

Von Christoph Bräuchle* und Donald M. Burland

Holographie wird im allgemeinen als eine photographische Methode angesehen, mit der ein dreidimensionales Bild von einem Objekt erhalten werden kann. Dies ist sicherlich der spektakulärste Aspekt. Holographie kann jedoch auch als eine besonders leistungsfähige Methode zur Untersuchung einer Vielfalt von photochemischen und photophysikalischen Prozessen angewendet werden. Dabei stützen sich die experimentellen Techniken auf die Tatsache, daß das Hologramm, charakterisiert durch kleine räumliche Modulationen der optischen Eigenschaften (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient) des Probenmaterials, einen einfallenden Lichtstrahl abzulenken vermag. Indem man die Zu- oder Abnahme der Intensität des abgelenkten Strahls beobachtet, lassen sich die Photoprozesse verfolgen, die die Änderungen der optischen Eigenschaften in der Probe hervorrufen. Wird zur Erzeugung des Hologramms ein kontinuierlicher Laser benutzt, so kann man photochemische Prozesse in Festkörpern untersuchen. Wird ein gepulster Laser verwendet, so können zeitabhängige Prozesse wie Energietransfer, Diffusion, Rotationsrelaxation, Ladungstransport etc. erfaßt werden. Gegenüber konventionellen spektroskopischen Methoden weisen die holographischen Techniken mehrere Vorteile auf, z. B. sind sie sehr empfindliche Nullmethoden und ermöglichen die freie Wahl von Wellenlänge sowie Intensität des Detektionsstrahls. – Aus den Ergebnissen der Anwendung der Holographie als photochemische und photophysikalische Untersuchungsmethode läßt sich durch Umkehrung der Fragestellung ein Zugang zu neuen Materialien für holographische Aufzeichnungen erschließen. Auf diese Weise ist es gelungen, die Zweiphotonen-Vierniveau-Systeme zu entwickeln, die als erste praktische Systeme für die Aufzeichnung von Hologrammen im IR-Bereich geeignet sind; in diesem Spektralbereich arbeiten die billigen und breit verwendbaren Diodenlaser. Die Zweiphotonen-Vierniveau-Materialien sind selbstentwickelnd, der Aufzeichnungsprozeß ist räumlich und zeitlich steuerbar (Gate-Prozeß), und das Lesen des Hologramms mit einem IR-Laserstrahl führt nicht zur Löschung der Information.

1. Einleitung

Die Holographie wurde 1948 von *Gabor* erfunden^[1]. Obwohl sie ursprünglich nicht zur Herstellung eines dreidimensionalen Bildes^[2] vorgesehen war, brachte die anfängliche Entwicklung dies als eindruckvollstes Ergebnis hervor. Inzwischen hat die Holographie^[3–5] viele andere bedeutsame Anwendungen erfahren. Nicht zuletzt deshalb wurde *Gabor* 1971 für seine grundlegenden Arbeiten mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet. Heute wird die Holographie beispielsweise in der Interferometrie^[6,7] angewendet, um extrem kleine Deformationen eines Objekts unter mechanischer Belastung zu messen – ein wichtiger Beitrag zur zerstörungsfreien Materialprüfung. Medizin und Biomedizin sind ein weiteres, wachsendes Feld für die Anwendung holographischer Methoden^[8]. Um Hologramme als optische Speicher nutzen zu können^[9,10], wurden sie in zwei- oder dreidimensionaler Anordnung hergestellt. Hologramme sind auch in der optischen Datenverarbeitung mit kohärentem Licht brauchbar^[11,12]. In Zukunft könnten Hologramme für alle Arten von optischen Elementen zur Lichtfokussierung und -ablenkung verwendet werden^[13,14].

Der Einsatz solcher Elemente als passive Bausteine in dem aussichtsreichen Gebiet der integrierten Optik^[15] und der Kommunikationstechnologie^[16] wird bereits erwogen.

In allen diesen Fällen handelt es sich um dasselbe Grundprinzip^[3–5]: Eine Objektwelle, die in der Modulation ihrer Intensität und Phase alle Information über das Objekt enthält, wird mit einer Referenzwelle überlagert (Fig. 1a). Die Referenzwelle ist üblicherweise eine ebene Welle. Sind beide Wellen zueinander räumlich und zeitlich kohärent, d. h. haben sie eine fixierte Phasenbeziehung, dann entsteht ein stationäres Interferenzmuster. Dieses Muster kann in ein photoempfindliches Aufzeichnungsmaterial eingeprägt werden. Das photochemisch gespeicherte Interferenzbild wird als Hologramm bezeichnet. Es besteht aus einer scheinbar unregelmäßigen Ansammlung von hellen und dunklen Bereichen mikroskopisch kleiner Dimension, die die Interferenzstreifen repräsentieren. Aufgrund der unregelmäßigen Anordnung scheint ein solches Hologramm auf den ersten Blick keine Information zu enthalten. Wird es jedoch wieder mit der Referenzwelle beleuchtet (Fig. 1b), so lenken die gespeicherten Interferenzstreifen einen Teil der Referenzwelle derartig ab, daß eine Bildwelle entsteht, die die exakte Rekonstruktion der ursprünglichen Objektwelle ist. Da nicht nur die Intensität (wie bei der Photographie), sondern auch die Phase der Objektwelle richtig wiedergegeben wird, hat diese Methode den Namen Holographie erhalten, hergeleitet vom griechischen Wort *ολος* für „das Ganze“. Durch die Wie-

[*] Dr. habil. C. Bräuchle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-8000 München 2
Dr. D. M. Burland
IBM Research Laboratory
5600 Cottle Road, San José, CA 95193 (USA)

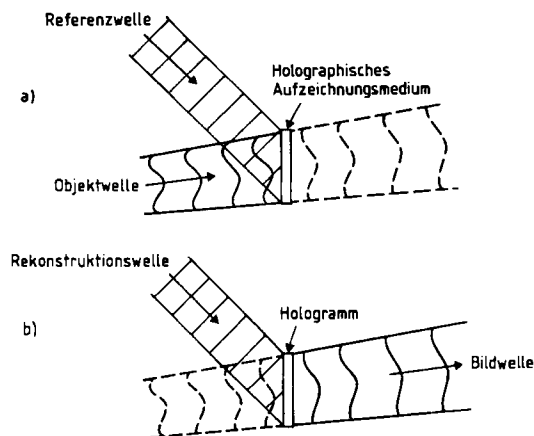


Fig. 1. Schematische Darstellung a) der Aufnahme eines Hologramms und b) der Rekonstruktion der Objektwelle (Bildwelle).

dergabe „des Ganzen“, d.h. der Gesamtinformation, ermöglicht die Holographie unter anderem auch die Erzeugung dreidimensionaler Bilder.

Aus dieser kurzen Erläuterung der Holographie ergibt sich, daß die Kohärenz von Objekt- und Referenzwelle eine wesentliche Voraussetzung ist. Deshalb war die rasche Ausbreitung der Holographie nach ihrer Erfindung^[1] erst möglich, als mit dem Laser^[17] eine Quelle für ausreichend kohärentes Licht zur Verfügung stand. Diese enge Verknüpfung zwischen der Entwicklung der Lasertechnologie und der der Holographie besteht bis heute. So haben z.B. die neuen Halbleiterlaser^[18] die Suche nach neuen Materialien für holographische Aufzeichnungen im infraroten Spektralbereich hervorgerufen.

Im vorliegenden Fortschrittsbericht sollen vor allem zwei Aspekte der Holographie diskutiert werden: Zuerst