtet werden, wenn die Hauptkette des Polymers parallel zur Substratoberfläche liegt. Dabei ist die Hauptkette senkrecht zur Feinstruktur orientiert und mikroskopisch sicher entlang der Strömungsrichtung bedingt durch den Präparationsprozeß.

Einen Nachweis dieser mikroskopischen Anisotropie der Probe kann man experimentell leicht durch die Messung der optischen Drehung an einem symmetrisch gecasteten Film (Aufropfpunkt in der Substratmitte) im Vergleich zu einem unsymmetrisch gecasteten Film (Aufropfpunkt am Rand des Substrates) erbringen. Das Präparationsverfahren ist schematisch in Abb. 8-56 dargestellt.

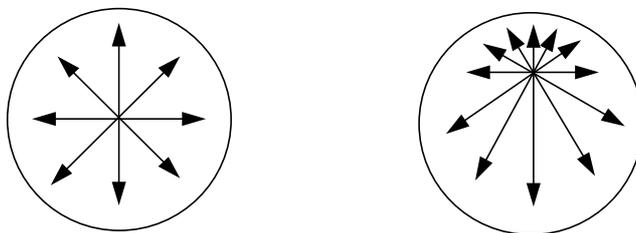


Abb. 8-56. Schematische Darstellung des Auftropfpunktes beim spin-casting Prozeß und die daraus resultierende radiale Verteilung des Probenmaterials: symmetrisch gecasteter Film (links) und unsymmetrisch gecasteter Film (rechts).

Das Ergebnis aus der Messung der optischen Drehung und der Elliptizität beider Filme im Vergleich zeigt Abb. 8-57.

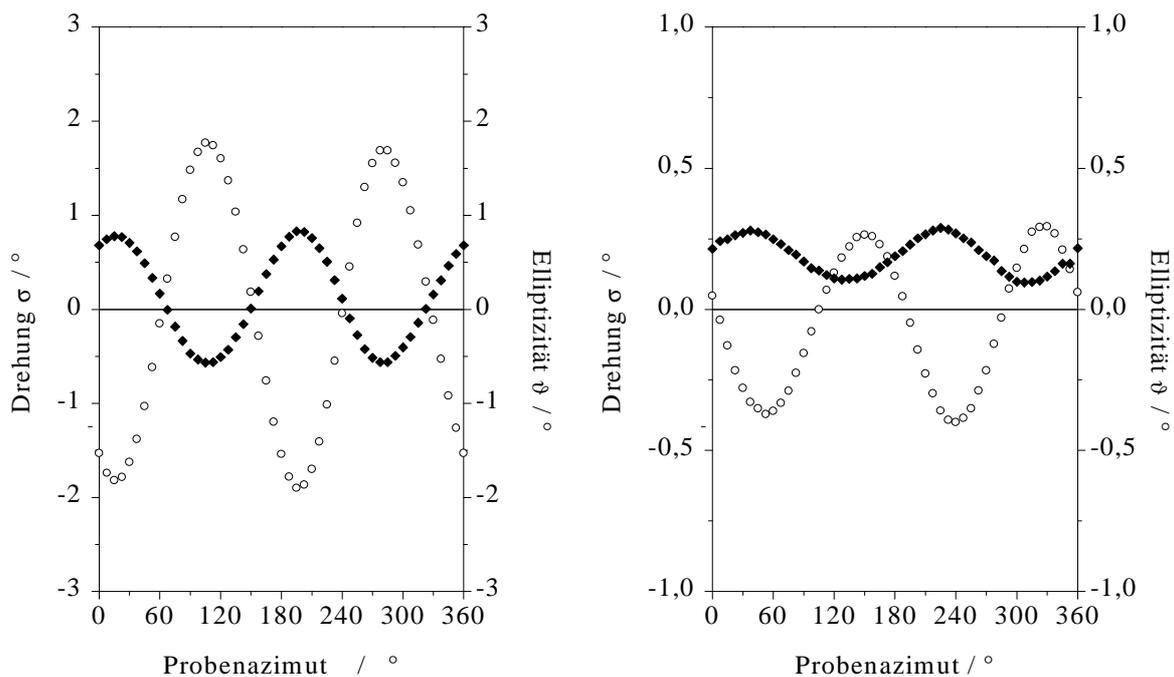


Abb. 8-57. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) eines unsymmetrisch (links, Dicke $d = 95$ nm) und eines symmetrisch (rechts, Dicke $d = 91$ nm) gecasteten Films des Poly(bis[(S)-(+)-2-methylbutyl]-dipentyl)silylen Copolymers mit 20% chiraalem Comonomer bei einer Wellenlänge von 321 nm.

Berücksichtigt man, daß jeweils die Amplitude der Drehungsmeßkurve bzw. der Elliptizitätsmeßkurve mit dem Lineardichroismus bzw. der linearen Doppelbrechung korreliert ist, so erkennt man, daß sich sowohl der Lineardichroismus als auch die lineare Doppelbrechung beim Übergang von einem symmetrisch zu einem unsymmetrisch gecasteten Film in der Nähe des Maximums der Absorptionsbande um etwa den Faktor 7 verstärken. Die in der optischen Drehung gefundene Amplitude der Meßkurve läßt sich mit der Extinktionsanisotropie ΔE verknüpfen und entspricht $\Delta E = 0.05$.

8.3.2. Spin-casting Filme von $PS_{80:20}$ verschiedener Dicke

8.3.2.1. Drehungs- und Elliptizitätsmessungen

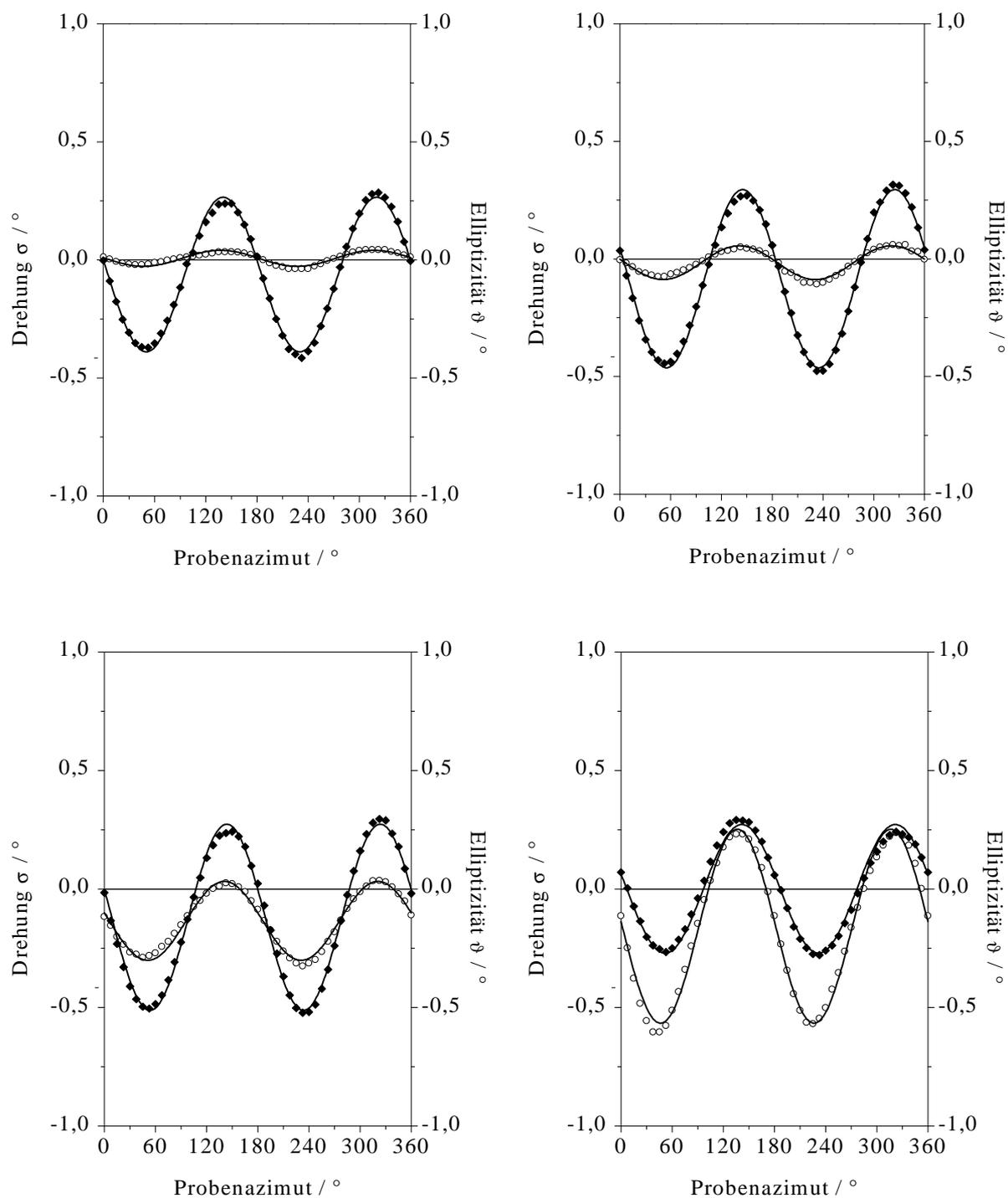


Abb. 8-58. Drehung der Polarisationsenebene (\circ) und Elliptizität (\blacklozenge) gemessen an einem Film von $PS_{80:20}$ ($d = 91 \text{ nm}$) sowie Anpassung der Meßkurven (—) bei einer Wellenzahl von 33223 cm^{-1} (oben links), 32680 cm^{-1} (oben rechts), 32154 cm^{-1} (unten links) und 31847 cm^{-1} (unten rechts).

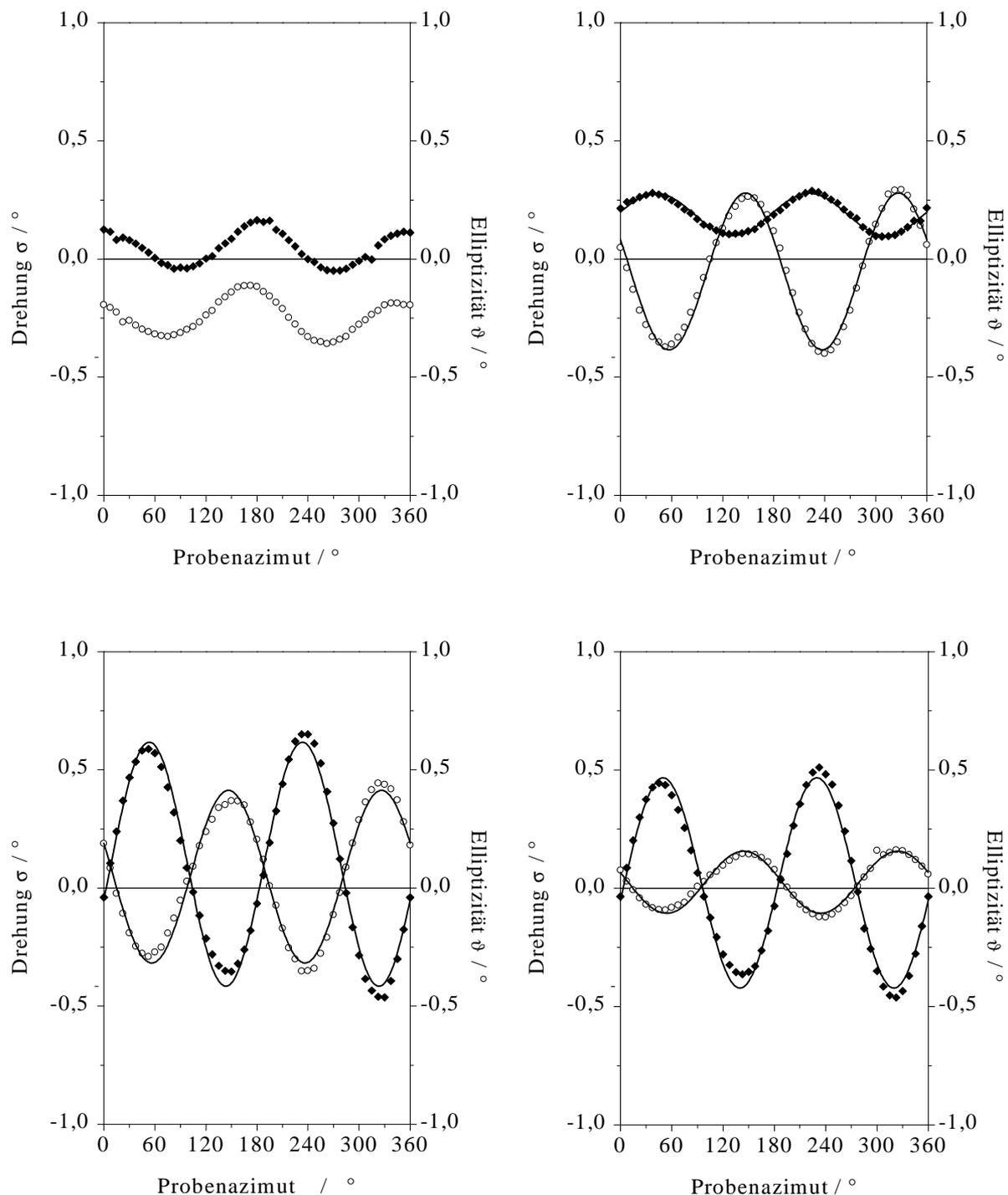


Abb. 8-59. Drehung der Polarisationsebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen an einem Film von PS_{80:20} ($d = 91$ nm) sowie Anpassung der Meßkurven (—) bei einer Wellenzahl von 31646 cm^{-1} (oben links), 31153 cm^{-1} (oben rechts), 30675 cm^{-1} (unten links) und 30211 cm^{-1} (unten rechts).

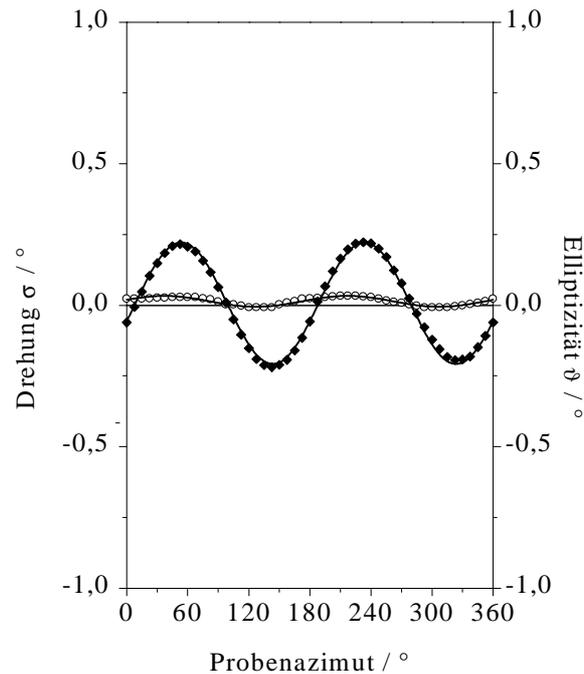


Abb. 8-60. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen an einem Film von PS_{80:20} ($d = 91$ nm) sowie (—) Anpassung der Meßkurven bei einer Wellenzahl von 29412 cm^{-1} .

Die Drehungs- und Elliptizitätsmessungen wurden nach dem in Kap. 4.3.1. beschriebenen Verfahren in Abhängigkeit vom Azimut der Probe durchgeführt. Eine Anpassung der Meßkurve erfolgte mit Gleichungen, die aus dem Mueller-Calculus unter Einführung einer linearen Näherung erhalten wurden (Kap. 3.). Die Schichtdicke der Filme wurde über AFM-Messungen bestimmt. Die Abb. 8-58 bis 8-60 zeigen diese Messungen bei neun verschiedenen Wellenlängen für einen Film der Dicke 91 nm, die nachfolgenden Abb. 8-61 bis 8-63 für einen Film der Dicke 139 nm. Es wurden für die genauere Analyse diese beiden Filme ausgewählt, da bei den anderen die Extinktion zu hoch war, um Messungen der optischen Drehung und der Elliptizität durchführen zu können.

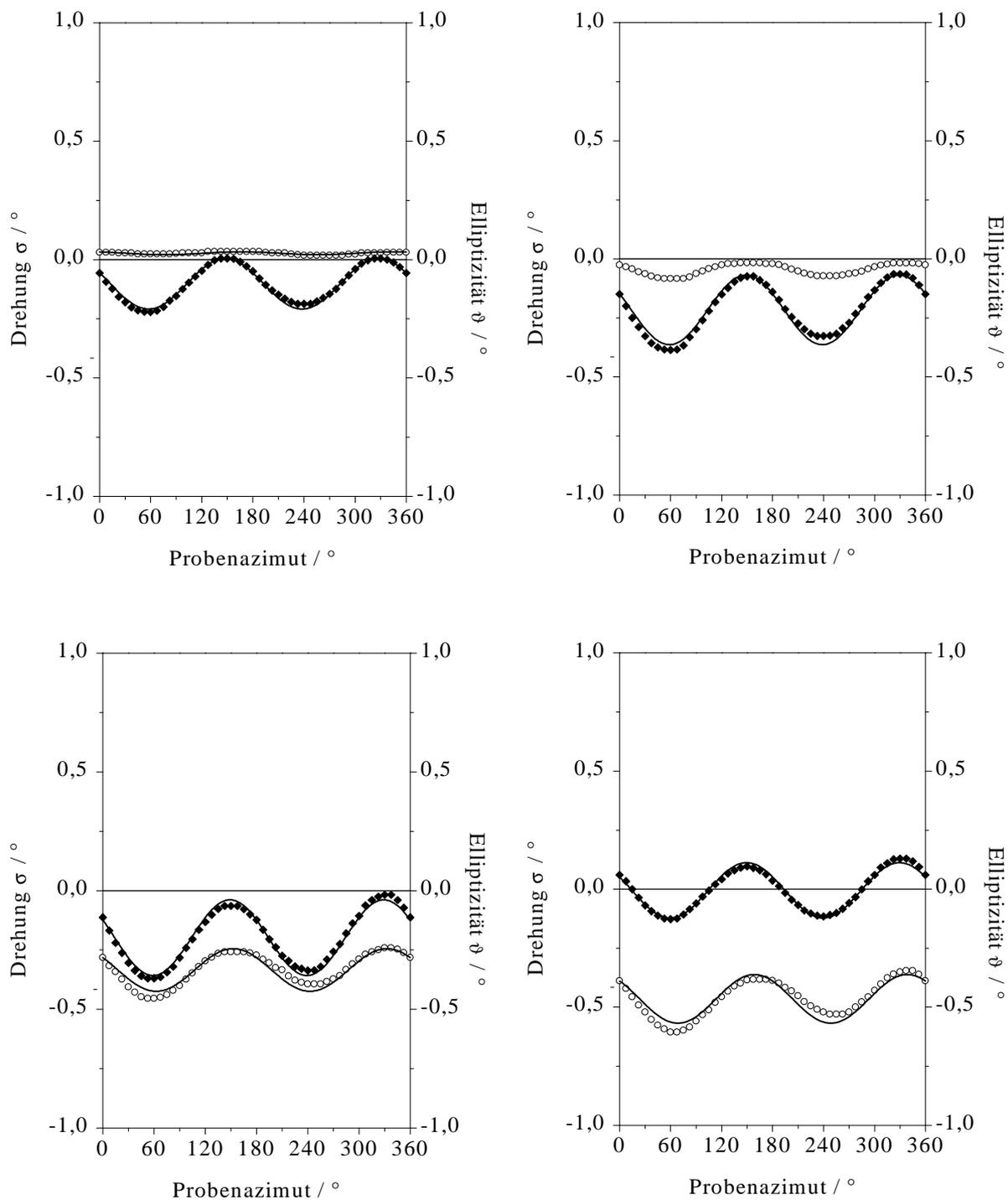


Abb. 8-61. Drehung der Polarisations Ebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen an einem Film von PS_{80:20} ($d = 139$ nm) sowie (—) Anpassung der Meßkurven bei einer Wellenzahl von 33223 cm⁻¹ (oben links), 32680 cm⁻¹ (oben rechts), 32154 cm⁻¹ (unten links) und 31847 cm⁻¹ (unten rechts).

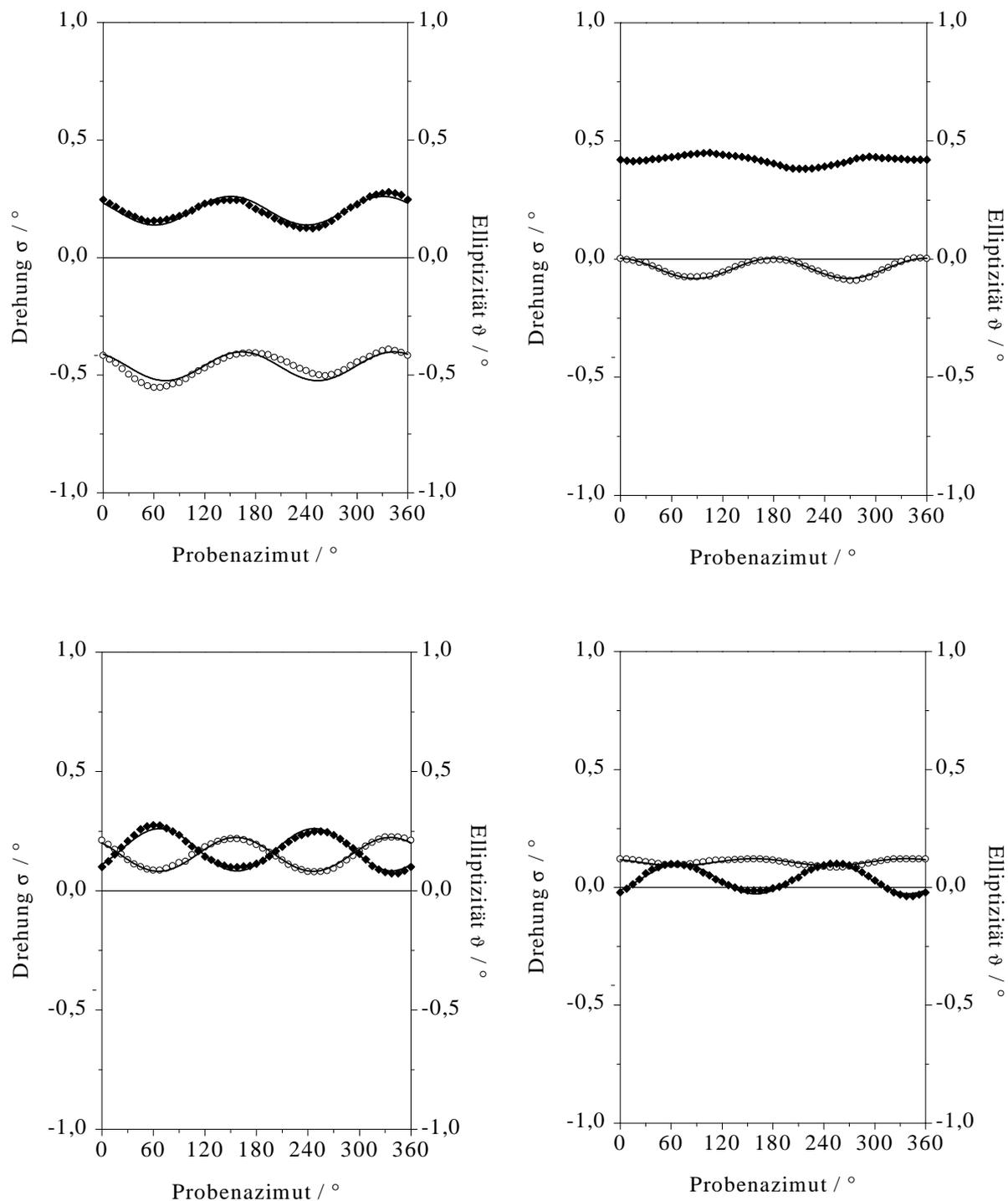


Abb. 8-62. Drehung der Polarisations Ebene (\circ) und Elliptizität (\blacklozenge) gemessen an einem Film von $\text{PS}_{80:20}$ ($d = 139 \text{ nm}$) sowie (—) Anpassung der Meßkurven bei einer Wellenzahl von 31646 cm^{-1} (oben links), 31153 cm^{-1} (oben rechts), 30675 cm^{-1} (unten links) und 30211 cm^{-1} (unten rechts).

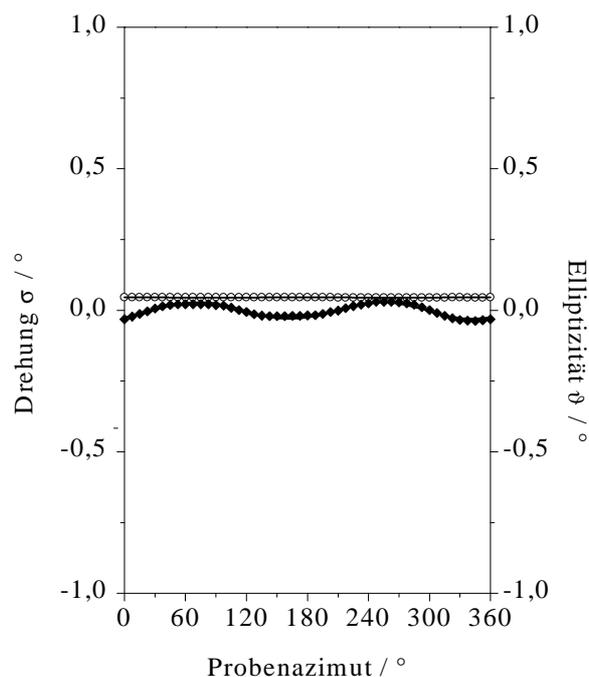


Abb. 8-63. Drehung der Polarisationssebene (○) und Elliptizität (◆) gemessen an einem Film von PS_{80:20} ($d = 139$ nm) sowie (—) Anpassung der Meßkurven bei einer Wellenzahl von 29412 cm^{-1} .

Aus der Anpassung der Drehungs- und Elliptizitätsmeßkurven erhält man mit den Gleichungen aus Kap. 3. die Parameter b_2 , b_3 , a_3 und a_2 , die ihrerseits wieder mit dem Linear- bzw. Circular dichroismus und der linearen bzw. circularen Doppelbrechung verknüpft sind.

Tab. 8-51. Ergebnis aus der Anpassung der Drehungs- und Elliptizitätsmessung an einem Film von PS_{80:20} ($d = 91$ nm).

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | a_2 10^{-20} [cm^2] | b_2 10^{-20} [cm^2] | a_3 10^{-20} [cm^2] | b_3 10^{-20} [cm^2] |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 29412 | 0.693 | -0.360 | -10.89 | -0.965 |
| 30211 | 1.289 | -1.135 | -22.52 | 6.653 |
| 30675 | 2.424 | -5.092 | -26.16 | 18.50 |
| 31153 | -2.654 | -9.561 | -04.53 | 16.82 |
| 31646 | -12.46 | -2.311 | - | - |
| 31847 | -7.942 | -0.041 | 13.75 | 20.72 |
| 32154 | -6.804 | 6.035 | 19.89 | 8.431 |
| 32680 | -0.801 | 4.242 | 19.19 | 3.631 |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 33223 | 0.344 | 3.126 | 16.59 | 1.721 |
|-------|-------|-------|-------|-------|

Tab. 8-52. Ergebnis aus der Anpassung der Drehungs- und Elliptizitätsmessung an einem Film von PS_{80:20} (d = 139 nm).

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | a ₂ 10 ⁻²⁰ [cm ²] | b ₂ 10 ⁻²⁰ [cm ²] | a ₃ 10 ⁻²⁰ [cm ²] | b ₃ 10 ⁻²⁰ [cm ²] |
|---|--|--|--|--|
| 29412 | 1.714 | 0.036 | -1.090 | 0.007 |
| 30211 | 4.016 | -1.390 | -2.403 | 0.557 |
| 30675 | 5.737 | -6.467 | -3.327 | 2.667 |
| 31153 | -1.485 | -15.75 | - | 1.600 |
| 31646 | -17.36 | -7.503 | 2.288 | 2.290 |
| 31847 | -17.45 | 0.193 | 4.399 | 3.863 |
| 32154 | -12.56 | 7.452 | 5.989 | 3.371 |
| 32680 | -1.693 | 8.118 | 5.532 | - |
| 33223 | 1.004 | 3.829 | 4.020 | 0.226 |

8.3.2.2. CD-spektroskopische Untersuchungen

CD-Spektren mit dem Dichrographen wurden für spin-casting Filme mit fünf verschiedenen Schichtdicken gemessen. Die wesentliche Information liefert dabei Abb. 8-64 (rechts), die zeigt, daß sich sowohl die Amplitude des gemessenen CD-Couplets (Mittelwert aus sechs Winkelstellungen) als auch die Intensitäten des positiven und negativen Astes in etwa linear mit der Schichtdicke ändern. Da hier eine Auftragung in ΔE erfolgte, ist diese lineare Abhängigkeit ein Zeichen dafür, daß bei den Filmen keine schichtdickenabhängige Veränderungen im CD-Signal und damit in der chiralen Konformation des Polymers zu diskutieren sind. Das Absorptionsmaximum liegt bei diesen Proben bei einer Wellenzahl von 31655 cm⁻¹. Das positive CD-Signal hat sein Maximum bei einer Wellenzahl von 31056 cm⁻¹, das negative Maximum bei 32258 cm⁻¹ und der Nulldurchgang liegt bei 31746 cm⁻¹. Lediglich der Film mit der größten Schichtdicke hat das Maximum seines positiven CD-Signals um 100 cm⁻¹ zu kleineren und das des negativen CD-Signals um 150 cm⁻¹ zu größeren Wellenzahlen verschoben. Der Nulldurchgang des CD-Signals fällt fast mit dem Maximum der Absorptionsbande zusammen.

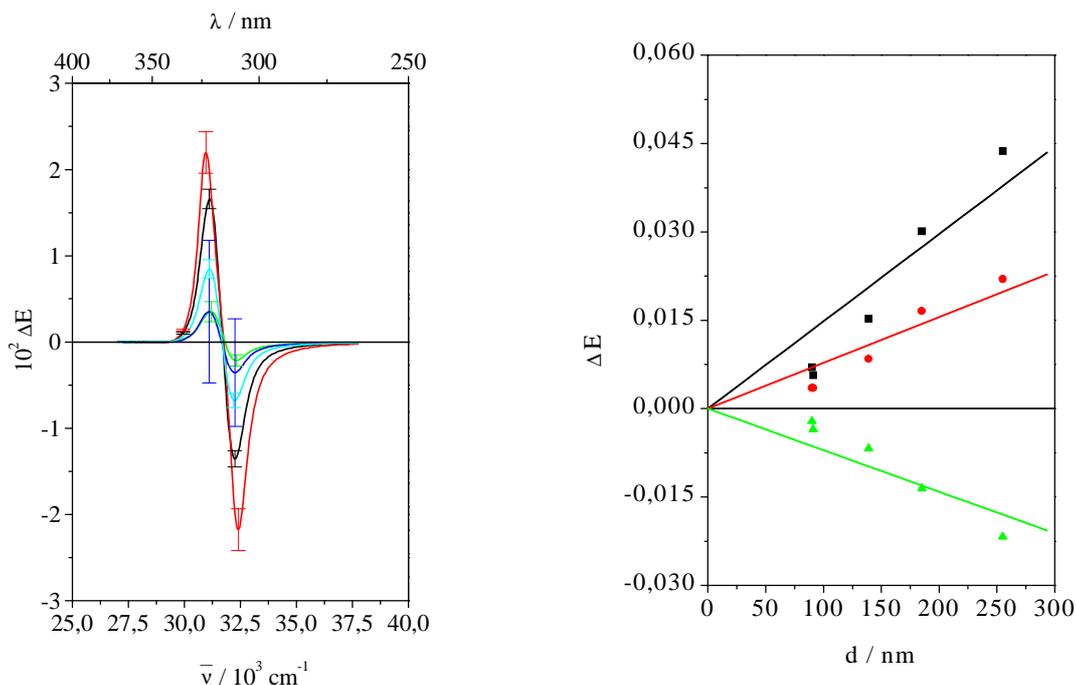


Abb. 8-64. CD-Spektren von symmetrisch gecasteten Filmen von PS_{80:20} verschiedener Dicke auf Quarz als Mittelwert aus 6 Winkelstellungen: (—) Dicke 185 nm ($E = 1.901$), (—) Dicke 255 nm ($E = 2.611$), (—) Dicke 91 nm ($E = 1.058$), (—) Dicke 90 nm ($E = 1.023$), (—) Dicke 139 nm ($E = 1.399$) (links); (■, — Anpassung) Abhängigkeit der Größe des Couplets, (●, — Anpassung) des positiven, (▲, — Anpassung) und des negativen Astes des Couplets von der Schichtdicke der Probe (rechts).

Wie Abb. 8-65 und 8-66 zeigen, weichen die sechs gemessenen Winkelstellungen im CD bei den einzelnen Proben im Mittel bis zu zehn Prozent vom Mittelwert ab. Eine Ausnahme stellt der Film mit der Dicke 90 nm dar, bei dem man sogar eine Vorzeichenumkehr in den sechs Winkelstellungen findet. Dies ist ein Zeichen für eine Überlagerung des CD-Signals mit großen linearen Effekten. Aus diesen Gründen wurde dieser Film nicht für weitergehende Untersuchungen ausgewählt.

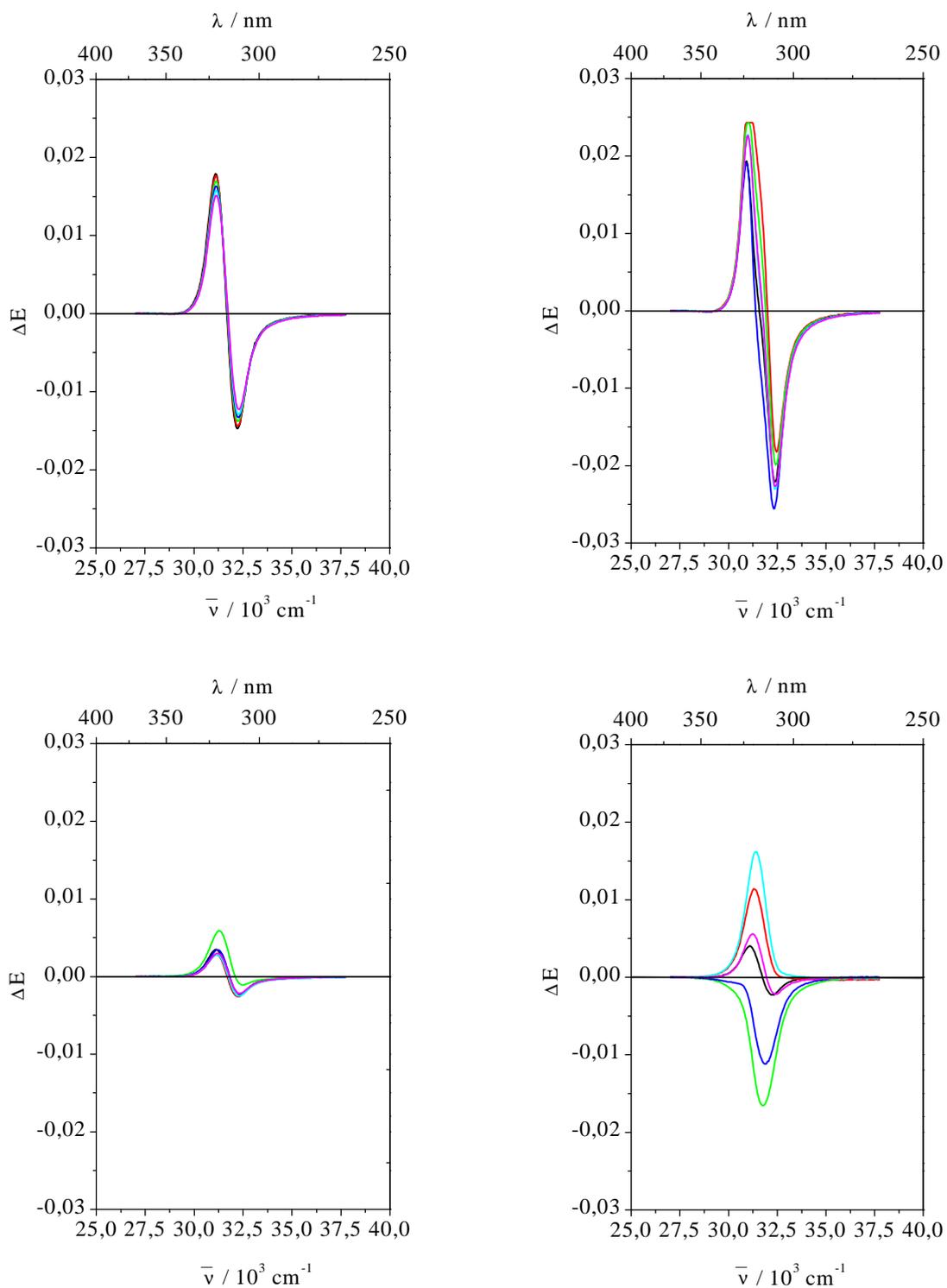


Abb. 8-65. Winkelabhängigkeit der CD-Spektren der spin-casting Filme von PS_{80:20} verschiedener Dicke gemessen bei den 6 Winkelstellungen (—) 0°, (—) 30°, (—) 60°, (—) 90°, (—) 120°, (—) 150°: Filme $d = 185$ nm (oben links), $d = 255$ nm (oben rechts), $d = 91$ nm (unten links), $d = 90$ nm (unten rechts).

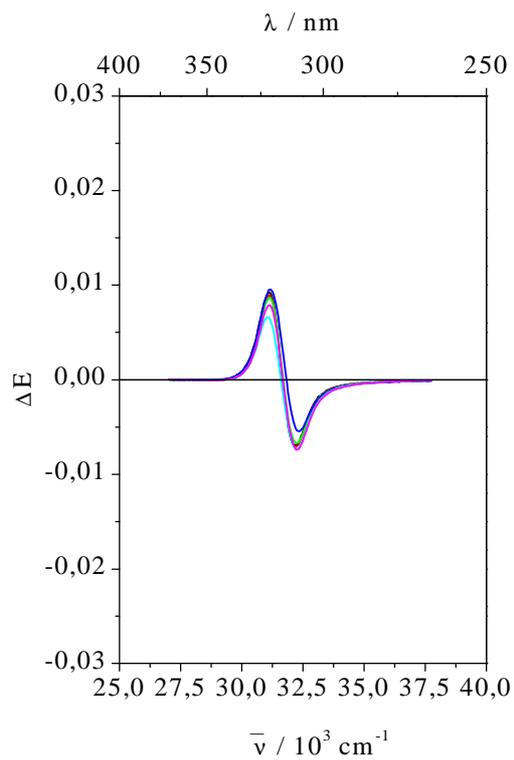


Abb. 8-66. Winkelabhängigkeit der CD-Spektren des spin-casting Films von PS_{80:20} der Dicke $d = 139$ nm gemessen bei den 6 Winkelstellungen (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° .

8.3.3. Spin-casting Filme von PS mit variiertem chiralem Anteil

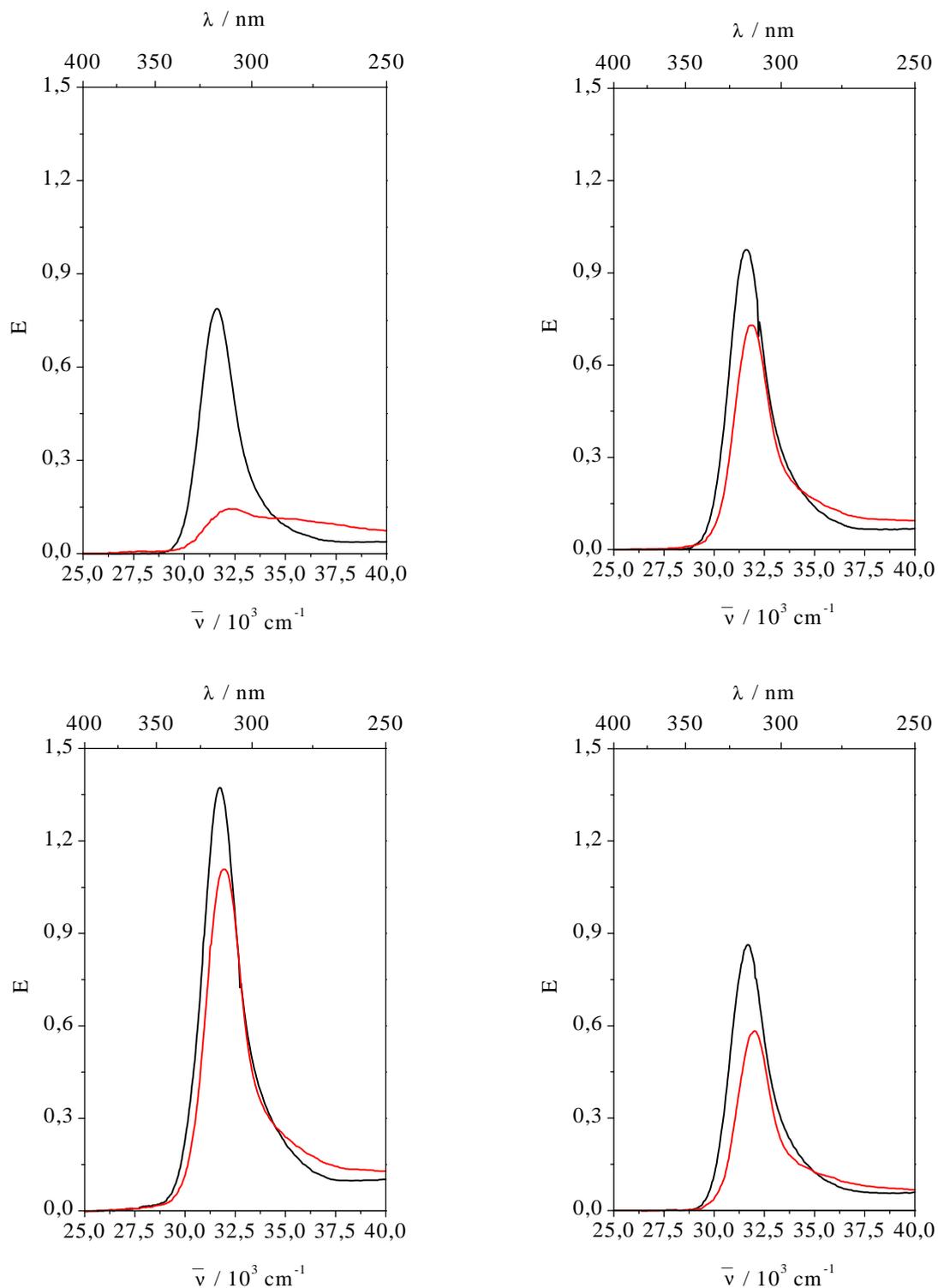


Abb. 8-67. UV-Spektren eines symmetrisch gecasteten Filmes auf Quarz (—) vor und (—) nach der CD-Messung: PS_{80:20} (oben links), PS_{85:15} (oben rechts), PS_{90:10} (unten links), PS_{95:5} (unten rechts).

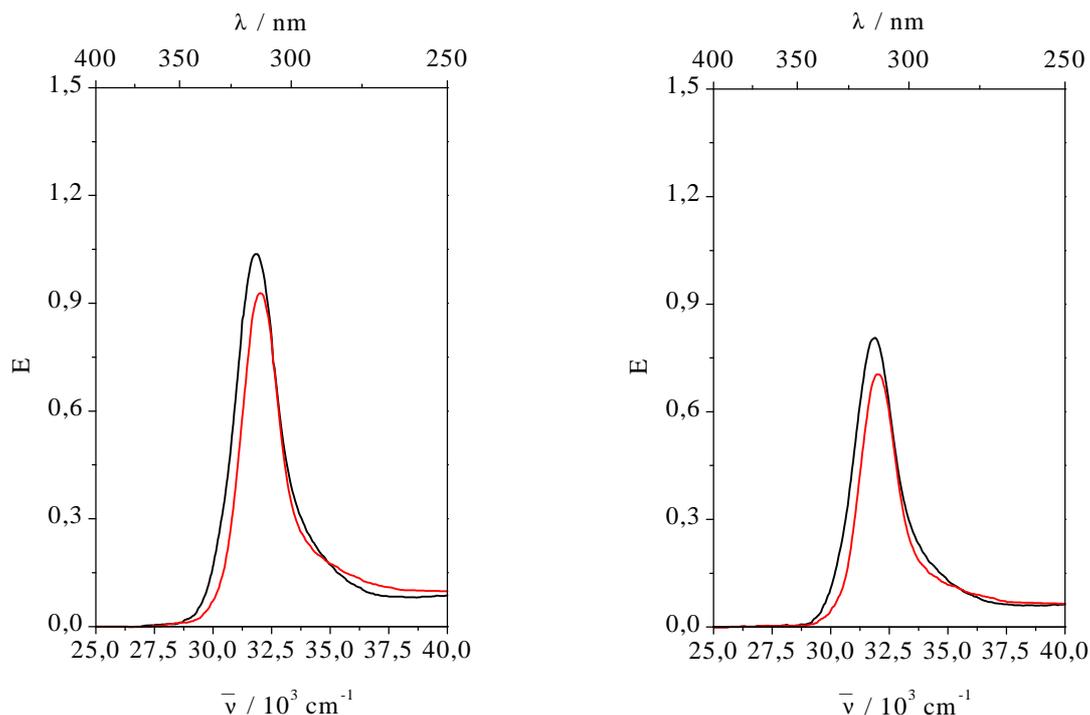


Abb. 8-68. UV-Spektren eines symmetrisch gecasteten Filmes auf Quarz (—) vor und (—) nach der CD-Messung: PS_{97.5:2.5} (links), Polydi-n-pentylsilan (rechts).

In dieser Meßserie wurden spin-casting Filme der Verbindungen PS_{80:20}, PS_{85:15}, PS_{90:10}, PS_{95:5}, PS_{97.5:2.5} und Polydi-n-pentylsilan untersucht. Ziel dieser Meßserie war es, eine Aussage über den Dissymmetriefaktor g in Abhängigkeit des chiralen Anteils zu erhalten (s. Kap. 8.4.). Deshalb wurde an dieser Stelle auf die Bestimmung der Schichtdicken verzichtet. Alle folgenden spektroskopischen Daten sind deshalb in Extinktionseinheiten.

Tab. 8-53. E im Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$, Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integral der Absorptionsbande für spin-casting Filme von PS mit variiertem Anteil an chiralem Comonomer vor und nach der CD-Messung.

| Probe | E_{\max} vor CD | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] vor CD | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] vor CD | Integral $\frac{E}{\bar{\nu}}$ vor CD 350-270 nm | E_{\max} nach CD | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}] nach CD | $\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}] nach CD |
|------------------------|----------------------|---|--|---|-----------------------|--|---|
| PS _{80:20} | 0.788 | 31646 | 2058 | 0.0634 | 0.144 | 32415 | - |
| PS _{85:15} | 0.975 | 31646 | 2159 | 0.0842 | 0.730 | 31898 | 2139 |
| PS _{90:10} | 1.372 | 31696 | 2156 | 0.1205 | 1.108 | 32000 | 2173 |
| PS _{95:5} | 0.863 | 31696 | 2112 | 0.0731 | 0.583 | 32000 | 1998 |
| PS _{97.5:2.5} | 1.037 | 31898 | 2234 | 0.0927 | 0.927 | 32051 | 1950 |
| PDPS | 0.804 | 31949 | 2085 | 0.0695 | 0.704 | 32051 | 1899 |

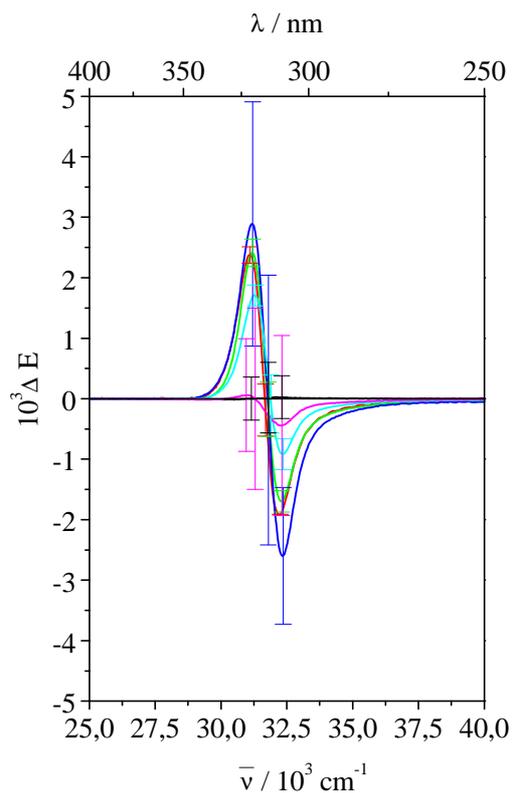


Abb. 8-69. CD-Spektren symmetrisch gecasteter Filme von PS gemittelt aus den Winkelstellungen in Abhängigkeit vom Anteil an chiraalem Comonomer: (—, 6 Winkelstellungen einbezogen) PDPS, (—, 2 Winkelstellungen einbezogen) PS_{80:20}, (—, 6 Winkelstellungen einbezogen) PS_{85:15}, (—, 4 Winkelstellungen einbezogen) PS_{90:10}, (—, 6 Winkelstellungen einbezogen) PS_{95:5}, (—, 6 Winkelstellungen einbezogen) PS_{97.5:2.5}.

Tab. 8-54. ΔE im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs, Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ und Integrale des positiven und negativen CD-Signals aus der CD-Messung gemittelt über die Winkelstellungen von spin-casting Filmen von PS mit variiertem Anteil an chiralem Comonomer.

| Probe | ΔE_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta E}{\bar{\nu}}$ pos. | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | ΔE_{\min} | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] | Integral $\frac{\Delta E}{\bar{\nu}}$ pos. |
|------------------------|-------------------|---|--|--|--|-------------------|---|--|--|
| PS _{80:20} | 2.375 | 31104 | 962 | 0.785E-4 | 31671 | -1.915 | 32258 | 1021 | -0.795E-4 |
| PS _{85:15} | 2.411 | 31201 | 887 | 0.744E-4 | 31822 | -1.697 | 32310 | 1025 | -0.715E-4 |
| PS _{90:10} | 2.889 | 31201 | 943 | 0.970E-4 | 31771 | -2.597 | 32362 | 1000 | -1.061E-4 |
| PS _{95:5} | 1.707 | 31299 | 944 | 0.558E-4 | 31878 | -0.899 | 32415 | 967 | -0.371E-4 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.060 | 30960 | 620 | 0.012E-4 | 31299 | -0.444 | 32310 | 1253 | -0.237E-4 |
| PDPS | Faktor | 50-100 | kleiner | | | | | | |

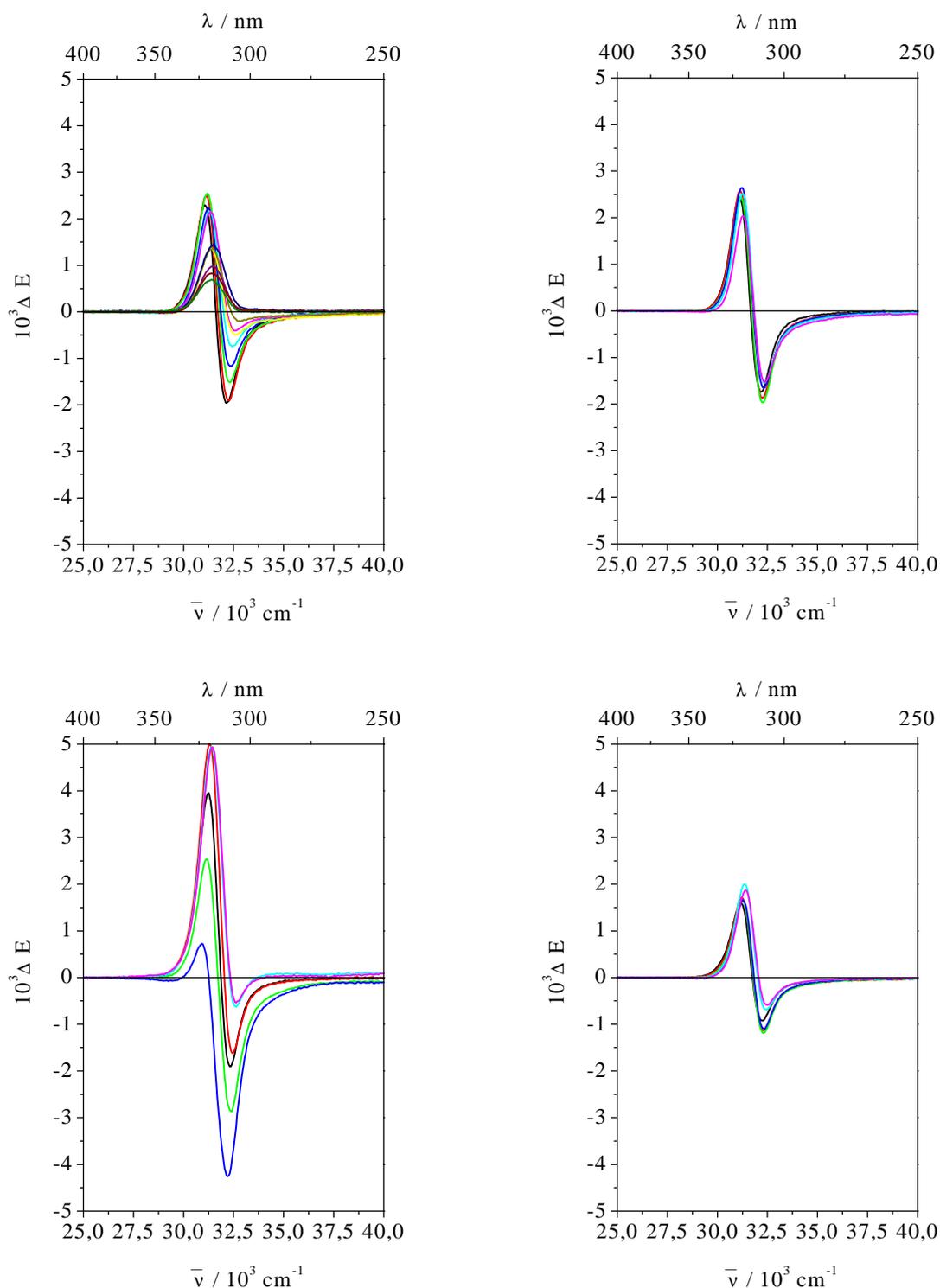


Abb. 8-70. Winkelabhängigkeit der CD-Spektren der spin-casting Filme von PS verschiedener Dicke gemessen bei den 6 Winkelstellungen 1. Serie (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° , 2. Serie (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° : PS_{80:20} (oben links), PS_{85:15} (oben rechts), PS_{90:10} (unten links), PS_{95:5} (unten rechts).

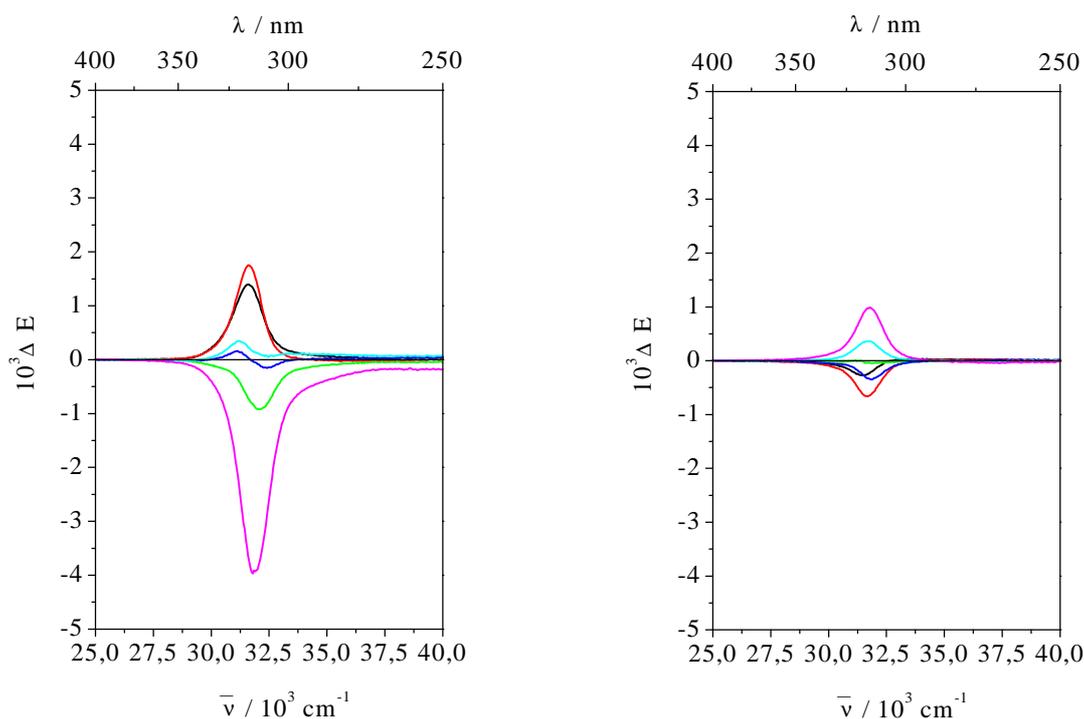


Abb. 8-71. Winkelabhängigkeit der CD-Spektren der spin-casting Filme von PS verschiedener Dicke gemessen bei den 6 Winkelstellungen (—) 0° , (—) 30° , (—) 60° , (—) 90° , (—) 120° , (—) 150° : PS_{97.5:2.5} (links), Polydi-n-pentylsilan (rechts).

Alle Messungen wurden untemperiert bei Raumtemperatur ausgeführt. Generell ist bei allen Filmen in der CD-Spektroskopie eine Anfälligkeit gegenüber Zersetzung zu beobachten. Dies wird auch durch die UV-Messungen (Abb. 8-67 und 8-68) verdeutlicht, die nach der CD-Messung im Vergleich zu davor eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen zeigen, bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme. Die Winkelabhängigkeit der CD-Spektren ist für alle Proben im normalen Rahmen von 10-15% mit Ausnahme von PS_{97.5:2.5}. Dort findet man eine Vorzeichenumkehr in den sechs Winkelstellungen, was auf deutliche lineare Effekte hinweist (Abb. 8-70 und 8-71). Aus diesen Gründen müssen die Resultate an dieser Probe mit Vorsicht behandelt werden. Erwartungsgemäß zeigt die achirale Probe Polydi-n-pentylsilan lediglich eine Streuung der Winkelstellungen aufgrund der Anisotropie der Probe (Abb. 8-71 rechts). Aufgrund der Veränderung der Winkelstellungen durch Zersetzung der Probe wurde diese bei der Mittelwertbildung weggelassen (Abb. 8-69).

Die Probe PS_{80:20} wurde einer zweiten Serie von sechs Winkelstellungen unterzogen, um das Verhalten bei Zersetzung näher zu studieren (Abb. 8-70 oben links). Das Ergebnis dieser Messung ist in Tab. 8-55 gezeigt.

Tab. 8-55. ΔE im Maximum des positiven und negativen CD-Signals bei den Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\max}$ und $\bar{\nu}_{\min}$, Wellenzahl $\bar{\nu}_{\text{null}}$ des Nulldurchgangs und Halbwertsbreiten $\bar{\nu}_{1/2}$ des positiven und negativen CD-Signals aus der CD-Messung, Zersetzung eines spin-casting Films von PS_{80:20}.

| Winkel- stellung ° | ΔE_{\max} | $\bar{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ pos. [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{\text{null}}$ [cm ⁻¹] | ΔE_{\min} | $\bar{\nu}_{\min}$ [cm ⁻¹] | $\bar{\nu}_{1/2}$ neg. [cm ⁻¹] |
|--------------------------|-------------------|---|---|--|-------------------|---|---|
| 0 Ser1 | 2.280 | 31104 | 959 | 31721 | -1.920 | 32258 | 990 |
| 30 Ser1 | 2.470 | 31104 | 964 | 31721 | -1.910 | Ser2 | 1033 |
| 60 Ser1 | 2.540 | 31201 | 992 | 31797 | -1.520 | 32310 | 1000 |
| 90 Ser1 | 2.230 | 31250 | 971 | 31872 | -1.160 | 32415 | 1030 |
| 120 Ser1 | 2.150 | 31299 | 1024 | 32000 | -0.724 | 32520 | 1064 |
| 150 Ser1 | 2.150 | 31348 | 1125 | 32206 | -0.404 | 32626 | 1135 |
| 0 Ser2 | 1.376 | 31397 | 1078 | 32154 | -0.498 | 32626 | 1187 |
| 30 Ser2 | 1.360 | 31447 | 1204 | 32415 | -0.194 | 32949 | - |
| 60 Ser2 | 1.450 | 31496 | 1409 | - | - | - | - |
| 90 Ser2 | 0.970 | 31496 | 1406 | - | - | - | - |
| 120 Ser2 | 0.816 | 31496 | 1479 | - | - | - | - |
| 150 Ser2 | 0.680 | 31447 | 1475 | - | - | - | - |

8.3.4. Diskussion der Ergebnisse aus den UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen an spin-casting Filmen

8.3.4.1. Vergleich der Ergebnisse aus Elliptizitätsmessungen und Messungen am Dichrographen

Die im Kap. 8.3.2.2. erhaltenen CD-spektroskopischen Daten lassen sich für die beiden Filme der Dicke 91 und 139 nm in Werte für $\Delta\varepsilon$ umrechnen, wenn man die Schichtdicke aus den AFM-Messungen zugrundelegt und die Konzentration des Polymers im Film über die UV-Messung bestimmt unter der Annahme, daß in Lösung und im Film ein vergleichbarer Extinktionskoeffizient für das betrachtete Polymer vorliegt. Prinzipiell besteht die Gefahr, daß die CD-Messung an anisotropen Proben mit einem käuflichen Dichrographen fehlerbelastet ist. Deshalb erschien es notwendig auf einem unabhängigen Weg aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes einen Wert für $\Delta\varepsilon$ zu bestimmen, von dem die Einflüsse der linearen Doppelbrechung abgetrennt sind. Der Vergleich beider $\Delta\varepsilon$ -Werte ist für die beiden Filme in Abb. 8-72 gezeigt.

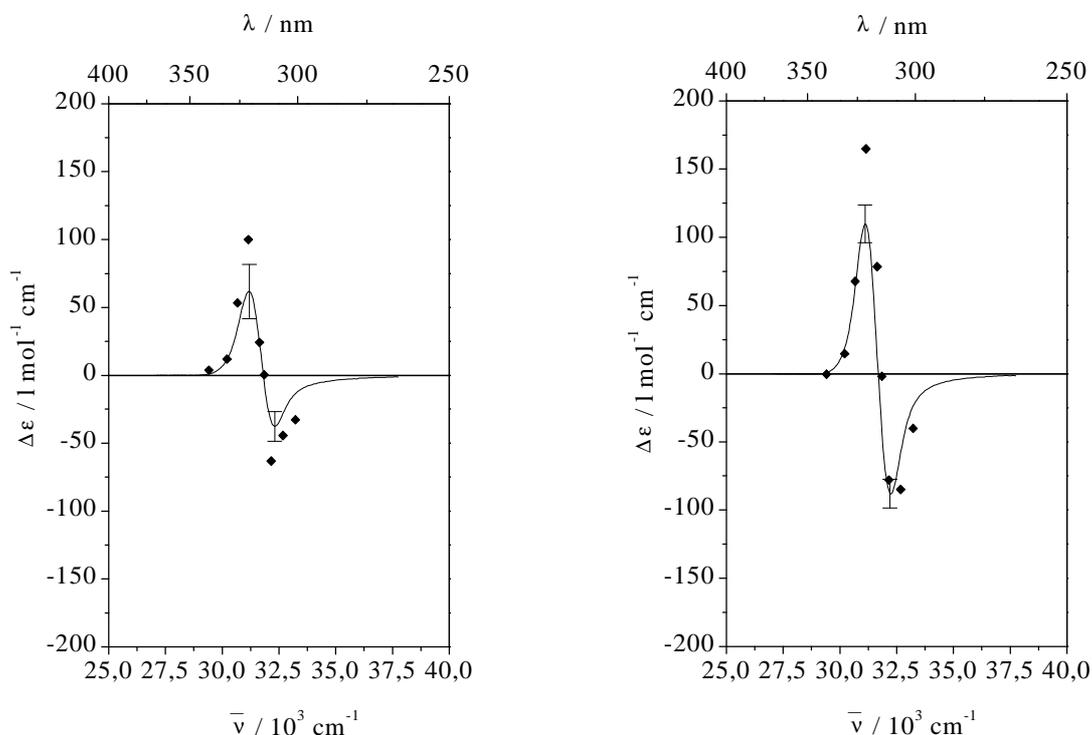


Abb. 8-72. Vergleich der $\Delta\varepsilon$ Werte (\blacklozenge) erhalten aus der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes und (—) aus der Messung mit einem Dichrographen für einen spin-casting Film von $\text{PS}_{80:20}$ der Dicke 91 nm (links) und 139 nm (rechts).

Man sieht, daß die Amplitude des CD-Signals erhalten aus der Elliptizitätsmessung um den Faktor 1.5 größer ist als bei der Messung, die am Dichrograph durchgeführt wurde. Dies ist sicher auf die linearen Effekte zurückzuführen, die, wie in Kap. 8.3.4.2. gezeigt wird, in gleicher Größenordnung wie der CD liegen.

8.3.4.2. Zerlegung des Meßeffectes in CD, LD, CB und LB

Tab. 8-56. Zerlegung des Meßeffectes für den Film der Dicke 91 nm

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $10^3 \Delta n$ | 10^{-4} [M] [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\Delta \epsilon$ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $10^3 \Delta n^{\text{LD}}$ | 10^{-4} [M] ^{LD} [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\Delta \epsilon^{\text{LD}}$ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] |
|--|-----------------|---|---|-----------------------------|---|---|
| 29412 | 0.2850 | 2.3900 | 3.7669 | 4.4791 | 37.566 | -10.096 |
| 30211 | 0.5165 | 4.4495 | 11.874 | 9.0215 | 77.721 | 69.614 |
| 30675 | 0.9564 | 8.3655 | 53.279 | 10.32 | 90.272 | 193.59 |
| 31153 | -1.0311 | -9.1593 | 100.03 | 1.7614 | 15.647 | 175.97 |
| 31646 | -4.7667 | -43.014 | 24.177 | - | - | - |
| 31847 | -3.0181 | -27.409 | 0.4302 | -5.2237 | -47.439 | 216.83 |
| 32154 | -2.5607 | -23.479 | -63.144 | -7.4842 | -68.623 | 88.217 |
| 32680 | -0.2967 | -2.7651 | -44.381 | -7.1073 | -66.232 | 37.986 |
| 33223 | 0.1252 | 1.1861 | -32.704 | -6.0447 | -57.265 | 18.002 |

Tab. 8-57. Zerlegung des Meßeffectes für den Film der Dicke 139 nm

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | $10^3 \Delta n$ | 10^{-4} [M] [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\Delta \epsilon$ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $10^3 \Delta n^{\text{LD}}$ | 10^{-4} [M] ^{LD} [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\Delta \epsilon^{\text{LD}}$ [$\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] |
|--|-----------------|---|---|-----------------------------|---|---|
| 29412 | 0.6200 | 5.9152 | -0.3778 | 0.3942 | 3.7611 | 0.0737 |
| 30211 | 1.4143 | 13.859 | 14.544 | 0.8463 | 8.2930 | 5.8308 |
| 30675 | 1.9898 | 19.799 | 67.661 | 1.1541 | 11.483 | 27.905 |
| 31153 | -0.5073 | -5.1260 | 164.84 | - | - | 16.739 |
| 31646 | -5.8361 | -59.906 | 78.505 | -0.7691 | -7.8951 | 23.964 |
| 31847 | -5.8310 | -60.235 | -2.0143 | -1.4697 | -15.182 | 40.422 |
| 32154 | -4.1559 | -43.345 | -77.965 | -1.9815 | -20.666 | 35.269 |
| 32680 | -0.5511 | -5.8417 | -84.940 | -1.8009 | -19.089 | - |
| 33223 | 0.3215 | 3.4648 | -40.066 | -1.2873 | -13.872 | 2.3689 |

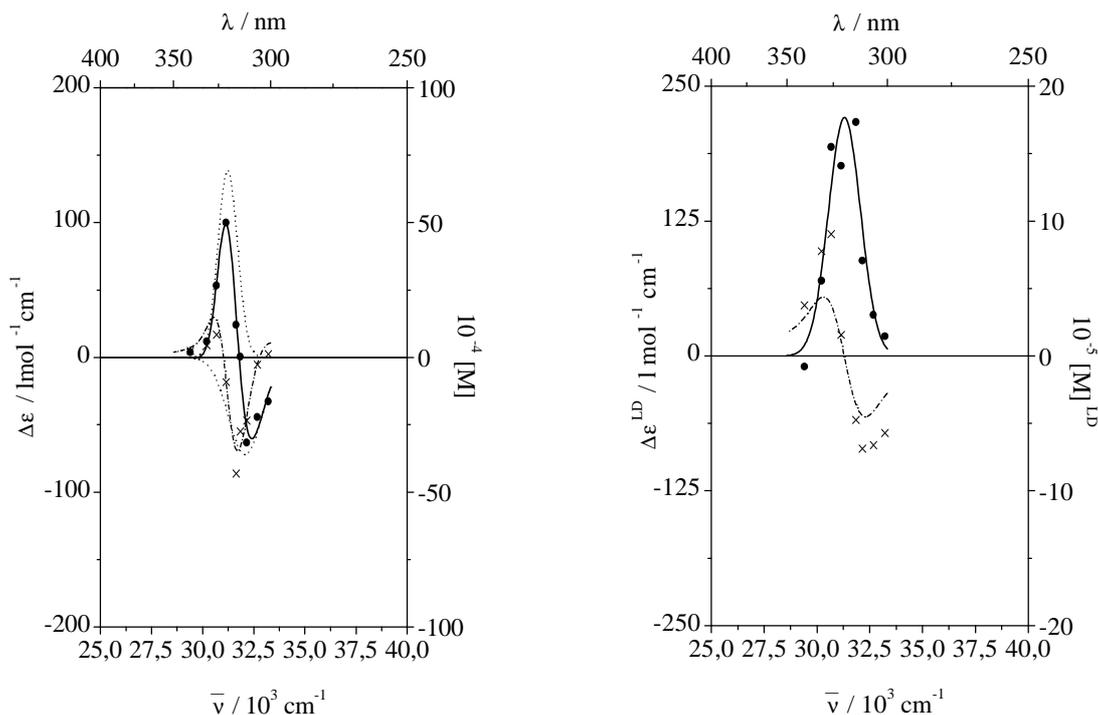


Abb. 8-73. Gemessener Circulardichroismus (●); (—) Anpasskurven für das CD Couplet, sowie (---) den positiven und negativen Teil des Couplets, (×) aus der Messung erhaltene molare Drehwerte $[M]$ und (----) über Kramers-Kronig-Transformation errechnete Kurve für $[M]$ für einen Film von PS_{80:20} der Dicke 91 nm (links); gemessener Lineardichroismus (●);(—) Anpasskurven für den LD, (×) aus der Messung erhaltene molare Drehwerte $[M]^{\text{LD}}$ und (----) über Kramers-Kronig-Transformation errechnete Kurve für $[M]^{\text{LD}}$ für einen Film von PS_{80:20} der Dicke 91 nm (rechts).

Die Trennung der linearen und circularen Effekte beruht in dem vorliegenden Fall darauf, daß sich bei der verwendeten Näherung, CD und LB sowie CB und LD additiv verhalten. Aus den erhaltenen Anpassparametern a_i , b_i sind wie in Kap. 3. gezeigt die Werte für den CD ($\Delta\epsilon$), den LD ($\Delta\epsilon^{\text{LD}}$), CB (Δn , $[M]$) und LB (Δn^{LD} , $[M]^{\text{LD}}$) erhältlich. Diese Werte sind in den Tab. 8-56 und 8-57 aufgelistet. Die Konsistenz der erhaltenen Werte läßt sich mittels einer Kramers-Kronig-Transformation überprüfen, die CD und CB sowie LD und LB paarweise miteinander in Beziehung setzt. Dazu werden die aus der Elliptizitäts- bzw. Drehungsmessung erhaltenen Werte $\Delta\epsilon$ und $\Delta\epsilon^{\text{LD}}$ einer Gauß-Anpassung unterzogen und aus diesen Gauß-Kurven dann über die Kramers-Kronig-Transformation die Kurve für den molaren Drehwert ermittelt und mit den experimentellen Werten verglichen (Abb. 8-73, 8-74). Für das CD-Signal wurde eine Summe von zwei Gauß-Kurven angesetzt.

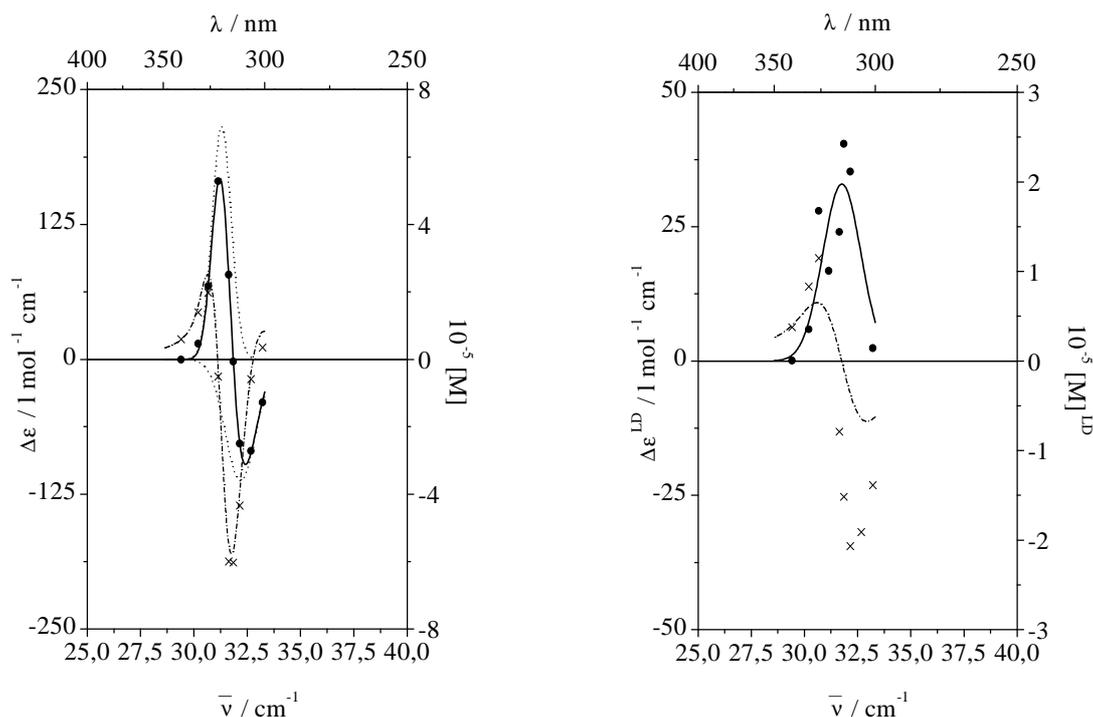


Abb. 8-74. Gemessener Circulardichroismus (●); (—) Anpasskurven für das CD Couplet, sowie (---) den positiven und negativen Teil des Couplets, (×) aus der Messung erhaltene molare Drehwerte [M] und (.....) über Kramers-Kronig-Transformation errechnete Kurve für [M] für einen Film von PS_{80:20} der Dicke 139 nm (links); gemessener Lineardichroismus (●); (—) Anpasskurven für den LD, (×) aus der Messung erhaltene molare Drehwerte $[M]^{\text{LD}}$ und (.....) über Kramers-Kronig-Transformation errechnete Kurve für $[M]^{\text{LD}}$ für einen Film von PS_{80:20} der Dicke 139 nm (rechts).

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die gemessenen und errechneten molaren Drehwerte in den Tab. 8-58 und 8-59 für die beiden Filme einander gegenübergestellt. Für die circularen Effekte differieren die gerechneten und gemessenen Werte für [M] bei beiden Filmen um höchstens 20%. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung. Deutlich größer werden die Abweichungen bei den linearen Effekten. Vor allem für den Film der Dicke 139 nm ist die errechnete Kurve für $[M]^{\text{LD}}$ im Vergleich zur gemessenen viel zu flach.

Tab. 8-58. Vergleich der molaren Drehwerte erhalten aus der Messung an einem Film von PS_{80:20} der Dicke 91 nm und aus einer Kramers-Kronig-Transformation.

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | 10 ⁻⁴ [M] [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] gemessen | 10 ⁻⁴ [M] [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] errechnet | 10 ⁻⁴ [M] ^{LD} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] gemessen | 10 ⁻⁴ [M] ^{LD} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] errechnet |
|---|---|--|---|--|
| 29412 | 2.3900 | 3.6767 | 37.566 | 28.724 |
| 30211 | 4.4495 | 11.282 | 77.721 | 43.444 |
| 30675 | 8.3655 | 13.872 | 90.272 | 37.712 |
| 31153 | -9.1593 | -9.1655 | 15.647 | 10.631 |
| 31646 | -43.014 | -34.358 | - | -25.141 |
| 31847 | -27.409 | -33.162 | -47.439 | -35.829 |
| 32154 | -23.479 | -21.971 | -68.623 | -44.328 |
| 32680 | -2.7651 | -2.2620 | -66.232 | -40.922 |
| 33223 | 1.1861 | 5.0798 | -57.265 | -29.598 |

Tab. 8-59. Vergleich der molaren Drehwerte erhalten aus der Messung an einem Film von PS_{80:20} der Dicke 139 nm und aus einer Kramers-Kronig-Transformation.

| Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] | 10 ⁻⁴ [M] [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] gemessen | 10 ⁻⁴ [M] [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] errechnet | 10 ⁻⁴ [M] ^{LD} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] gemessen | 10 ⁻⁴ [M] ^{LD} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] errechnet |
|---|---|--|---|--|
| 29412 | 5.9152 | 5.8803 | 3.7611 | 3.9843 |
| 30211 | 13.859 | 16.215 | 8.2930 | 6.0428 |
| 30675 | 19.799 | 25.168 | 11.483 | 6.4706 |
| 31153 | -5.1260 | -4.5265 | - | 4.9166 |
| 31646 | -59.906 | -55.120 | -7.8951 | 0.9789 |
| 31847 | -60.235 | -56.722 | -15.182 | -0.9535 |
| 32154 | -43.345 | -39.231 | -20.666 | -3.6813 |
| 32680 | -5.8417 | -3.9789 | -19.089 | -6.4509 |
| 33223 | 3.4648 | 8.1540 | -13.872 | -6.4635 |

8.3.4.3. Der Einfluß des Anteils an chiralem Comonomer

Aus den UV- und CD-spektroskopischen Untersuchungen an Filmen mit variiertem Anteil an chiralem Comonomer lassen sich keine Aussagen über die Veränderung des CD-Signals bezüglich der Intensität entnehmen, da die Schichtdicke der Proben nicht bekannt ist. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer zu kleineren Wellenzahlen von $\bar{\nu} = 31898$ bis 31646 cm^{-1} und liegt insgesamt um $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ bei höheren Wellenzahlen als in Lösung. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden schwankt um 2100 cm^{-1} für alle Polymere, ist im Gegensatz zur Lösung also unabhängig vom Anteil an chiralem Comonomer und insgesamt deutlich kleiner als in Lösung. Das CD-Signal hat seinen Nulldurchgang im Wellenzahlbereich zwischen 31670 und 31880 cm^{-1} ohne erkennbare Tendenz, der Nulldurchgang liegt damit im Gegensatz zur Lösung genau im Maximum der Absorptionsbande. Das positive CD-Signal hat sein Maximum zwischen 31299 und 31104 cm^{-1} , das negative zwischen 32415 und 32258 cm^{-1} (PS_{97.5:2.5} nicht berücksichtigt). Dieses Maximum verschiebt sich in beiden Fällen mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer um 200 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Insgesamt ist dabei das Maximum des positiven CD-Signals um $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Lösungsmittelmessungen zu größeren Wellenzahlen verschoben, wogegen das Maximum des negativen CD-Signals in etwa an der gleichen Stelle im Spektrum liegt. Die Halbwertsbreiten des positiven wie negativen CD-Signals liegen bei 1000 cm^{-1} oder knapp darunter und sind damit um $100\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ schmaler als in Lösung.

Die wichtigste Information erhält man in diesem Zusammenhang aus der Zersetzung des Filmes von PS_{80:20}. Zunächst verringert sich das negative CD-Signal schneller als das positive, danach beobachtet man zwischenzeitlich einen gleichmäßigen Rückgang beider Signaläste, übrig bleibt ein positives CD-Signal, das sich mit seinem Maximum bei 31500 cm^{-1} sehr stark dem Nulldurchgang des ursprünglichen Signals, und damit der Lage des Absorptionsmaximums angenähert hat. Dieses Verhalten spricht dafür, daß es sich bei dem ursprünglichen CD-Signal um ein Couplet aus der Wechselwirkung verschiedener Übergangsmomente gehandelt hat.

8.4. Das Verhalten des Dissymmetriefaktors in Lösung und im spin-casting Film

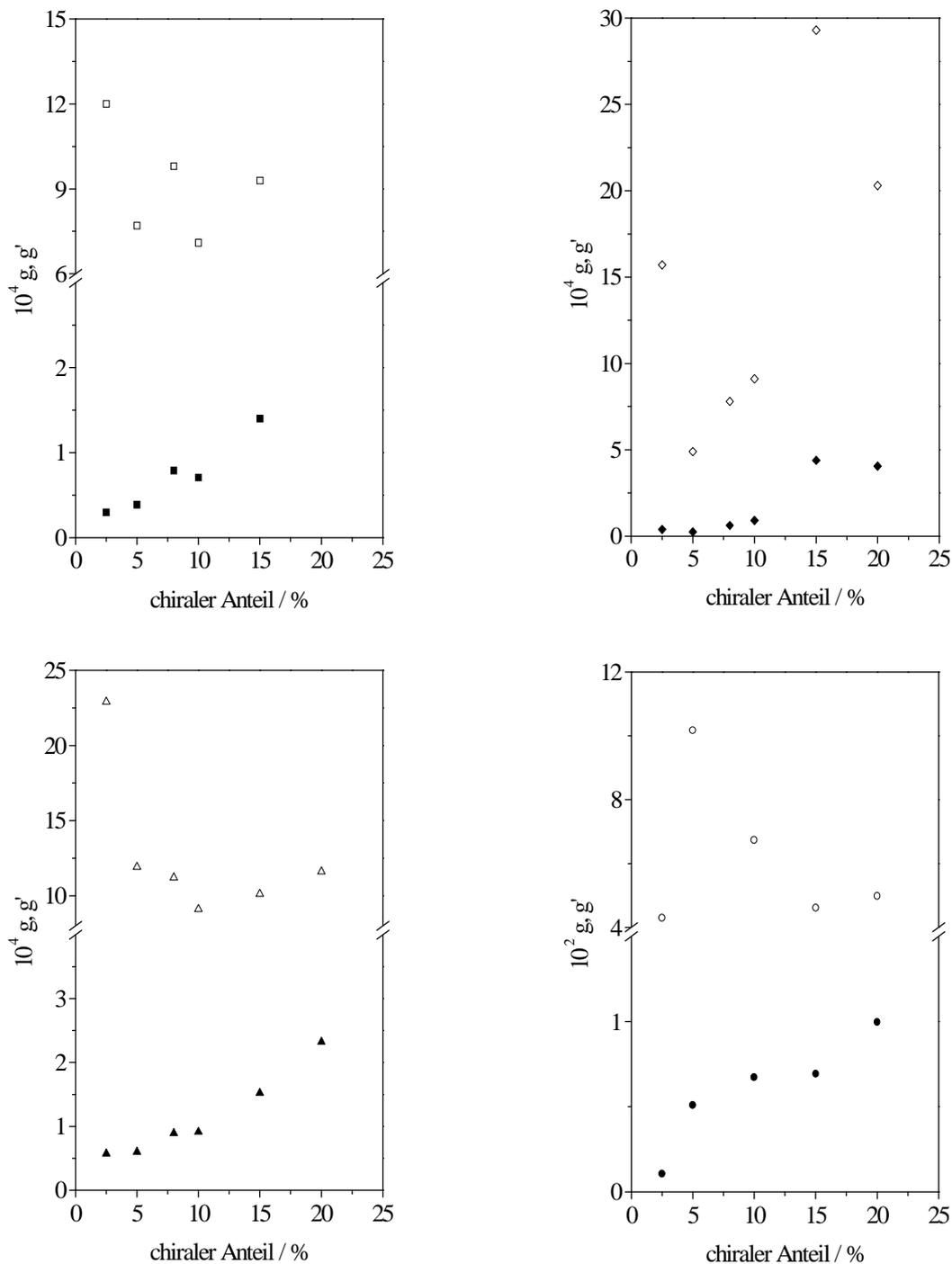


Abb. 8-75. Dissymmetriefaktor g , g' in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Anteil an chiralem Comonomer: Cyclohexan ($T = 15^\circ\text{C}$, $d = 0.01\text{cm}$) g (■), g' (□) (oben links); THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $d = 0.01\text{cm}$) g (◆), g' (◇) (oben rechts); THF ($T = 15^\circ\text{C}$, $d = 1\text{cm}$) g (▲), g' (△) (unten links); Film (Raumtemperatur) g (●), g' (○) (unten rechts).

Tab. 8-60. Dissymmetriefaktor g , g' in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Anteil an chiralem Comonomer.

| Probe | Cyclohexan ^{1),a)} 10 ⁴ g | THF ^{1),b)} 10 ⁴ g | THF ^{2),b)} 10 ⁴ g | Film ^{c)} 10 ⁴ g |
|------------------------|--|---|---|---|
| PS _{80:20} | - | 4.05 | 2.32 | 99.7 |
| PS _{85:15} | 1.40 | 4.39 | 1.52 | 69.3 |
| PS _{90:10} | 0.71 | 0.91 | 0.91 | 67.4 |
| PS _{92:8} | 0.79 | 0.62 | 0.89 | - |
| PS _{95:5} | 0.39 | 0.24 | 0.60 | 50.9 |
| PS _{97.5:2.5} | 0.30 | 0.39 | 0.57 | 10.7 |

| Probe | Cyclohexan ^{1),a)} 10 ⁴ g' | THF ^{1),b)} 10 ⁴ g' | THF ^{2),b)} 10 ⁴ g' | Film ^{c)} 10 ⁴ g' |
|------------------------|---|--|--|--|
| PS _{80:20} | - | 20.3 | 11.6 | 498 |
| PS _{85:15} | 9.3 | 29.3 | 10.1 | 462 |
| PS _{90:10} | 7.1 | 9.1 | 9.1 | 674 |
| PS _{92:8} | 9.8 | 7.8 | 11.2 | - |
| PS _{95:5} | 7.7 | 4.9 | 11.9 | 1017 |
| PS _{97.5:2.5} | 12.0 | 15.7 | 22.9 | 430 |

¹⁾ T = 15°C, d = 0.01 cm, ²⁾ T = 15°C, d = 1.0 cm

^{a)} nur positive Fläche, ^{b)} Summe der Flächen, ^{c)} Summe der Beträge der Flächen

Grundsätzlich wird in diesem Kapitel der Dissymmetriefaktor g als solches diskutiert, der wie zuvor beschrieben ein Maß für die Art des beobachteten Übergangs ist. Eine zusätzliche Information kann man jedoch erhalten, wenn man bei dem vorliegenden Polymersystem den Dissymmetriefaktor g' einführt, der bezogen ist auf die chirale Monomereinheit. Dieser wäre dann ein Maß dafür, inwieweit eine chirale Monomereinheit in der Lage ist, seine Chiralität auf den Rest des Moleküls zu übertragen. Nach dieser Idee berechnet man g' aus g nach der Formel $g' = 100 \cdot g/x$, wobei x den Anteil des chiralen Comonomers in Prozent darstellt.

Wie Abb. 8-75 und Tab. 8-60 zeigen, steigt g sowohl in Cyclohexan als auch in THF bei beiden Konzentrationen und im Film mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer an. Insgesamt liegt er im Film in der Größenordnung für einen inhärent dissymmetrischen Chromophor zwischen 10^{-3} und 10^{-2} , und ist damit um den Faktor 20-50 größer als in Lösung.

In Lösung ist er unabhängig vom Lösungsmittel in vergleichbarer Größe. Ein ganz anderes Verhalten zeigt der Dissymmetriefaktor g' . Im Film fällt er deutlich erkennbar mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer ab, wenn man aus den bereits erläuterten Gründen die Probe PS_{97.5:2.5} außer acht läßt. Ein analoges Verhalten sieht man in THF bei der niedrigen Konzentration ($c = 10^{-4}$ mol/l) und andeutungsweise in Cyclohexan. Bei der höheren Konzentration in THF ergibt sich kein strukturiertes Verhalten. Dieser Befund läßt sich wie folgt interpretieren. Bereits eine sehr geringe Anzahl chiraler Zentren übt einen starken Einfluß auf den achiralen Rest der Polymerkette aus und sollte in diesem Fall genügen, um einen merklichen Überschuß der einen diastereomeren Helixform zu erzeugen. Dies ist in Einklang mit den Experimenten von M. Fujiki [95]. Weiterhin nimmt mit steigender Zahl der chiralen Zentren die Wirkung des einzelnen chiralen Zentrums ab. Dies ist möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen den chiralen Zentren zurückzuführen.

Tab. 8-61. Dissymmetriefaktor g , g' in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen an PS_{80:20} und PS_{92:8} in THF ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm)).

| T [°C] | PS _{80:20} 10 ³ g | PS _{92:8} 10 ³ g | PS _{80:20} 10 ³ g' | PS _{92:8} 10 ³ g' |
|------------------|--|---|---|--|
| 25 ¹⁾ | 0.24 ^{a)} | - | 1.20 ^{a)} | - |
| 15 ¹⁾ | 0.23 ^{a)} | 0.11 | 1.16 ^{a)} | 1.33 |
| 5 ¹⁾ | 0.31 ^{a)} | - | 1.57 ^{a)} | - |
| 5 ²⁾ | 15.7 ^{b)} | 0.10 | 78.4 ^{b)} | 1.29 |
| -5 ²⁾ | 60.0 ^{b)} | 0.11 | 303 ^{b)} | 1.36 |

¹⁾ 1h temperiert, ²⁾ Nacht/Wochenende temperiert ^{a)} Summe der Flächen, ^{b)} Summe der Beträge der Flächen

Für die Probe PS_{92:8} sind sowohl g als auch g' vollkommen unabhängig von der Temperatur. Für die Probe PS_{80:20} findet man jedoch einen deutlichen Anstieg von Werten um $2 \cdot 10^{-4}$ bei 25°C und 15°C auf Werte bis zu $6 \cdot 10^{-2}$ bei -5°C. Auch dieser Befund zeigt, daß die Veränderungen in den CD-Spektren sicher auf konformative Änderungen in der Polymerhauptkette zurückzuführen sind. Dabei bedeutet an dieser Stelle konformative Änderung nicht Änderung innerhalb eines Chromophors sondern zwischen verschiedenen Chromophoren.

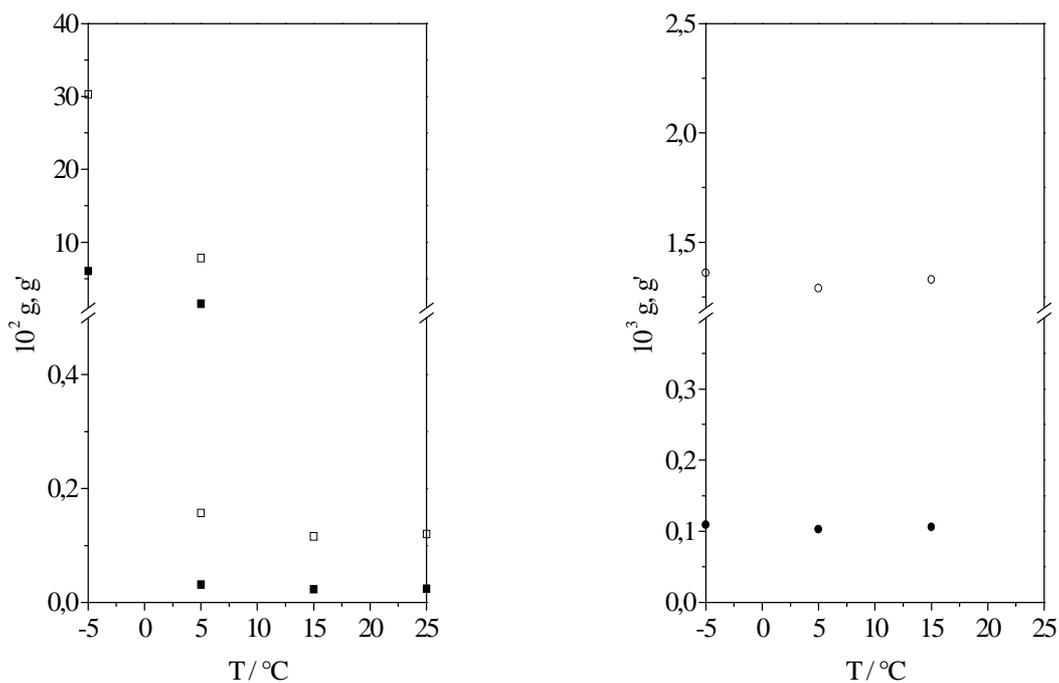


Abb. 8-76. Dissymmetriefaktor g, g' in THF in Abhängigkeit von der Temperatur ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ cm): PS_{80:20} g (■), g' (□) (links); PS_{92:8} g (●), g' (○) (rechts).

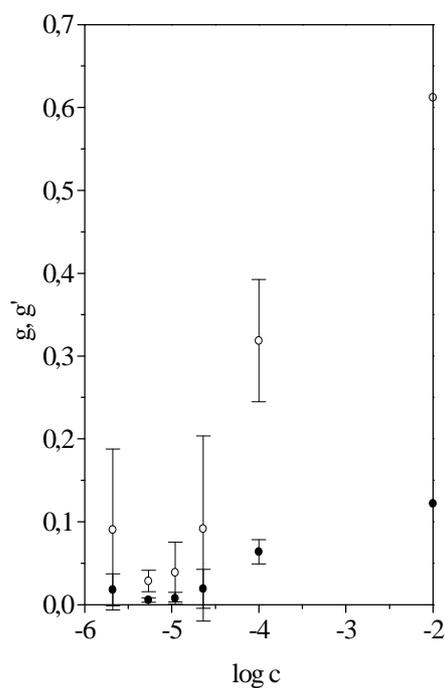


Abb. 8-77. Dissymmetriefaktor g, g' in THF in Abhängigkeit von der Konzentration (PS_{80:20}, $T = -5^\circ\text{C}$) gemittelt: g (●), g' (○), Fehlerbalken aus Standardabweichung.

Tab. 8-62. Dissymmetriefaktor g , g' in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen an PS_{80:20} in THF (T = -5°C).

| c [mol/l] | Serie 1 | | Serie 2 | | sonstige | |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 10 ³ g ¹⁾ |
| 10 ⁻² a) | - | - | - | - | 122 | 612 |
| 10 ⁻⁴ a) | 50.9 | 254 | - | - | - | - |
| 1.1*10 ⁻⁴ a) | - | - | 79.7 | 399 | - | - |
| 1.1*10 ⁻⁴ a) | - | - | - | - | 60.6 | 303 |
| 2.3*10 ⁻⁵ b) | 35.8 | 179 | - | - | - | - |
| 2.4*10 ⁻⁵ b) | - | - | 2.57 | 12.9 | - | - |
| 1.1*10 ⁻⁵ b) | 6.20 | 31.0 | - | - | - | - |
| 1.1*10 ⁻⁵ b) | - | - | 1.62 | 8.11 | - | - |
| 10 ⁻⁵ b) | - | - | - | - | 15.8 | 78.8 |
| 5.4*10 ⁻⁶ c) | 3.91 | 19.5 | - | - | - | - |
| 5.6*10 ⁻⁶ c) | - | - | 7.54 | 37.7 | - | - |
| 2.1*10 ⁻⁶ c) | 31.8 | 159 | - | - | - | - |
| 2.1*10 ⁻⁶ c) | - | - | 4.40 | 22.0 | - | - |

¹⁾ Summe der Beträge der Flächen

a) Range 2.0, b) Range 0.5, c) Range 0.2

Da ähnlich wie bei der Temperaturabhängigkeit bei der Konzentrationsabhängigkeit keine nennenswerten Veränderungen in den UV-Spektren registriert werden, ist das Verhalten des Dissymmetriefaktors analog zum Verhalten des CD-Signals. Immer dann, wenn das CD-Signal zusammenbricht, findet man auch eine deutliche Abnahme im Dissymmetriefaktor. Für die Interpretation liefert der Dissymmetriefaktor hier keine zusätzlichen Informationen.

8.5. Das Modell zur Interpretation der UV- und CD-Spektren in Lösung und im Festkörper

Bekannte Fakten

Im Falle achiraler Polymere (PDPS) enthält die Polymerkette die diastereomeren Helixsegmente P und M in gleicher Häufigkeit und gleicher Segmentlängenverteilung, sowie ungeordnete Kettenabschnitte. Die helikalen Segmente sind durch Kinks voneinander getrennt. Die Absorptionsbande ergibt sich aus der Überlagerung der Absorptionsbanden der verschiedenen Segmente unterschiedlicher Länge. Den Helixsegmenten P und M wird unter diesen Bedingungen ein CD-Signal unterschiedlichen Vorzeichens aber identischer spektraler Lage zugeordnet. Dies führt zu einer vollständigen Kompensation der CD-Signale in der racemisch achiralen Mischung.

Von West konnte experimentell bei einer Serie von Oligosilanen (Dimethylsilyl-, Methyl-dodecylsilyleinheiten) gezeigt werden, daß mit steigender Kettenlänge eine Erhöhung von ϵ und die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen eintritt. An Oligodimethylsilan wurde über INDO/S die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen mit steigender Kettenlänge gezeigt; Intensitäten und spektrale Lage der Übergänge wurden über CNDO/2 für Pentadimethylsilan berechnet. Die an dem hier vorliegenden System ermittelte Veränderung der Intensität und Lage der Absorptionsbande wird in diesem Sinne interpretiert. Bekannt ist zusätzlich aus früheren Untersuchungen, daß mit steigendem chiralen Anteil der Mark-Houwink-Exponent α (Viskositätsindex), ein Maß für die Steifigkeit der Kette, ansteigt (von 0.7 auf 1.2), was einen beginnenden Übergang von random-coil hin zu rodlike andeutet.

Fragestellung

Die zu beantwortende Frage war nun, wie die resultierenden CD-Spektren der chiralen Copolymere zu interpretieren sind, die auf parallel zur Helixachse polarisierte $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge zurückzuführen sind.

Kategorien von Spektren

Grundsätzlich lassen sich zwei Kategorien von CD-Spektren bei den chiralen Copolymeren beobachten:

- a) solche, in denen es neben dem positiven CD im Spektrum keinen oder nur einen sehr schwach ausgeprägten negativen Bereich gibt,
- b) solche in denen es neben dem positiven CD im Spektrum einen sehr stark ausgeprägten negativen Bereich gibt.

Das Modell

Mit steigendem chiralen Anteil verschiebt sich das Maximum der Absorptionsbande zu kleineren Wellenzahlen, die Intensität steigt (Abb. 8-46).

1. Durch den Einbau chiraler Zentren mit der absoluten Konfiguration S, bezogen auf die monomere Einheit, wird eine Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses, d.h. C_{SP}/C_{SM} , zwischen S,P und S,M bei gleicher Segmentlängenverteilung und/oder eine Veränderung der Segmentlängenverteilung verursacht, d.h. die Segmente des einen Diastereomers werden auf Kosten der Segmente des anderen Diastereomers verlängert. Vorher ungeordnete Kettenabschnitte können zusätzlich geordnet werden.

In der gleichen Weise wird eine sukzessive Verschiebung der CD-Signale der Diastereomere gegeneinander und eine Intensivierung des zu den verlängerten Kettenabschnitten gehörenden CD-Signals mit steigendem chiralen Anteil erwartet. Von Fujiki wurde an einer Serie von chiralen Homopolymeren (n-Hexyl,S-2-methylbutyleinheiten) mit steigender Länge der ungestörten Kettenabschnitte eine Erhöhung von $\Delta\epsilon$ beobachtet. Tatsächlich beobachtet man am vorliegenden System, daß in THF auf der Seite großer Wellenzahlen ein negative Bande ab einem chiralen Anteil von 15% sichtbar wird und sich die den verlängerten Segmenten zugeordnete positive CD-Bande zu kleineren Wellenzahlen verschiebt (Abb. 8-24, Abb. 8-47).

2. CD-Spektrum Kategorie a (bei 25°C und 15°C):

Das einfache positive CD-Signal ist ein Überschußsignal aus der unvollständigen Kompensation der CD-Signale der beiden Diastereomere (Abb. 8-78a). In Analogie zur Absorptionsbande wird mit steigendem chiralen Anteil eine sukzessive Verschiebung der CD-Signale der Diastereomere gegeneinander und eine Intensivierung des zu den verlängerten Kettenabschnitten gehörenden CD-Signals erwartet. Ein auftretendes CD-Signal mit positivem und negativem Bereich darf also nicht als Couplet aus einer Wechselwirkung zwischen Übergangsmomenten

interpretiert werden, sondern als CD-Signal, in dem sich der Beitrag beider Diastereomere sukzessive trennt (Abb. 8-78b).

Verringert man die Temperatur in THF, so findet man bei 5°C oder darunter unabhängig von der Konzentration bei hohem chiralem Anteil ein CD-Signal, bei dem es neben dem positiven CD im Spektrum einen sehr stark ausgeprägten negativen Bereich gibt. Die Verringerung der Temperatur hat keinen Einfluß auf die UV-Spektren (Abb. 8-48, Abb. 8-49). Im Zersetzungsexperiment findet man einen gleichmäßigen Rückgang beider Signaläste (Abb. 8-44, Abb. 8-45, Abb. 8-53). Experimente von Fujiki an Homopolymeren haben gezeigt, daß wenn die beiden CD-Anteile entgegengesetzten Vorzeichens den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind, bei Zersetzung zuerst das Signal des Diastereomeren verschwindet, das nicht mit dem eingebauten chiralen Zentrum korreliert. Bei starker Verdünnung bricht das CD-Signal sprunghaft zusammen (Abb. 8-35, Abb. 8-38, Abb. 8-50 und Abb. 8-51). Ob es sich bei der Wechselwirkung eher um eine intra- oder eine intermolekulare Wechselwirkung handelt, kann auch nicht durch den sprunghaften Zusammenbruch des CD-Signals bei starker Verdünnung bewiesen werden. In diesem Zusammenhang wird von Fujiki an einem chiralen Homopolymer mit Ethergruppen nicht temperatur- sondern lösungsmittelabhängig eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen zwei durch einen Kink voneinander getrennten Helixsegmente diskutiert. Das Vorliegen dieser Kinks konnte von ihm mittels AFM gezeigt werden.

3. CD-Spektrum Kategorie b (bei 5°C und -5°C):

Das von uns gemessene CD-Signal muß als Exziton-Couplet interpretiert werden, wobei die Wechselwirkung durch eine dichtere Packung der Polymerketten und damit verringerter Beweglichkeit bei tieferer Temperatur, d.h. eine Ausbildung von Mikroaggregaten, plausibel wird (Abb. 8-78c). Eine Veränderung der mittleren Kettenkonformation oder Segmentlänge findet nicht statt. Gegen eine intramolekulare Wechselwirkung spricht der möglicherweise im Vergleich zu einer intermolekularen Wechselwirkung größere Abstand zwischen den Gruppen. Gegen eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Segmenten verschiedener Polymerketten spricht zunächst, daß man eine Gleichverteilung aller möglichen Orientierungen der Übergangsmomente zueinander und damit u.U. kein Couplet erwarten würde. Diese Gleichverteilung aller Orientierungen kann jedoch dadurch verhindert werden, daß sich die helikalen Abschnitte verschiedener Ketten nur unter bestimmten Winkeln ineinander schieben

können. Der Zusammenbruch des CD-Signals bei starker Verdünnung beweist keine intermolekulare WW.

Bei den spin-casting Filmen konnte gezeigt werden, daß diese zwar mikroskopisch anisotrop sind, makroskopisch jedoch als isotrope Probe betrachtet werden können. Mit steigendem chiralen Anteil beobachtet man eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen und eine Intensivierung des CD-Signals. Das CD-Signal weist hier jedoch bei Raumtemperatur bereits Coupletstruktur auf (Abb. 8-69). Die Zersetzung führt zunächst analog zu THF zum gleichmäßigen Rückgang beider Signaläste, zurück bleibt am Ende jedoch kein Couplet sondern ein einfaches positives CD-Signal mit Lage im Nulldurchgang des Couplets (Abb. 8-70).

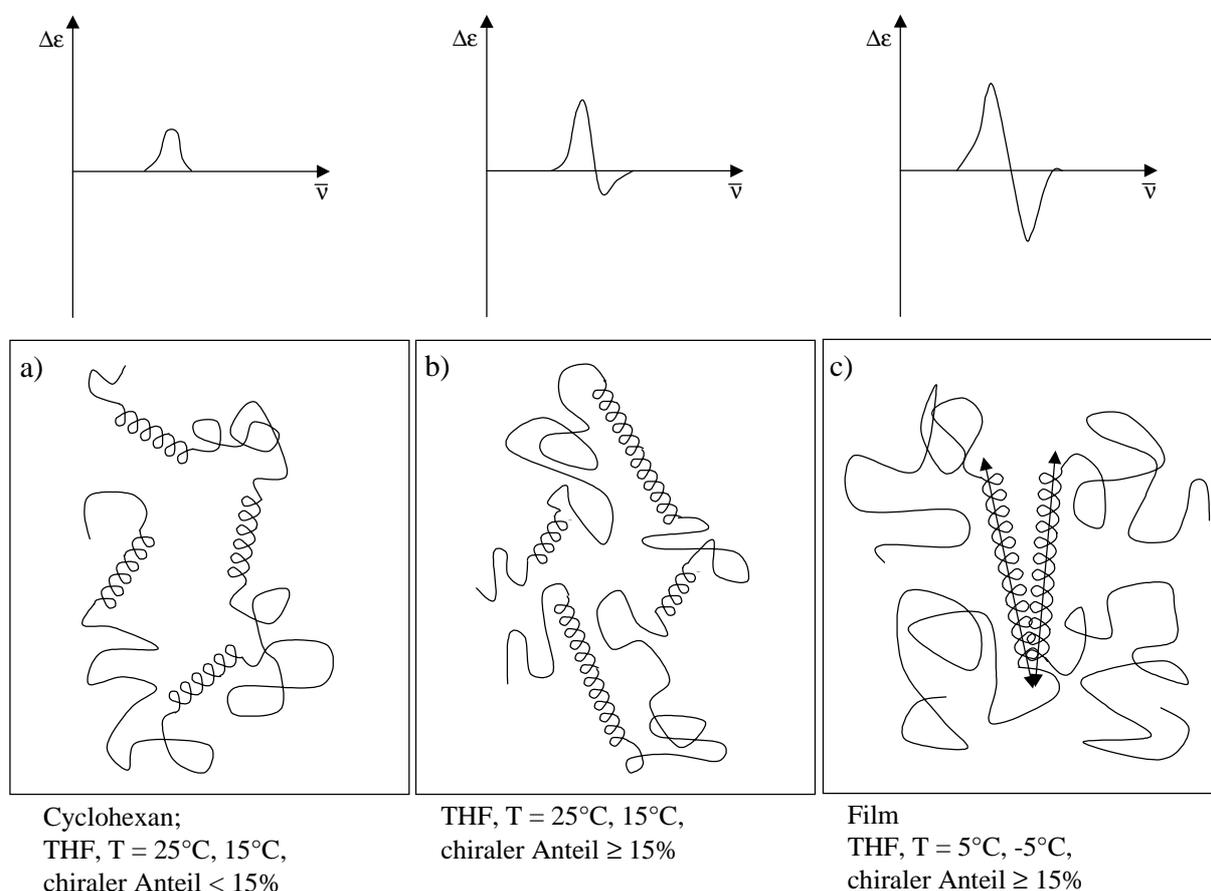


Abb. 8-78. Modell zur Interpretation der CD-Spektren in Lösung und im Film.

4. CD-Spektrum Kategorie b (Film):

Eine Erhöhung des chiralen Anteils bewirkt auch hier eine Segmentverlängerung. Das CD-Signal resultiert aus einer Wechselwirkung zwischen den Chromophoren. Im Film ist bei Raumtemperatur eine Struktur "eingefroren", die am ehesten der im

Lösungsmittel bei tiefer Temperatur entspricht (Abb. 8-78c). Eine Bevorzugung von Orientierungen verschiedener Gruppen zueinander ist durch die Strömung beim Casting-Prozeß vorstellbar. Im Gegensatz zur Lösung werden im Film die „Assoziat“ eher zerstört.

Eine gemeinsame Erkenntnis sowohl aus Lösungsmittel- als auch aus Filmmessungen gewinnt man durch den Befund, daß der Dissymmetriefaktor g , berechnet pro chiralem Zentrum, mit steigendem chiralen Anteil ab einem chiralen Anteil von 5% sprunghaft abnimmt. Dieser Zusammenhang ist in Lösung deutlich schlechter erfüllt als im Film (Abb. 8-75). Diese sprunghaft einsetzende Veränderung im System wird bei gleichem chiralen Anteil ebenso bei DSC-Messungen beobachtet.

5. Der durch das einzelne chirale Zentrum erzielte Effekt der Segmentverlängerung wird mit steigendem chiralen Anteil kleiner. Dies ist Beleg dafür, daß mit steigender Zahl chiraler Zentren diese nicht unabhängig voneinander wirken.

9. Abschlußdiskussion

Mit der Untersuchung des CD anisotroper Filme (ACD) wurde in dieser Arbeit völliges "Neuland" betreten. Dabei bestanden die Filme aus verschiedenen Materialien wie Polyvinyl-Copolymeren, Polysilan-Copolymeren und Hexahelicenbischinonen, die auch von verschiedenen Arbeitsgruppen (Wulff, Möller, Katz) zur Verfügung gestellt wurden. Da zu keinem Zeitpunkt der laufenden Arbeit Erfahrungen aus analogen Messungen an den anderen Systemen eingebracht werden konnten, sollen jetzt die wichtigen Fakten des vorliegenden Materials unter Nutzung des gesamten Erfahrungsbereiches noch einmal im Detail zusammengestellt und analysiert werden. Die Analyse der Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Katz erhalten wurden, entfällt an dieser Stelle, da sie bereits publiziert sind [65].

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Wulff wurden dreizehn spin-casting Filme des Polyvinyl-Copolymers PV1 verschiedener Dicke aus drei Präparationsserien untersucht. Vier Filme, nämlich zwei der Serie 2, $d = 120$ und 230 nm, und zwei der Serie 3, $d = 96.5$ und 112.5 nm, wurden genauer untersucht.

A) 2-dimensionale Homogenität (Homogenität der Filme in der Substratebene)

Für den Film $d = 102$ nm aus der Serie 1 wird aus den UV-Spektren eine vom Probenausschnitt unabhängige Extinktion gefunden. Der durchstrahlte Probenausschnitt wurde dafür symmetrisch und unsymmetrisch zu einem zentralen Punkt verändert (Abb. 5-1). Für den Film $d = 102$ nm der Serie 1, einen Film aus Serie 2 und vier Filme aus Serie 3 findet man bei gleich groß gewählten durchstrahlten Bereichen um das spin-casting Zentrum, daß das Exktinktionsverhältnis gleich dem Verhältnis der Schichtdicken ist (Tab. 5-1 und 5-3). Für vier Filme liegen Extinktionsverhältnis und Verhältnis der Schichtdicken nur 5% außerhalb der Fehlergrenze (Film der Schichtdicke 335 nm aus Serie 1, Filme mit der Schichtdicke 96.5 , 250 und 387.5 nm der Serie 3). D.h. die hier gewählten Bereiche der neun weiteren Filme verhalten sich unabhängig von der Herstellung gleich.

Für die insgesamt zehn Filme kann geschlossen werden, daß sie bezüglich der Extinktion mit unpolarisiertem Licht in der Ebene als homogen angesehen werden können.

Die Filme der Dicke $d = 275$ nm der Serie 1, der Film der Dicke 230 nm der Serie 2 und der Film der Dicke 230.5 nm der Serie 3 zeigen im Extinktionsverhältnis und im Verhältnis der Schichtdicken eine Abweichung von 20%.

B) Homogenität senkrecht zur Substratebene, Extinktionsverhältnisse

Über die UV-Spektroskopie mit unpolarisiertem Licht konnte gezeigt werden, daß Schichtdickenverhältnis und Extinktionsverhältnis bei zehn Filmen, geprüft an mehreren Stellen im Spektrum, gleich sind oder maximal 5% abweichen: die Filme $d = 102$ und 335 nm der Serie 1 (Tab-5-1), der Film $d = 120$ nm der Serie 2 (Tab. 5-3) und die Filme $d = 96.5$, 112.5, 190.5, 213.5, 250, 280.5 und 387.5 nm der Serie 3 (Tab. 5-3).

Ein Film der Serie 1 der Dicke 275 nm, ein Film der Serie 2 der Dicke 230 nm und ein Film der Serie 3 der Dicke 230.5 nm zeigen weder untereinander noch mit den anderen Filmen eine Übereinstimmung zwischen Extinktions- und Schichtdickenverhältnis (20% außerhalb der Fehlergrenze).

Aus dem gleichen Verhältnis $E_i/E_j = \varepsilon_i c_i d_i / \varepsilon_j c_j d_j = d_i / d_j$ folgt, daß die optische Dichte aller zehn Filme gleich ist: $\varepsilon_i c_i / \varepsilon_j c_j = 1$. Mit der Annahme gleicher Dichte ρ für das Material aller Schichten folgt, daß die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für alle Filme gleich sind. Sie müssen nicht gleich dem Absorptionskoeffizienten der Lösung sein.

Es gibt keinen Grund anzunehmen, daß sich beim Casting der Filme aus der gleichen Lösung eine unterschiedliche Teilchenzahldichte in den Filmen einstellt. Die Wellenzahl des Maximums $\bar{\nu}_{\max}$ der UV Absorptionsbande variiert im Bereich von 36496 bis 37107 cm^{-1} , d.h. um ± 355 cm^{-1} (Mittelwert $\bar{\nu}_{\max} \approx 36850$ cm^{-1}), was eine Konsequenz aus dem sehr breitem Maximum ist.

Das Material sollte wegen der Gleichheit der optischen Dichte auch in der Richtung senkrecht zum Substrat homogen sein.

C) Stabilität und thermodynamischer Zustand des Polymers

Nach wiederholtem Aufschmelzen und Abschrecken eines Filmes von PV1 in den Glaszustand erhält man, wie von Wulff et al. berichtet, immer wieder ein identisches CD-Signal. Diese Aussage wurde durch eine Messung der optischen Drehung und der Elliptizität an einem Film der Serie 3 der Dicke 213.5 nm bei einer Wellenzahl von 35714 cm^{-1} innerhalb

von 10% bestätigt. Eine Braunfärbung beim Tempern zeigt chemische Instabilität, die laut Wulff durch vollständigen Sauerstoffausschluß vermeidbar ist.

Die Tatsache, daß drei Filme (Serie 1 Film mit der Dicke 275 nm; Serie 2 Film der Dicke 230 nm; Serie 3 Film mit der Dicke 230.5 nm) nicht die gleichen Extinktionsverhältnisse wie Schichtdickenverhältnisse aufweisen, weist auch auf eine nicht immer vorhandene Reproduzierbarkeit der Produktionstechnik hin. Für die hier gefundene Abweichung im Extinktions-/Schichtdickenverhältnis gibt es viele denkbare Effekte, die hier aber im Einzelnen nicht untersucht wurden.

Die Schlußfolgerung, daß der Film mit allen seinen Eigenschaften gleich zu den anderen Filmen ist, wird dadurch eingeschränkt, daß einmal Filme gleicher Dicke unterschiedliche Anisotropien der optischen Konstanten (z.B. CD siehe Tab. 5-5; LD, LB Abb. 5-9 und 5-10 im Vergleich mit Abb. 5-13 und 5-14) aufweisen, und einige Filme bei der Messung mit unpolarisiertem Licht abweichende Extinktionswerte zeigen. Dies ist verständlich, da die Filme sich nicht im Gleichgewichtszustand befinden. Filme, die kein vergleichbares Verhalten zeigen, werden nicht weiter untersucht.

D) Anisotropie der Filme in der Substratebene

Vier der neun Filme (Serie 2: $d = 120$ und 230 nm; Serie 3: $d = 96,5$ und $d = 112,5$ nm), von denen zwei die gleiche optische Dichte besitzen (Film Serie 2 $d = 120$ nm, Film Serie 3 $d = 112,5$ nm) und einer innerhalb von 5% (Film Serie 3 $d = 96,5$ nm), erwiesen sich bei der Untersuchung der Drehung der Polarisationssebene des polarisierten Lichtes und der Elliptizität in Abhängigkeit vom Probenazimut mittels einer Analysatorazimut-Methode als anisotrop (Abb. 5-9 bis 5-14) mit einer Periodizität von π , die nicht immer gut erfüllt ist. Eine streifenförmige Ausblendung des Meßbereiches bei einem Film mit $\pi/2$ Periodizität aus Serie 1 ($d = 335$ nm) zeigt eine Vergrößerung der Anisotropie (Abb. 5-4). Das Signal der CD Messung mit einem Dichrographen an den Filmen ist abhängig vom Azimut der Probe im Dichrographen (Abb. 5-3, Fehlerbalken Abb. 5-15). Die Winkelabhängigkeit variiert kontinuierlich im Winkelbereich zwischen 0 und 150° , die Abweichung vom Mittelwert liegt in einer Größenordnung von höchstens 10%.

Der Film zeigt eine optische Anisotropie des Brechungsindexes respektive ein winkelabhängiges Direktorfeld der optischen Konstanten. Vermutlich liegt ein radialsymmetrisches Direktorfeld durch den spin-casting Prozess vor.

E) Die Effekte der optischen Anisotropie

Die Messungen der optischen Anisotropie an einem einzelnen Film sind reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit kann zum einen dadurch gezeigt werden, daß die Messung der Elliptizität bei den zwei Eichstellungen $\pm\pi/2$ innerhalb von 5% übereinstimmt, zum anderen dadurch, daß sowohl bei der Drehungs- als auch Elliptizitätsmessung die Meßwerte für einen Probenazimut von 0° und 360° im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Der mittels zweier verschiedener Methoden, mit einem Dichrographen und der Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes, bestimmte CD ($\Delta\epsilon$) ist verschieden (Abb. 5-15 und Tab. 5-6 bis 5-9). Für verschiedene Proben ergeben sich Meßwerte, die auch bei gleicher Probengeometrie (Schichtdicke) verschieden sind. Die Werte schwanken zwischen 380 und 1450 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Dichrograph).

Die gemessenen Anisotropien sind als physikalische Größen anzusehen, die jeweils eine Probe charakterisiert. D.h. es sind keine Materialkonstanten, sondern Effekte die bei gleichem Material noch von der Präparation abhängig sind. Die Probe muß sowohl lineare (LD, LB) als auch circulare Effekte (CD, CB) aufweisen.

F) Trennung der circularen Doppelbrechung, des Circulardichroismus und der linearen Doppelbrechung und des Lineardichroismus

Aus den Meßkurven der Drehung und Elliptizität (Abb. 5-9 bis 5-12) für die zwei Filme der Serie 2 ($d = 120$ und 230 nm) wurden lediglich die der circularen Doppelbrechung und dem CD entsprechenden Parameter a_2 und b_2 bestimmt (Tab. 5-4). Daß die daraus berechneten Werte für die circulare Doppelbrechung (Tab. 5-10 und 5-11) und den CD (Tab. 5-6 und 5-7) in einer vernünftigen Relation zueinander stehen, wurde über eine Kramers-Kronig Transformation (Abb. 5-16) gezeigt. Für die zwei Filme der Serie 3 ($d = 96.5$ und $d = 112.5$ nm) wurde lediglich der CD (Tab. 5-8 und 5-9, Abb. 5-13 und 5-14) bestimmt.

Da die linearen Effekte als Folge der Präparationsmethode anzusehen sind, d.h. als Abweichung von einer ideal radialsymmetrischen Verteilung des Polymermaterials im Film, müssen sie hier nicht quantitativ als Stoffeigenschaft diskutiert werden.

Die Abweichung des CD, ermittelt aus der Messung mit dem Dichrographen und dem Polarisationszustand des Lichtes um einen Faktor 1.3 (Film Serie 2: $d = 120$) bzw. 2.3 (Film Serie 2: $d = 230$) kann genutzt werden, um die Meßkurven des Dichrographen um den entsprechenden Faktor zu korrigieren, da die Ergebnisse aus der Bestimmung der Elliptizität als reale Ergebnisse anzusehen sind.

G) *Die Ergebnisse*

Die Diskussion der Messungen und Effekte in den Abschnitten **A** bis **F** haben gezeigt, daß die gemessenen Effekte für eine spezielle Probe real, und damit physikalisch interpretierbar sind.

1. Die Absorption

Die Terphenylgruppe besitzt ihr Absorptionsmaximum bei 35650 cm^{-1} und das Mesogen bei 37380 cm^{-1} , bei bis auf 20% identischem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten [56]. Das Maximum der Absorptionsbande von PV1 in isotroper Lösung liegt bei $\bar{\nu}_{\max} = 36560\text{ cm}^{-1}$ [56], und damit genau in der Mitte zwischen beiden Monomeren. Anisotropiegradmessungen von PV1 in ZLI-1695 zeigen, daß die Bande bei einem Anisotropiegrad zwischen 0.45 und 0.55 in Abhängigkeit von der Temperatur einheitlich polarisiert ist [56].

Die einheitliche Polarisation spricht für eine parallele Orientierung der Übergangsmomente sowohl im Mesogen als auch in den Terphenylgruppen, und damit für eine parallele Ausrichtung der Seitengruppen.

Im Vergleich zur isotropen Lösung ist der mittlere Wert aus den Filmmessungen ($\bar{\nu}_{\max} = 36850\text{ cm}^{-1}$) um etwa 300 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, und damit in Richtung des Absorptionsbereiches des Mesogens verschoben, der Lösungsmittelwert liegt aber im Bereich der gefundenen $\bar{\nu}_{\max}$ für die Filme.

Die optische Dichte E/d der sechs identischen Filme ergibt sich im Mittel zu 46000 cm^{-1} , die der vier untersuchten PV1-Filme ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

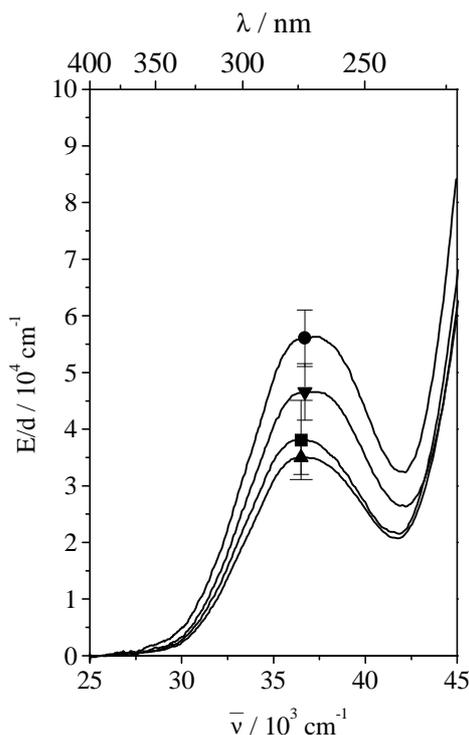


Abb. 10-1. Optische Dichte der spin-casting Filme von PV1 der Dicke (■) 120 nm Serie 2, (▲) 230 nm Serie 2, (●) 96.5 nm Serie 3, (▼) 112.5 nm Serie 3.

Da die optische Dichte für die vier genauer untersuchten Filme gleich ist, könnte ein molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für alle Filme angegeben werden, wenn die Teilchenzahldichte bekannt wäre. Da der Dichroismus im Film klein gegenüber der gemessenen Extinktion mit unpolarisiertem Licht ist, kann zur Abschätzung der Teilchenzahldichte für die Berechnung von $\Delta\epsilon$ der molare dekadische Absorptionskoeffizient aus der Messung der Extinktion an isotropen Lösungen [56] herangezogen werden. Wie die Verstärkung der Amplitude der Drehung und der Elliptizität beim Übergang von einem symmetrisch zu einem unsymmetrisch gecasteten Film eines Polysilans zeigt, sind die linearen Effekte nur im Mittel klein bei einer nahezu radialsymmetrischen Verteilung. In einem kleinen Volumenelement ist mit einem starken Anstieg der linearen Effekte zu rechnen.

2. Die circularen Effekte

Im Copolymer PV1 besitzen lediglich die C-Atome der chiralen Diade, die die Terphenylgruppen trägt, eine einheitliche Konfiguration, nämlich *S,S*. Die chiralen C-Atome, die das Mesogen tragen, sind racemisch.

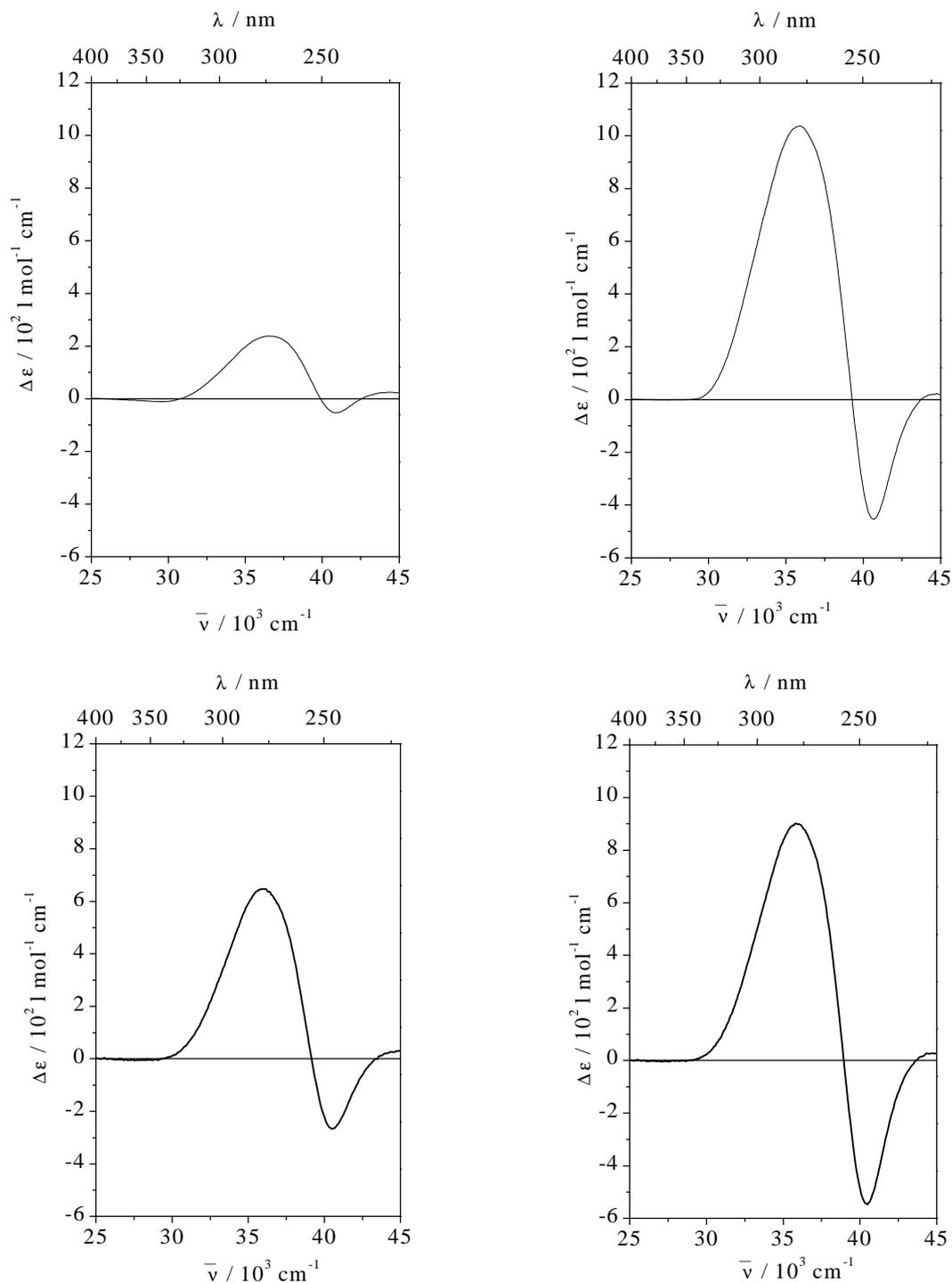


Abb. 10-2. Um den LD-Anteil korrigierte CD-Kurven des Dichrographen für die Filme der Serie 2 der Dicke 120 nm (oben links) und der Dicke 230 nm (oben rechts), für die Filme der Serie 3 der Dicke 96.5 nm (unten links) und der Dicke 112.5 nm (unten rechts).

Bei der Messung des CD von PV1 in isotroper Lösung findet man ein schwaches sehr breites negatives CD-Signal mit einem Maximum zwischen 34000 und 35000 cm^{-1} , d.h. nahe dem

Absorptionsbereich der Terphenylgruppen [56]. Korrigiert man bei zwei der vier untersuchten Filme (Serie 2: $d = 120$ und 230 nm) das CD-Signal (Abb. 5-15) um den Faktor, um den die Messung Dichrograph und Elliptizität voneinander abweichen (Tab. 5-6 bis 5-9), so erhält man die CD-Kurven in Abb. 10-2. Aufgrund der guten Übereinstimmung wurde für die anderen beiden Filme auf eine Korrektur verzichtet (Serie 3: $d = 96,5$ und $d = 112,5$ nm). Diese korrigierte CD-Kurven können als Grundlage zur Strukturdiskussion dienen.

Aus der Amplitude der korrigierten CD-Signale und dem Maximum der UV-Absorption erhält man folgende Dissymmetriefaktoren für die Filme:

$$\text{Film Dicke } 120 \text{ nm (Serie 2)} \quad g = 3.4 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{Film Dicke } 230 \text{ nm (Serie 2)} \quad g = 1.7 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{Film Dicke } 96.5 \text{ nm (Serie 3)} \quad g = 1.0 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{Film Dicke } 112.5 \text{ nm (Serie 3)} \quad g = 1.6 \cdot 10^{-2}.$$

In isotroper Lösung erhält man für PV1 einen Dissymmetriefaktor von $6 \cdot 10^{-5}$ (Abb. 5-7 und 5-8 in [56]), für PV2 von $1 - 3 \cdot 10^{-4}$ (Tab. 5-15).

In den Filmen findet man eine Erhöhung um den Faktor 60-300. Das CD-Signal in Lösung ist sowohl bei PV1 (Wulff) als auch PV2 (Abb. 5-19) sehr klein und negativ, im Film von PV1 dagegen intensiv mit positivem und negativem Anteil (Abb. 10-2).

Die Größenordnung des Dissymmetriefaktors spricht dafür, daß es sich bei der in den Filmen beobachteten Chiralität um eine suprastrukturelle Chiralität handelt. Eine Möglichkeit wäre, das Signal im Film als Couplet aus der Wechselwirkung von Chromophoren zu interpretieren. Der Nulldurchgang des CD-Signals ist dabei um etwa 2000 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben gegenüber dem Absorptionsmaximum und liegt näher am Absorptionsbereich des Mesogens. Ebenso ist eine Überlagerung aus einem CD-Signal und einem Couplet möglich. Die Beobachtung eines CD-Couplets wäre nach dem Modell von Wulff et al., in dem eine helikale Anordnung der Seitengruppen unter Einbeziehung des Mesogens und der Diade diskutiert wird, möglich. Ob es sich wirklich um eine Couplet handelt, kann mit den vorliegenden experimentellen Daten nicht bewiesen werden. Aufgrund der sich überlagernden Absorptionsbereiche der Chromophore im Mesogen und in der chiralen Struktureinheit kann die vermutete Übertragung der Chiralität von der chiralen Struktureinheit auf das Mesogen nicht bewiesen werden. Die Lage des Nulldurchgangs spricht jedoch dafür, daß das Mesogen an der Wechselwirkung beteiligt ist.

Zur Klärung dieser Frage wären Untersuchungen am strukturverwandten Polymer PV2, das sich von PV1 dahingehend unterscheidet, daß die Absorptionsbereiche von Mesogen und chiraler Struktureinheit getrennt sind, in Filmen nötig. In Lösung von PV2 ist eindeutig nachweisbar, daß eine solche Chiralitätsübertragung nicht stattfindet, da nur ein CD-Signal im Absorptionsbereich der chiralen Struktureinheit beobachtet wird (Abb. 5-19).

Bei Verdopplung der Schichtdicke (Abb. 5-15, Tab. 5-5) ergibt sich eine deutliche Veränderung von $\Delta\epsilon$. Die Filme der Dicke 120 und 230 nm weichen hinsichtlich $\Delta\epsilon$ um den Faktor 5 voneinander ab.

Neben der Existenz einer chiralen Struktur in den Filmen konnte damit gezeigt werden, daß die chirale Struktur der verschiedenen Filme sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterscheidet.

Bei unterschiedlicher Schichtdicke ist die Annahme einer veränderten Wechselwirkung des Polymers mit der Oberfläche des Substrates möglich. Daß sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedliche chirale Strukturen ausbilden, ist vereinbar mit den unterschiedlichen Beobachtungen im Polarisationsmikroskop im Zentrum der Filme, wobei diese Beobachtungen nicht als Beweis für diesen Effekt angesehen werden können (Abb. 5-6 und Abb. 5-7).

Man findet weder innerhalb einer Serie noch serienübergreifend, wie an den zwei Filmen der Schichtdicke 112.5 und 120 nm gezeigt werden konnte (Abweichung $\Delta\epsilon$ Faktor 5), für die drei Filme, deren Schichtdicke sich nur um 20% unterscheidet, einen identischen Wert für $\Delta\epsilon$ bei annähernd gleicher optischer Dichte. Dabei weichen die beiden Filme der gleichen Serie nur um den Faktor 1.3 ab.

Ein zweiter Parameter, der bei der Ausbildung der Struktur offensichtlich eine Rolle spielt ist der Zeitpunkt der Probenpräparation. Dieser Effekt kann nicht mehr glaubhaft auf die unterschiedliche Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückgeführt werden. Das Phänomen der Abhängigkeit des CD-Signals in den Filmen vom Zeitpunkt der Präparation kann unter Umständen darauf zurückgeführt werden, daß unterschiedliche Chargen des Polymers eingesetzt wurden. Unverstanden bleibt die Tatsache, daß auch die Filme der Serie 3 der Dicke 96.5 und 112.5 nm in ihrem $\Delta\epsilon$ um den Faktor 1.3 voneinander abweichen.

Den Ansatzpunkt zur Interpretation dieses Befundes erhält man aus den Lösungsmittelmessungen von PV2 und der Synthese von PV1. Es ist bekannt, daß bei der Synthese des chiralen Copolymers PV1 der im Copolymer enthaltene Anteil an chiraalem

Strukturelement nicht exakt gesteuert werden kann. Zusätzlich ist aus CD-Messungen an Lösungen von PV2 gezeigt worden, daß der CD im Absorptionsbereich der chiralen Struktureinheit überproportional größer wird, wenn der Anteil der chiralen Struktureinheit im Copolymer verändert wird (Abb. 5-19, Tab. 5-14). Mit den vorliegenden Experimenten nicht beweisbar aber vorstellbar ist, daß dies auch einen Einfluß bei der Ausbildung der chiralen Struktur im Film haben kann.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Möller wurden Untersuchungen an $PS_{m:n}$ in Lösungen (Cyclohexan, THF) in Abhängigkeit vom Anteil an chiraalem Comonomer, der Konzentration, der Temperatur und der Temperierzeit sowie Zersetzungsexperimente und in spin-casting Filmen in Abhängigkeit vom Anteil an chiraalem Comonomer und der Schichtdicke durchgeführt.

A) *Stabilität des Polymers in Lösung und im Film*

Lösung:

Belastet man eine Probe über längere Zeit mit höherer Lichtintensität, z.B. durch Messung von CD-Spektren, so findet man mit der Zeit eine Abnahme des UV-Signals (Abb. 8-15). Führt man eine CD-Messung mit hoher und mit normaler Meßgeschwindigkeit durch (Zeitunterschied Faktor 8), so findet man nach längerer Lichtbelastung eine Abnahme des CD-Signals auf 10% seiner ursprünglichen Größe, ermittelt durch eine schnelle CD-Messung, einhergehend mit einer Veränderung der Bandenform (Abb. 8-9). Im Vergleich der UV-Spektren vor und nach einer Serie von zehn CD-Schnellmessungen findet man eine Abnahme von ϵ_{\max} um 20-30% (Abb. 8-26). Vergleicht man dagegen das CD-Spektrum erhalten nach einer Schnellmessung und UV-Messung mit dem CD-Spektrum erhalten nach einer Schnellmessung an der gleichen Probe ohne UV-Belastung, so stimmen diese in der Regel innerhalb von 10% miteinander überein (Tab. 8-16 bis 8-21 und Tab. 8-25 bis 8-30). Größere Abweichungen sind vereinzelt aufgetreten, müssen aber in Zusammenhang mit dem thermodynamischen Zustand des Polymers diskutiert werden.

Filme:

Im Vergleich der UV-Spektren vor und nach einer CD-Meßserie von 6 Winkelstellungen findet man eine Abnahme des UV-Signals auf 10-80% seiner ursprünglichen Größe (Abb. 8-

67 und 8-68). Der Fall der starken Abnahme des UV-Signals korreliert mit einer Abnahme der Intensität des CD-Signals von Winkelstellung zu Winkelstellung.

Die untersuchten Verbindungen unterschiedlichen Anteils an chiralem Comonomer erwiesen sich bei der geringen Lichtbelastung im UV-Gerät als stabil, bei der hohen Lichtbelastung im Dichrographen trat eine Zersetzung ein. Aus diesem Grund dient als Diskussionsgrundlage für die Lösungsmittelmessungen lediglich jeweils das erste CD-Spektrum aus einer Serie von Schnellmessungen. In den Filmen wurde eine Mittelung über alle sechs Winkelstellungen nur dann durchgeführt, wenn ihre relative Größe zueinander in Zusammenhang mit den UV-Spektren vor und nach der CD-Messung den Schluß zuließ, daß das Ausmaß der Zersetzung nicht zu hoch war.

B) Thermodynamischer Zustand

Konzentrationsabhängige CD-Messungen im Bereich $2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l bei einer Temperatur von -5°C lieferten den Befund, daß sich die Amplitude des CD-Signals ($\Delta\Delta\epsilon$) bei verschiedenen Meßserien aber gleicher Konzentration, für die Konzentrationen $2 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l um einen Faktor bis zu 15 unterscheiden kann.

Das Polymer befindet sich nicht im Gleichgewichtszustand, so daß damit zu rechnen ist, daß die Meßergebnisse nicht immer gewohnt gut innerhalb von 5-10% reproduziert werden können. Aussagen können sich deshalb immer nur auf die Mehrheit der vorliegenden Meßergebnisse gründen, nicht auf alle Messungen.

C) Homogenität der Filme

Über die UV-Spektroskopie mit unpolarisiertem Licht konnte gezeigt werden, daß Schichtdickenverhältnis und Extinktionsverhältnis bei fünf Filmen von PS_{80:20}, geprüft an mehreren Stellen im Spektrum, im Rahmen des Schichtdickenfehlers von $\pm 10\%$ gleich sind (Abb. 8-64). Auf Ausblendungsexperimente wurde aufgrund der Erfahrungen aus dem Bereich der Polyvinyl-Copolymere verzichtet.

Aus dem gleichen Verhältnis $E_i/E_j = \epsilon_i c_i d_i / \epsilon_j c_j d_j = d_i/d_j$ folgt, daß die optische Dichte aller fünf Filme gleich ist: $\epsilon_i c_i / \epsilon_j c_j = 1$. Mit der Annahme gleicher Dichte ρ für das Material aller Schichten folgt, daß die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für alle Filme gleich sind. Sie müssen nicht gleich dem Absorptionskoeffizienten der Lösung sein.

Es gibt keinen Grund anzunehmen, daß sich beim Casting der Filme aus der gleichen Lösung eine unterschiedliche Teilchenzahldichte in den Filmen einstellt.

Das Material sollte wegen der Gleichheit der optischen Dichte (110000 cm^{-1}) auch in der Richtung senkrecht zum Substrat homogen sein.

D) Anisotropie der Filme

Zwei der fünf Filme ($d = 91$ und 139 nm , nur diese wurden untersucht), die alle die gleiche optische Dichte besitzen, erwiesen sich bei der Untersuchung der Drehung der Polarisationssebene des polarisierten Lichtes und der Elliptizität in Abhängigkeit vom Probenazimut mittels einer Analysatorazimut-Methode als anisotrop (Abb. 8-58 bis 8-63) mit einer Periodizität von π , die immer gut erfüllt ist. Der Vergleich der optischen Drehung und Elliptizität an einem symmetrisch ($d = 91 \text{ nm}$) und einem unsymmetrisch ($d = 95 \text{ nm}$) gecasteten Film bei einer Wellenzahl zeigt eine Vergrößerung der Anisotropie um einen Faktor von etwa 7 (Abb. 8-57). Das Signal der CD-Messung mit einem Dichrographen an den Filmen ist abhängig vom Azimut der Probe im Dichrographen. Die Winkelabhängigkeit variiert für die Serie von fünf PS_{80:20} Filmen verschiedener Dicke kontinuierlich im Winkelbereich zwischen 0 und 150° ; die Abweichung vom Mittelwert liegt in einer Größenordnung von höchstens 10% (Abb. 8-64 Fehlerbalken). Lediglich für den Film der Dicke 90 nm findet man stärkere Abweichungen und sogar eine Vorzeichenumkehr in den Winkelstellungen.

Der Film zeigt eine optische Anisotropie des Brechungsindexes respektive ein winkelabhängiges Direktorfeld der optischen Konstanten. Dabei handelt es sich vermutlich um ein radialsymmetrisches Direktorfeld durch den spin-casting Prozess. Während die Probe makroskopisch betrachtet annähernd homogen ist, muß mikroskopisch mit einer großen Anisotropie gerechnet werden.

E) Die Effekte der optischen Anisotropie

Die Messungen der optischen Anisotropie an einem einzelnen Film sind reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit kann zum einen dadurch gezeigt werden, daß die Messung der Elliptizität bei den zwei Eichstellungen $\pm\pi/2$ innerhalb von 5%-10% übereinstimmt, zum anderen dadurch, daß sowohl bei der Drehungs- als auch Elliptizitätsmessung die Meßwerte für einen Probenazimut von 0° und 360° im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. Der mittels zweier verschiedener Methoden, mit einem Dichrographen und der Bestimmung des

Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes, bestimmte CD ($\Delta\epsilon$) ist verschieden (Abb. 8-72). Für verschiedene Proben ergeben sich Meßwerte, die bei gleicher Schichtdicke identisch sind, bei veränderter Schichtdicke nicht.

Die gemessenen Anisotropien sind als physikalische Größen anzusehen, die jeweils eine Probe charakterisieren. D.h. es sind keine Materialkonstanten, sondern Effekte die bei gleichem Material noch von der Präparation abhängig sind. Die Probe muß sowohl lineare (LD, LB) als auch circulare Effekte (CD, CB) aufweisen.

F) Trennung von CD, LD, CB, LB

Aus den Meßkurven der Drehung und Elliptizität (Abb. 8-58 bis 8-63) für die zwei Filme ($d = 91$ und 139 nm) wurden die der circularen Doppelbrechung und dem Circular dichroismus entsprechenden Parameter a_2 und b_2 , sowie die der linearen Doppelbrechung und dem Lineardichroismus entsprechenden Parameter a_3 und b_3 bestimmt (Tab. 8-51 und 8-52). Daß die daraus berechneten Werte für die circulare Doppelbrechung und den CD (Tab. 8-56 und 8-57) zueinander konsistent sind, wurde über eine Kramers-Kronig Transformation (Abb. 8-73 und 8-74, Tab. 8-58 und 8-59) gezeigt (Abweichung 10%). Größere Abweichungen (bis zu Faktor 6) ergeben sich bei der Berechnung des LB aus dem LD (Tab. 8-58 und 8-59, Abb. 8-73 und 8-74).

Da die linearen Effekte als Folge der Präparationsmethode anzusehen sind, d.h. als Abweichung von einer ideal radialsymmetrischen Verteilung des Polymermaterials im Film, müssen sie hier nicht quantitativ als Stoffeigenschaft diskutiert werden.

Die Abweichung des CD, ermittelt aus der Messung mit dem Dichrographen und dem Polarisationszustand des Lichtes beträgt den Faktor 1.6 (Film $d = 91$ nm) bzw. 1.3 (Film $d = 139$ nm). Da diese Information nur für zwei der fünf Filme vorliegt, wurde auf eine Korrektur der CD-Spektren in Analogie zu den Filmen der Polyvinyl-Copolymere verzichtet.

G) Ergebnisse

Die Diskussion der Messungen und Effekte in den Abschnitten **A** bis **F** haben gezeigt, daß die gemessenen Effekte für eine spezielle Probe real, und damit physikalisch interpretierbar sind.

1. Die Absorption in Lösung

Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen von $PS_{m:n}$ in THF und Cyclohexan bei $T=15^\circ\text{C}$ erhält man den Befund, daß der molare dekadische Absorptionskoeffizient mit

steigendem Anteil an chiralem Comonomer ansteigt, das Maximum der Absorptionsbande verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen, die Halbwertsbreite nimmt von einem Anteil von 2.5% bis zu einem Anteil von 20% an chiralem Comonomer um 30% ab, und das Integral der Absorptionsbande bleibt konstant (Abb. 8-46, Tab. 8-7, Tab. 8-9, Tab. 8-13). Mit zunehmendem Anteil an chiralem Comonomer muß also eine Veränderung in der Konformation respektive der Ganghöhe der Polymerkette oder der Länge der ungestörten helikalen Abschnitte eintreten. Bekannt ist, daß die Polymerkette beim achiralen Polymer PDPS die diastereomeren Helixsegmente P und M in gleicher Häufigkeit und gleicher Segmentlängenverteilung sowie ungeordnete Kettenabschnitte enthält. Die Absorptionsbande ergibt sich aus der Überlagerung der Absorptionsbanden der verschiedenen Segmente unterschiedlicher Länge. Daß durch den Einbau der chiralen Zentren eine Veränderung der Ganghöhe in den helikalen Abschnitten eintritt, kann ausgeschlossen werden. Eine solche Ganghöhenänderung könnte nur in der Weise erfolgen, daß die helikale Struktur ausgeprägter und damit die Ganghöhe kleiner würde. Wie aus der Literatur bekannt, verschiebt sich aber die Absorptionsbande beim Übergang von einer all-trans-Konformation auf eine helikale Konformation in Richtung größerer Wellenzahlen, und damit genau in die entgegengesetzte Richtung wie im Experiment beobachtet. Von West konnte experimentell bei einer Serie von Oligosilanen (Dimethylsilyl-, Methyldecylsilyleinheiten) gezeigt werden, daß mit steigender Kettenlänge eine Erhöhung von ϵ und die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen eintritt. Bestätigt wird dies über INDO/S-Rechnungen an Oligodimethylsilan.

Durch den Einbau chiraler Zentren mit der absoluten Konfiguration S, bezogen auf die monomere Einheit, wird eine Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses, d.h. C_{SP}/C_{SM} , zwischen S,P und S,M bei gleicher Segmentlängenverteilung und/oder eine Veränderung der Segmentlängenverteilung verursacht, d.h. die Segmente des einen Diastereomers werden auf Kosten der Segmente des anderen Diastereomers verlängert. Vorher ungeordnete Kettenabschnitte können zusätzlich geordnet werden. Eine Unterscheidung zwischen diesen Fällen ist nicht möglich, wenngleich die Verringerung der Halbwertsbreite dafür spricht, daß auf jeden Fall die Segmentlängenverteilung schärfer wird.

2. Die CD-Spektroskopie in Lösung

Bei CD-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen von $PS_{m:n}$ in THF und Cyclohexan bei $T=15^{\circ}C$ erhält man entweder nur ein positives CD-Signal oder ein positives CD-Signal mit schwachem negativen Anteil. In THF wird ab einem Anteil an chiralem Comonomer von 15% auf der Seite großer Wellenzahlen eine negative CD-Bande sichtbar. Man findet, daß der $\Delta\epsilon$ -Wert des positiven CD-Signals mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer ansteigt bei minimaler Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenzahlen. Dabei ist der Anstieg zwischen dem Anteil von 10% und 15% oft sprunghaft. Lediglich in THF bei einer Konzentration von 10^{-2} mol/l wird beobachtet, daß das Copolymer mit 15% Anteil an chiralem Comonomer den größten CD-Effekt zeigt (Abb. 8-47, Tab. 8-8, Tab. 8-10, Tab. 8-14).

Der direkte Schluß aus diesem experimentellen Befund ist, daß sich mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer die chirale Struktur in Lösung auf irgendeine Weise verändern muß.

Bekannt ist, wie bereits zuvor erwähnt, daß die Polymerkette beim achiralen Polymer PDPS die diastereomeren Helixsegmente P und M in gleicher Häufigkeit und gleicher Segmentlängenverteilung enthält. Den Helixsegmenten P und M wird unter diesen Bedingungen ein CD-Signal unterschiedlichen Vorzeichens aber identischer Lage im Spektrum zugeordnet. Dies führt zu einer vollständigen Kompensation der CD-Signale in der racemisch achiralen Mischung, wie von uns z.B. an einem Film von PDPS gezeigt (Abb. 8-69). Legt man die Argumentation aus der UV-Spektroskopie zugrunde, so wird eine sukzessive Verschiebung der CD-Signale der Diastereomere gegeneinander und eine Intensivierung des zu den verlängerten Kettenabschnitten gehörenden CD-Signals mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer erwartet. Von Fujiki wurde an einer Serie von chiralen Homopolymeren (n-Hexyl,S-2-methylbutyleinheiten) mit steigender Länge der ungestörten Kettenabschnitte eine Erhöhung von $\Delta\epsilon$ beobachtet. Nimmt man den eigenen experimentellen Befund dazu, daß bei Lichtbelastung der Probe und Zersetzung der negative Anteil des CD-Signals viel stärker zurückgeht als der positive (Abb. 8-27), so können die CD-Spektren in Cyclohexan und THF bei $T = 25^{\circ}C$ und $15^{\circ}C$ in der folgenden Weise interpretiert werden.

Das einfache positive CD-Signal ist ein Überschußsignal aus der unvollständigen Kompensation der CD-Signale der beiden Diastereomere (Abb. 8-78a). In Analogie zur Absorptionsbande wird mit steigendem chiralen Anteil eine sukzessive Verschiebung

der CD-Signale der Diastereomere gegeneinander und eine Intensivierung des zu den verlängerten Kettenabschnitten gehörenden CD-Signals erwartet. Ein auftretendes CD-Signal mit positivem und negativem Bereich darf also nicht als Couplet aus einer Wechselwirkung zwischen Chromophoren interpretiert werden, sondern als CD-Signal, in dem sich der Beitrag beider Diastereomere sukzessive trennt (Abb. 8-78b).

3. Die Temperaturabhängigkeit der UV- und CD-Spektren in Lösung

Sowohl der molare dekadische Absorptionskoeffizient als auch die Wellenzahl im Maximum der Absorptionsbande sowie Halbwertsbreite und Integral der Absorptionsbande sind unbeeinflusst durch die Temperatur (Abb. 8-48, Tab. 8-15, Tab. 8-24). Für PS_{92:8} erweist sich das einfach positive CD-Signal als unabhängig von der Temperatur. Für PS_{80:20} findet man bei T = 25°C und 15°C ein positives CD-Signal mit schwächerem negativen Anteil, bei T = 5°C und T = -5°C ein deutlich verändertes CD-Signal mit ausgeprägtem negativen Anteil. Das Integralverhältnis von positivem zu negativem CD-Signal ändert beim Übergang von höherer zu tieferer Temperatur seinen Wert von größer eins nach kleiner eins. Das negative CD-Signal verschiebt sich mit fallender Temperatur zu größeren Wellenzahlen, das positive CD-Signal behält seine Lage bei (Abb. 8-49, Tab. 8-16 bis 8-23, Tab. 8-25 bis 8-30).

Aus den UV-spektroskopischen Untersuchungen kann im bisher diskutierten Sinn geschlossen werden, daß im betrachteten Temperaturintervall keine Veränderung der mittleren Kettenkonformation oder Segmentlänge stattfindet. Aus den CD-spektroskopischen Untersuchungen folgt, daß bei tiefer Temperatur und genügend hohem Anteil an chiralem Comonomer erneut eine Veränderung in der chiralen Struktur eintritt.

Zur Aufklärung der Ursache dieser Veränderung wird die Information aus weiteren Experimenten benötigt. Zum einen muß das CD-Signal konzentrationsabhängig untersucht werden, zum anderen die Entwicklung des CD-Signals bei Zersetzung.

4. Die Zersetzung der Probe

Bei der Zersetzung einer Probe der Konzentration 10^{-2} mol/l bei einer Temperatur von -5°C durch wiederholtes Messen von CD-Spektren wurde gefunden, daß der positive und negative Ast des CD-Signals bei konstant bleibendem Integralverhältnis gleichmäßig kleiner werden. Das Signal behält seine Couplet-Struktur bei (Abb. 8-44 bis 8-45, Tab. 8-50, Abb. 8-53).

Dieser experimentelle Befund spricht eindeutig dafür, daß es sich bei dem CD-Signal bei tiefer Temperatur um ein Exziton-Couplet aus der inter- oder intramolekularen Wechselwirkung von Chromophoren handelt. Offensichtlich scheint der Abbau der Verbindung schneller zu sein als die Zerstörung der Aggregate. Experimente von Fujiki an Homopolymeren haben gezeigt, daß wenn die beiden CD-Anteile entgegengesetzten Vorzeichens den beiden Diastereomeren zuzuordnen sind, und damit kein Couplet sind, bei Zersetzung zuerst das Signal des Diastereomeren verschwindet, das nicht mit dem eingebauten chiralen Zentrum korreliert.

5. Die Konzentrationsabhängigkeit der UV- und CD-Spektren in Lösung

Sowohl der molare dekadische Absorptionskoeffizient als auch die Wellenzahl im Maximum der Absorptionsbande sowie Halbwertsbreite und Integral der Absorptionsbande sind bei $T = -5^{\circ}\text{C}$ unbeeinflusst durch die Konzentration im Bereich $2 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-2} mol/l (Abb. 8-50, Tab. 8-31, Tab. 8-39). Lediglich bei der niedrigsten Konzentration ($2 \cdot 10^{-6}$ mol/l) beobachtet man einen Anstieg von ϵ_{max} um 10% bei Verringerung der Halbwertsbreite um 10%. Die Abnahme des coupletartigen CD-Signals erfolgt bei Betrachtung der Einzelmeßserien sprunghaft bei nicht immer gleicher Konzentration (um 10^{-5} mol/l). Die coupletartige Struktur des CD-Signals bleibt dabei erhalten, doch verändert sich das Integralverhältnis von positivem zu negativem CD-Signal von 0.8 auf 1.5 (Abb. 8-51, Tab. 8-32 bis 8-38, Tab. 8-40 bis 8-44). Für die drei Konzentrationen 10^{-2} , 10^{-4} und $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l wurde gezeigt, daß die Größe des CD-Signals bei $T = -5^{\circ}\text{C}$ unabhängig von der Temperierzeit ist. Bei einer Temperatur von 5°C steigt das CD-Signal beim Übergang von 1h auf zwei Tage Temperierung jedoch um den Faktor 10 an.

Aus den UV-spektroskopischen Untersuchungen kann im bisher diskutierten Sinn geschlossen werden, daß im betrachteten Konzentrationsintervall keine Veränderung der mittleren Kettenkonformation oder Segmentlänge stattfindet. Bei der Interpretation des Befundes, daß der molare dekadische Absorptionskoeffizient bei der kleinsten Konzentration am größten ist, ist Vorsicht geboten, da die Extinktion dieser Probe unter 0.1 lag.

Der Zusammenbruch des CD-Signals bei Verdünnung kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, daß bei tiefer Temperatur und hoher Konzentration eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren vorliegt, die nach Verdünnung nicht mehr möglich ist. Daß dieser Zusammenbruch nicht immer bei der gleichen

Konzentration erfolgt, kann verstanden werden, da dieses System nicht in einem Gleichgewichtszustand ist. Ob es sich bei der Wechselwirkung eher um eine intra- oder eine intermolekulare Wechselwirkung handelt, kann auch nicht durch den sprunghaften Zusammenbruch des CD-Signals bei starker Verdünnung bewiesen werden.

In diesem Zusammenhang wird von Fujiki an einem chiralen Homopolymer mit Ethergruppen nicht temperatur- sondern lösungsmittelabhängig eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen zwei durch einen Kink voneinander getrennten Helixsegmente diskutiert. Das Vorliegen dieser Kinks konnte von ihm mittels AFM gezeigt werden. Gegen eine intramolekulare Wechselwirkung spricht der im Vergleich zu einer intermolekularen Wechselwirkung größere Abstand zwischen den Gruppen. Gegen eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Segmenten verschiedener Polymerketten spricht zunächst, daß man eine Gleichverteilung aller möglichen Orientierungen der Übergangsmomente zueinander und damit unter Umständen kein Couplet erwarten würde. Diese Gleichverteilung aller Orientierungen kann jedoch dadurch verhindert werden, daß sich die helikalen Abschnitte verschiedener Ketten nur unter bestimmten Winkeln ineinander schieben können.

Die sichere Aussage unter Einbeziehung der konzentrationsabhängigen Experimente und des Zersetzungsexperimentes ist, daß das von uns bei tiefer Temperatur gemessene CD-Signal als Exziton-Couplet interpretiert werden kann, wobei die Wechselwirkung durch eine dichtere Packung der Polymerketten und damit verringerter Beweglichkeit bei tieferer Temperatur, d.h. eine Ausbildung von Mikroaggregaten, verständlich wird (Abb. 8-78c).

6. Die CD-Spektroskopie in Filmen

Für fünf spin-casting Filme von PS_{80:20} der Dicke 90, 91, 139, 185 und 255 nm wurde gefunden, daß sich das Couplet des CD-Signals ΔE sich grob linear mit der Schichtdicke verändert. Grob bedeutet, daß nicht alle Punkte innerhalb des Schichtdickenfehlers wirklich auf der Ausgleichsgeraden liegen (Abb. 8-64). Die Abweichung vom Mittelwert beträgt bis zu 40% und ist damit im Gegensatz zu den Polyvinyl-Copolymeren (bis zu Faktor 5) klein.

Neben der Existenz des Circular dichroismus in den Filmen konnte damit gezeigt werden, daß sich bei gleichem Anteil an chiraalem Comonomer die chirale Struktur der verschiedenen Filme zumindest größtenteils entspricht und keine schichtdickenabhängige Veränderung in dem Ausmaß wie bei den Polyvinyl-Copolymeren diskutiert werden muß.

7. Der Dissymmetriefaktor in Filmen

Bei der Untersuchung von fünf spin-casting Filmen der Polymere mit 2,5, 5, 10, 15 und 20% Anteil an chiralem Comonomer unbekannter Dicke konnte gezeigt werden, daß sich das Absorptionsmaximum mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer zu kleineren Wellenzahlen verschiebt (Tab. 8-53). Das CD-Signal, das bei Raumtemperatur Couplet-Struktur aufweist, wird intensiviert (Tab. 8-54). Eine Ermittlung von $\Delta\varepsilon$ ist nicht möglich, da die Schichtdicke der Filme nicht bestimmt wurde. Die Bestimmung der Schichtdicke wurde unterlassen, da diese Serie ausschließlich zum Studium des Dissymmetriefaktors und dem Zersetzungsverhalten bestimmt war. Die Zersetzung führt zunächst analog zu THF zum gleichmäßigen Rückgang beider Signaläste, zurück bleibt am Ende jedoch kein Couplet sondern ein einfaches positives CD-Signal mit Lage im Nulldurchgang des Couplets (Abb. 8-70). Der Dissymmetriefaktor g , berechnet pro chirales Zentrum, nimmt mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer ab 5% sprunghaft ab. Er ist im Vergleich zu den Messungen in Lösung bei 15°C mit 10^{-3} bis 10^{-2} um den Faktor 50-100 größer und liegt in der Größenordnung des Dissymmetriefaktors den man in Lösung bei 5°C und -5°C findet (Tab. 8-60, Abb. 8-75).

Aus der UV-Spektroskopie kann man analog zu den Lösungsmittelmessungen den Schluß ziehen, daß eine Erhöhung des Anteils an chiralem Comonomer auch in den Filmen eine Segmentverlängerung bewirkt. Das Zersetzungsexperiment belegt, daß das CD-Signal in den Filmen aus einer Wechselwirkung von Chromophoren resultiert. Da es sich bei dem CD-Signal um ein Couplet handelt, kann ausgeschlossen werden, daß Quadrupolbeiträge aus der Anisotropie des CD eine Rolle spielen. Im Film ist bei Raumtemperatur eine Struktur "eingefroren", die am ehesten der im Lösungsmittel bei tiefer Temperatur entspricht (Abb. 8-78c). Eine Bevorzugung von Orientierungen verschiedener Gruppen zueinander ist durch die Strömung beim Casting-Prozeß vorstellbar. Im Gegensatz zur Lösung werden im Film die "Assoziate" eher zerstört. Da sich der Dissymmetriefaktor bei tiefer Temperatur in Lösung und im Film in der gleichen Größenordnung bewegen (Tab. 8-60 und 8-61) und zusätzlich ein aus der Dichte des Materials abgeschätzter Wert für ε für den Film keine Veränderung gegenüber der Lösung zeigt, gibt es keinen Grund, im Film eine gegenüber der Lösung veränderte Suprastruktur zu diskutieren. Die Abnahme von g bezogen auf ein chirales Zentrum läßt den Schluß zu, daß der durch das einzelne chirale Zentrum erzielte Effekt der Segmentverlängerung mit steigendem chiralen Anteil kleiner wird. Dies ist Beleg

dafür, daß mit steigender Zahl chiraler Zentren diese nicht unabhängig voneinander wirken. Die sprunghaft eintretende Veränderung in der Eigenschaft des Systems ist auch aus DSC-Messungen bekannt, die ebenfalls ab einem Anteil von über 5% chiraalem Comonomer Veränderungen bei den Phasenumwandlungen zeigen. Unterstützung dieses Befundes findet man bei den Lösungsmittelmessungen nur sehr schwer. Ein ähnlicher Verlauf des Dissymmetriefaktors ergibt sich in THF für eine Konzentration von 10^{-4} mol/l (Abb. 8-75).

10. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden chirale Strukturen dünner anisotroper Filme mit Hilfe der Circular dichroismus (CD)-, der UV-Spektroskopie und mit einer Methode untersucht, mit der direkt der Polarisationszustand des eine Probe verlassenden Lichtstrahls bestimmt wird. Die vorhandene optische Anisotropie geordneter molekularer Systeme kann Anlaß zu einer linearen, circularen und elliptischen Doppelbrechung und dem entsprechenden Dichroismus sein. Eine gefundene Änderung eines Circular dichroismus kann sowohl die Folge der Anisotropie der Chiralitätsmessung als auch die Folge einer suprastrukturellen Chiralität im Film sein. Letzteres wurde von den Arbeitsgruppen, die die Materialien synthetisierten und die Filme präparierten, vermutet. Die untersuchten Materialien sind ein chirales Polyvinyl-Copolymer, chirale Polysilan-Copolymere, ein Hexahelicenbischinon und eine flüssigkristalline Phase aus einer achiralen "bananenförmigen" Verbindung (metasubstituiertes Phenylderivat). Bei den chiralen Polysilan-Copolymeren waren zusätzlich umfassende CD-Untersuchungen an Lösungen erforderlich.

Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Wulff bei Polyvinyl-Copolymeren mit einem kommerziellen CD-Gerät gefundene Intensivierung des CD-Signals beim Übergang von isotroper Lösung in einen möglicherweise anisotropen chiralen Festkörper warf die Frage auf, ob es sich um ein artifizielles Meßsignal oder um einen Prozeß der Übertragung der molekularen Chiralität der chiralen Monomere (der Diade) auf das Polymermolekül unter Einbeziehung des racemisch achiralen Mesogen-Comonomers handelt, d.h. ob es zur Ausbildung einer Phase mit suprastruktureller Chiralität kommt. Eine solche suprastrukturelle Ordnung im System könnte sich außer durch eine Intensivierung des CD-Signals auch durch eine Veränderung der Bandenform des CD-Signals gegenüber der isotropen Lösung, bedingt durch eine Exziton-Wechselwirkung zwischen benachbarten Chromophoren, d.h. sowohl zwischen Diade und Diade als auch zwischen Diade und Mesogen, bemerkbar machen.

Für die von uns untersuchten spin-casting Filmen des chiralen Polyvinyl-Copolymers PV1 einer Dicke zwischen 90 und 230 nm wurde gezeigt, daß sie sowohl homogen in der Ebene des Films als auch senkrecht zur Filmebene sind, und daß sie eine gleiche optische Dichte besitzen. Ein Circular dichroismus der Proben konnte trotz einer präparationsbedingten linearen Anisotropie durch die Bestimmung des Polarisationszustandes des die Probe verlassenden Lichtes nachgewiesen werden. Die Größe des Dissymmetriefaktors der Filme im

Vergleich zur Lösungsmittelmessung deutet darauf hin, daß es sich um den Effekt einer chiralen Struktur im Film handelt. Neben der Tatsache, daß eine chirale Struktur vorliegt, konnte über den CD gezeigt werden, daß sich die Struktur bei Änderung der Schichtdicke verändert. Grundsätzlich ist zu bedenken, daß das Polymer sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet. Die gefundene Abhängigkeit der chiralen Struktur vom Präparationsgang bei gleicher Schichtdicke kann mit einem unterschiedlichen Anteil an chiraler Struktureinheit erklärt werden, ist aber in diesem Sinne nicht beweisbar. Da der Nulldurchgang des CD-Signals der Filme gegenüber dem Absorptionsmaximum des Copolymers um 2000 cm^{-1} in Richtung des Absorptionsmaximums des Mesogen-Comonomers verschoben ist, muß angenommen werden, daß es wirklich, wie postuliert, zu einer Übertragung der Chiralität der chiralen Struktureinheit auf das Mesogen und der Ausbildung einer helikalen Struktur, an der das Mesogen beteiligt ist, kommt.

Achirale Polysilane bilden zu ihrer Stabilisierung helikale Strukturen aus, wobei die beiden enantiomeren helikalen Strukturen in gleicher Häufigkeit vorkommen. Da jedem Enantiomer ein CD-Spektrum unterschiedlichen Vorzeichens zuzuordnen ist, führt dies z.B. im Fall von Polydipentylsilan zu einer vollständigen Kompensation dieser beiden CD-Signale. Durch eine chirale Substitution läßt sich ein Enantiomerenüberschuß an einer der helikalen Strukturen erzeugen. In der Arbeitsgruppe von Prof. Möller an chiralen Polydialkylsilan-Copolymeren durchgeführte CD-spektroskopische Untersuchungen in Lösung führten bezüglich der Intensität des CD-Signals und der Bandenform zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. Eine Interpretation der CD-Messungen an spin-casting Filmen wurde versucht, konnte jedoch nicht durch entsprechende Experimente gestützt werden. Unser Ziel war es, zunächst verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, um diese dann zur Entwicklung eines Modells zu nutzen, mit dessen Hilfe die gemessenen UV- und CD-Spektren, zumindest qualitativ, erklärt werden können.

Um die Zersetzung der chiralen Copolymere $PS_{m:n}$ zu vermeiden, wurden die CD-Messungen mit einer gegenüber Standardmessungen um einen Faktor 8 erhöhten Registriergeschwindigkeit bei verminderter Scanzahl durchgeführt.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums in Lösung mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer zu kleineren Wellenzahlen bei gleichzeitiger Erhöhung von ϵ_{\max} zeigt, daß durch den Einbau chiraler Zentren mit der absoluten Konfiguration S, bezogen auf die monomere Einheit, eine Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses, d.h. C_{SP}/C_{SM} , zwischen S,P und

S,M bei gleicher Segmentlängenverteilung und/oder eine Veränderung der Segmentlängenverteilung verursacht wird, d.h. die Segmente des einen Diastereomers werden auf Kosten der Segmente des anderen Diastereomers verlängert. Vorher ungeordnete Kettenabschnitte können zusätzlich geordnet werden.

Grundsätzlich lassen sich bei den chiralen Polysilan-Copolymeren in Lösung zwei Kategorien von CD-Spektren beobachten, solche, in denen es neben dem positiven CD im Spektrum keinen oder nur einen sehr schwach ausgeprägten negativen Bereich gibt und solche, in denen es neben dem positiven CD im Spektrum einen sehr stark ausgeprägten negativen Bereich gibt.

Das einfache positive CD-Signal in Lösung bei Temperaturen von 25°C und 15°C bei niedrigem Anteil an chiralem Comonomer ist ein Überschußsignal aus der unvollständigen Kompensation der CD-Signale der beiden Diastereomere. In Analogie zur Absorptionsbande wird mit steigendem Anteil an chiralem Comonomer eine sukzessive Verschiebung der CD-Signale der Diastereomere gegeneinander und eine Intensivierung des zu den verlängerten Kettenabschnitten gehörenden CD-Signals beobachtet. Ein auftretendes CD-Signal mit positivem und negativem Bereich darf also nicht als Couplet aus einer Wechselwirkung zwischen Übergangsmomenten interpretiert werden, sondern als CD-Signal, in dem sich der Beitrag beider Diastereomere sukzessive trennt.

Das CD-Signal mit stark ausgeprägtem negativen Bereich in Lösung bei tiefer Temperatur (5°C, -5°C) und hohem Anteil an chiralem Comonomer muß dagegen als Exziton-Couplet interpretiert werden, wobei die Wechselwirkung durch eine dichtere Packung der Polymerketten und damit verringerter Beweglichkeit bei tieferer Temperatur erklärt werden kann. Es kommt zur Ausbildung von sogenannten Mikroaggregaten. Die gleichmäßige Abnahme des positiven und negativen Astes des CD-Signals bei Zersetzung und der Zusammenbruch des CD-Signals bei Verdünnung beweisen, daß es sich um ein CD-Signal aus der Wechselwirkung von helikalen Segmenten handelt. Die gegenüber 25°C und 15°C unveränderten UV-Spektren zeigen, daß die mittlere Kettenkonformation oder Segmentlänge erhalten bleibt.

Die untersuchten spin-casting Filme verschiedener Dicke mit 20% Anteil an chiralem Comonomer sind homogen und besitzen die gleiche optische Dichte. Eine Erhöhung des Anteils an chiralem Comonomer von 2.5% auf 20% bewirkt auch im Film eine Segmentverlängerung, wie durch die zu den Lösungsmittelmessungen analoge Veränderung der UV-Spektren gezeigt werden konnte. Im Film resultiert das CD-Signal, das aus einem

gleich intensiven positiven und negativen Anteil besteht, ebenso wie bei tiefer Temperatur in Lösung aus einer Wechselwirkung zwischen den Chromophoren, die im Gegensatz zur Lösung jedoch bereits bei Raumtemperatur vorliegt. Beweis dafür ist in Analogie zu den Lösungsmittelmessungen die Zersetzung eines Filmes mit einem Anteil von 20% chiraalem Comonomer. Eine Bevorzugung von Orientierungen verschiedener Gruppen zueinander ist durch die Strömung beim Casting-Prozeß vorstellbar. Da es sich bei dem CD-Signal um ein Couplet handelt, kann ausgeschlossen werden, daß Quadrupolbeiträge aus der Anisotropie des CD eine Rolle spielen. Da der Dissymmetriefaktor im Film in der gleichen Größenordnung ist wie in Lösung bei tiefer Temperatur, gibt es keinen Hinweis darauf, daß im Film eine von der Lösung abweichende Suprastruktur zu diskutieren ist.

Die Abnahme des Dissymmetriefaktors, berechnet pro chirales Zentrum, mit steigendem Anteil an chiraalem Comonomer, zeigt, daß mit steigender Zahl chiraler Zentren diese nicht unabhängig voneinander wirken, und der durch das einzelne chirale Zentrum erzielte Effekt der Segmentverlängerung kleiner wird.

Die achiralen planaren Analoga des Hexahelicenbischinons H, sogenannte diskotische Moleküle, bilden in Lösung columnare Aggregate sowie Langmuir-Blodgett (LB) Filme, in denen die Columnen so angeordnet sind, daß die scheibenförmigen Moleküle mit ihrer "Kante" auf der Trägeroberfläche stehen. Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Katz aufgeworfene Frage war, ob das Hexahelicenbischinon H ein analoges Verhalten zeigen würde, und ob die mögliche Ausbildung solcher Columnen oder Suprastrukturen aus diesen Columnen in LB-Filmen CD-spektroskopisch bewiesen werden kann. Geht man von einer Parallelordnung der Columnen in Domänen aus, so muß ein solcher Film, bei nicht vollkommen isotroper Verteilung der Domänen, anisotrop und linear dichroitisch sein. Dies kann zu einer fehlerhaften Messung des CD mit einem kommerziellen Dichrographen führen. Ziel unserer Arbeit war es, eine mögliche Anisotropie nachzuweisen, und mit der Bestimmung des CD aus dem Polarisationszustand des die Probe verlassenden Lichtes, die Zuverlässigkeit des Dichrographen zu überprüfen.

Mit Hilfe der polarisierten UV-Spektroskopie konnte an einem LB-Film des Hexahelicenbischinons H der Dicke 10 Schichten ein präparationsbedingter schwacher Lineardichroismus nachgewiesen werden [65]. Der bei den Wellenzahlen von 40000 cm^{-1} und 32680 cm^{-1} gefundene positive Anisotropiegrad konnte durch die Messung der optischen Drehung bestätigt werden. Für beide Übergänge ergibt sich ein nahezu identischer Winkel

zwischen Polarisationsrichtung und Längsachse des Probenträgers. Ausgehend von der Polarisation der Übergänge im unsubstituierten Hexahelicen und der Tatsache, daß nicht jedes Einzelmolekül genau eine Windung in der Helix erzeugt, sieht man, daß in columnaren Aggregaten eine gleiche Polarisation beider Banden möglich ist. Der niedrige Anisotropiegrad von etwa 0.03 erklärt sich durch die sehr schwache Vorzugsorientierung, die durch das horizontale Abheben des Probenträgers von der Wasseroberfläche erzeugt werden kann. Der mit dem Dichrographen gemessene CD konnte durch die Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes innerhalb des experimentellen Fehlers bestätigt werden, so daß der gemessene CD als gesichertes Ergebnis angesehen werden kann. Zusammen mit dem Dissymmetriefaktor, der mit $7-8 \cdot 10^{-3}$ in der Größenordnung für ein inhärent dissymmetrisches System liegt, und der coupletartigen Form des CD-Signals bestätigen unsere Messungen die Auffassung, daß die Filme aus Domänen von Columnen aufgebaut sind, wobei innerhalb der Domänen eine Wechselwirkung zwischen den Columnen diskutiert werden muß.

An einer Probe der flüssigkristallinen Phase aus der achiralen "Bananenverbindung" B wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Heppke bei der Untersuchung der optischen Drehung Bereiche gefunden, die sich nur im Vorzeichen des Drehwerts unterscheiden. Als Ursache wurden enantiomere Phasenstrukturen in diesen Bereichen diskutiert, wobei das Zustandekommen einer solchen chiralen Struktur dadurch erklärt wurde, daß die an sich achiralen Moleküle durch ihre Formanisotropie in der Lage sind, makroskopisch chirale Domänen auszubilden. Aufgrund der Anisotropie einer solchen Probe ist der Nachweis der Existenz der chiralen Strukturen problematisch, da die Messung der optischen Drehung bzw. des Circular dichroismus unter Umständen keine Chiralitätsbeobachtung mehr darstellt.

In dieser Arbeit konnte bestätigt werden, daß es paarweise Domänen mit unterschiedlichem Vorzeichen des Drehwertes gibt. Zusätzlich findet man im Bereich der Streulichtbande eine Elliptizität und damit einen Circular dichroismus. Durch Drehung der Probe um eine Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung konnte gezeigt werden, daß die erhaltenen Meßinformationen der Drehung und der Elliptizität nicht durch die Anisotropie der Probe bestimmt werden, sondern Informationen über eine Chiralität in der Probe sind. Der aus der Elliptizitätsmessung abgeschätzte Wert für $\Delta E/d$, der im Vergleich zu Lösungsmittelmessungen an einer analogen chiralen Verbindung um den Faktor 2000 größer ist, spricht dafür, daß es sich im Film nicht mehr um einen molekularen Effekt handeln kann, sondern den Effekt einer chiralen Struktur in der Probe. Die Vermutung, daß die Probe

Domänen mit enantiomeren chiralen Strukturen besitzt, konnte also bestätigt werden. Aussagen über die Phasenstruktur als solches sind mit den hier erzielten Ergebnissen aber nicht möglich.

11. Literaturverzeichnis

- [1] W. Thomson, *The Robert Boyle Lecture*, Oxford University Junior Scientific Club, May 16, 1893, in *Baltimore Lectures* (C. J. Clay & Sons, London, 1904).
- [2] R. S. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Experientia* **12** (1956) 81.
- [3] H.-G. Kuball, R. Memmer, O. Türk, in *Ferroelectrics*, (Herausgeber: S. Lagerwall and L. Komitov), in Druck 1999.
- [4] L. D. Barron, in *New Developments in Molecular Chirality*, ed. P. G. Mezey (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).
- [5] L. D. Barron, *Mol. Phys.* **43** (1981) 1395.
- [6] L. D. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **15** (1986) 189.
- [7] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 307.
- [8] J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals*, eds. H. W. Spiess and D. Demus (Wiley VCH, Weinheim, 1998), 115.
- [9] R. S. Cahn, Sir C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413.
- [10] C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3767.
- [11] K. Shirota, M. Yaginuma, T. Sakai, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 2275, Part 1, No. 4A.
- [12] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1307.
- [13] G. Heppke and D. Moro, *Science* **279** (1998) 1872.
- [14] J. M. McBride and R. L. Carter, *Angew. Chem.* **103** (1991) 298.
- [15] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman and N. Singh, *Science* **250** (1990) 975.
- [16] J. P. Wesson, T. C. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17** (1979) 283.
- [17] R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearly, K. S. V. Srinivasan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7352.
- [18] R. E. Trujillo, *J. Organomet. Chem.* **198** (1980) C27.
- [19] R. D. Miller, J. Michl, *J. Chem. Rev.* **89** (1989) 1359.
- [20] T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, S. Tokura, M. Kira, S. Nagano, K. Mochida, *Adv. Mater.* **7(11)** (1995) 917.
- [21] M. Kakui, K. Yokoyama, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* (1991) 867.
- [22] J. Kido, nagai K. Y. Okamoto, T. Skotheim *Chem. Lett.* (1991) 1267.

- [23] R. Menescal, J. Eveland, R. West, L. L. Leites, S. S. Bukalov, T. Yadriseva, M. Blaszo, *Macromolecules* **27** (1994) 5885.
- [24] E K. Karikari, A. J. Greso, B. L. Farmer, R. D. Miller, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **26** (1993) 3937.
- [25] F. C. Schilling, A. J. Lovinger, J. M. Zeigler, D. D. Davis, F. A. Bovey, *Macromolecules* **22** (1989) 3055.
- [26] H. Frey, M. Möller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **27** (1994) 1814.
- [27] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6017.
- [28] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 11976.
- [29] J. M. Schnur, B. D. Ratna, J. V. Seliger, A. Singh, G. Jyothi, K. R. K. Easwaran, *Science* **264** (1994) 945.
- [30] J. M. Schnur, *Science* **262** (1993) 1669.
- [31] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Fourth Edition, Pergamon Press, Oxford (1970).
- [32] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1977).
- [33] P. S. Theocaris, E. E. Gdoutos, *Matrix Theory of Photoelasticity in: D. L. Mac Adam*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 11, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- [34] A. Schönhofer, H.-G. Kuball, C. Puebla, *Chem. Phys.* **76** (1983) 453.
- [35] H.-G. Kuball, *Festschrift zum 10 jährigen Bestehen der Universität Kaiserslautern* (1981) 55.
- [36] H.-G. Kuball, A. Schönhofer, NATO ASI Series, Ed. B. Samori, E. W. Thulstrup, Series C: Mathematical and Physical Sciences **242** (1988) 391.
- [37] N. Go, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1275.
- [38] N. Go, *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1967) 88.
- [39] R. Bakarat, E. Baumann, *J. Math. Phys.* **10** (1969) 1474.
- [40] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **43** (1979) 67.
- [41] T. C. Troxell, H. A. Scheraga, *Macromolecules* **4** (1971) 519.
- [42] H.-G. Kuball, H. Friesenhahn, A. Schönhofer, NATO ASI Series, Ed. B. Samori, E. W. Thulstrup, Series C: Mathematical and Physical Sciences **242** (1988) 85.
- [43] A. Schönhofer, H.-G. Kuball, *Chem. Phys.* **115** (1987) 159.

- [44] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, a) Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press (1986), b) Numerical Recipes, Example Book (Fortran), Cambridge University Press (1985).
- [45] R. Göb, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1964)
- [46] C. Houssier, H.-G. Kuball, *Biopolymers* **10** (1971) 2421.
- [47] H.-G. Kuball, Festschrift:"25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie 1950-1975", Hrsg.: Verband der Chemischen Industrie (1975).
- [48] H.-G. Kuball, Dissertation, Universität Würzburg (1964).
- [49] J. H. Hartmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1978).
- [50] C. Puebla Ponce, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1981).
- [51] S. Kiesewalter, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).
- [52] G. Wulff, *Angew. Chem.* **101** (1989) 22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 21.
- [53] G. Wulff, H. Schmidt, H. Witt, R. Zentel, *Angew. Chem.* **106** (1994) 240.
- [54] H. Schmidt, Dissertation, Universität Düsseldorf (1993).
- [55] F. D. Saeva, J. Noonan, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **5** (1984) 529.
- [56] C. Killet, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995).
- [57] Workshop "On Banana Liquid Crystals – Chirality by Achiral Molecules", Technische Universität Berlin (1997)
- [58] P. J. Collings, G. Heppke, D. Krueker, C. Loehning, D. Loetzsch, Poster Gordon Research Conference on Liquid Crystals (1997).
- [59] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1231.
- [60] P. J. Collings, G. Heppke, D. Krueker, C. Loehning, D. Loetzsch, Poster Gordon Research Conference on Liquid Crystals (1997).
- [61] O. E. Weigang Jr., J. A. Turner, P. A. Trouard, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1126.
- [62] W. S. Brickell, A. Brown, C. M. Kemp, S. F. Mason, *J. Chem. Soc. A* (1971) 756.
- [63] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 484.
- [64] A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 264.
- [65] C. Nuckolls, T. J. Katz, T. Verbiest, S. V. Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiesewalter, A. J. Lovinger, A. Perssons, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8656.
- [66] C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1337.
- [67] A. Herman, B. Dreczewski, W. Wojnowski, *Chem. Phys.* **98** (1985) 475.
- [68] J. T. Nelson, J. Pietro, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 1365.

- [69] M. R. Frierson, M. R. Imam, V. B. Zalkow, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5248.
- [70] J. R. Damewood Jr., R. West, *Macromolecules* **18** (1985) 159.
- [71] W. J. Welsh, L. de Bolt, J. E. Mark, *Macromolecules* **19** (1986) 2978.
- [72] J. R. Damewood Jr., *Macromolecules* **18** (1985) 1793.
- [73] J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13350.
- [74] H. Teramae, K. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1281.
- [75] H. Teramae, N. Matsumoto, *Solid State Communications* **99** (1996) 917.
- [76] N. Matsumoto, H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4481.
- [77] K. A. Klingensmith, J. W. Downing, R. D. Miller, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7438.
- [78] R. W. Bigelow, *Chem. Phys. Lett.* **126** (1986) 63.
- [79] R. W. Bigelow, *Organometallics* **5** (1986) 1502.
- [80] J. Michl, J. W. Downing, T. Karatsu, A. J. Mc Kinley, G. Poggi, G. M. Wallraff, R. Sooriyakumaran, R. D. Miller, *Pure and Appl. Chem.* **60** (1988) 959.
- [81] E. K. Kari Kari, A. J. Greso, B. L. Farmer, R. D. Miller, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **26** (1993) 3937.
- [82] F. C. Schilling, A. J. Lovinger, J. M. Zeigler, D. D. Davis, F. A. Bovey, *Macromolecules* **22** (1989) 3055.
- [83] R. D. Miller, B. L. Farmer, W. Fleming, R. Sooriyakumaran, J. Rabolt, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2509.
- [84] R. D. Miller, D. Hofer, J. Rabolt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2172.
- [85] R. West, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 327.
- [86] P. M. Cotts, R. D. Miller, P. T. Trefonas III, R. West, G. N. Fickes, *Macromolecules* **20** (1987) 1046.
- [87] P. Shukla, P. M. Cotts, R. D. Miller, T. P. Russell, B. A. Smith, G. M. Wallraff, M. Baier, *Macromolecules* **24** (1991) 5606.
- [88] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6017.
- [89] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 11976.
- [90] M. Fujiki, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3251.
- [91] P. Trefonas, R. West, R. D. Miller, D. J. Hofer, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **21** (1983) 823.
- [92] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7424.

- [93] M. Fujiki, S. Toyoda, C.-H. Yuan, H. Takigawa, *Chirality* **10** (1998) 667.
- [94] K. Ebihara, S. Koshihara, M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L1211.
- [95] M. Fujiki, *Polym. Prepr.* **37** (1996) 454.
- [96] H. Frey, Dissertation, Universität Twente (1993).
- [97] H. Frey, M. Möller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **27** (1994) 1814.
- [98] H. Frey, M. Möller, A. Turetskii, B. Lotz, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28** (1995) 5498.

Publikationen

Publikationen in Zeitschriften und Büchern

1. Chiroptical Spectroscopy - General Theory, H.-G. Kuball, T. Höfer, S. Kiese-walter, **1999**, in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, ed. by J. Lindon, G. Tranter and J. Holmes, London: Academic Press, im Druck.
2. Circular Dichroism and UV-Visible Absorption Spectra of the Langmuir-Blodgett Films of an Aggregating Helicene, C. Nuckolls, T. J. Katz, T. Verbiest, S. V. Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiese-walter, A. J. Lovinger, A. Perssons, J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120, 8656.

Poster präsentiert auf Tagungen und Tagungsbandbeiträge

1. The Basic Principles of Circular Dichroism and Polarized Spectroscopy, H.-G. Kuball, T. Höfer, S. Kiese-walter, Tagungsband: 10th International Symposium on Chiral Discrimination (Workshop), Wien, 30. Aug. - 5. Sept. **1998**.
2. CD spectroscopy of oriented molecules: ACD spectroscopy - Additional information for sector or helicity rules - T. Höfer, J. Brechtel, M. Klasen, S. Kiese-walter, and H.-G. Kuball, Poster at the Polish-German Workshop on Stereoselective Transformations of Carbohydrates and other Natural Products & Selected Problems of NMR and CD Spectroscopy, Stare Jablonki, Poland, 30 May - 3 June **1998**.
3. Studies of Linear and Circular Dichroism of Solutions and Spin Cast Films of Poly([(S)-(+)-2-methylbutyl]-dipentyl)silylene Copolymers, H.-G. Kuball, S. Kiese-walter, M. Möller, L. Schwegler, Poster at the 6 th International Conference on Circular Dichroism Pisa, Italy, 21-24 September **1997**.
4. Circular- und Lineardichroismus von dünnen Polymerfilmen auf einer Quarzoberfläche, H.-G. Kuball, S. Kiese-walter, C. Killet, G. Wulff, R. Zentel, Poster Bunsentagung Bremen, 25.-27. Mai **1995**.

Dank

Mein besonderer Dank gilt

Frau T. Höfer für ihren großen Einsatz in der Endphase dieser Arbeit, für ihre fachliche Unterstützung zu jedem Zeitpunkt, für eine Belebung der unvermeidlichen tristen Arbeitstage und für eine Freundschaft, wie man sie selten findet,

Herrn M. Reich für die mit wachsamem und kritischem Auge durchgeführten UV- und CD-Messungen und für die vielen oftmals kleinen technischen Hilfen, die in ihrer Summe für mich von unschätzbarem Wert waren,

Herrn Dr. H. Schulze für seine meist begeisterte Unterstützung bei allen Fragen und Problemen aus der Welt der Bits und Bytes,

Frau Dr. L. Schwegler für ihre Synthesearbeit, die Präparation der Proben, die Grundlage für mehr als die Hälfte dieser Arbeit waren, und für die freundschaftliche Atmosphäre in unserer Zusammenarbeit,

Herrn Prof. Dr. M. Möller für die Initialisierung der Arbeit mit den Polysilanen und für seine Diskussionsbereitschaft,

sowie meiner Frau, die neben der privaten Unterstützung trotz unserer wissenschaftlichen Distanz immer ein offenes Ohr für fachliche Belange hatte.

Meinen Forschungspraktikanten danke ich für ihre fleißige Mitarbeit, unseren "guten Geistern" Frau I. Krull, Frau G. Hieb und Herrn H.-P. Mayer für viele kleine Dinge des Alltags.

Allen anderen aktuellen und in jüngerer Vergangenheit zu "Ehemaligen" gewordenen Mitarbeitern danke ich dafür, daß sie mich als Kollegen betrachtet haben und nicht als Konkurrenten.

Lebenslauf

Zur Person

Name: Stefan Kiesevalter
Geburtsdatum: 24.04.1970
Geburtsort: Pirmasens
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

Sept. 1976 - Juni 1980 Grundschule in Pirmasens
Sept. 1980 - Mai 1989 Hugo-Ball-Gymnasium in Pirmasens
Mai 1989 Abitur

Hochschulstudium

Sept. 1989 - Sept. 1994 Studium an der Universität Kaiserslautern im Studiengang
Diplom-Chemie
Okt. 1991 Diplom-Vorprüfung
Feb. 1992 Förderpreis für den Fachbereich Chemie der Universität
Kaiserslautern (gestiftet von Procter & Gamble)
Jan. 1994 Diplomprüfung
Sep. 1994 Abschluß der Diplomarbeit
seit Sep. 1994 Promotion im Fachbereich Chemie der Universität
Kaiserslautern
Feb. 1995 2. Preis der Prof. Dr. Drs. h.c. Adolf Steinhofer-Stiftung (BASF)
für die besten Diplome 1994
Okt. 1995 - Sep. 1997 Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz (GFG) des
Landes Rheinland-Pfalz
Okt. 1994 - Sep. 1997 wissenschaftliche Hilfskraft
seit Okt. 1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter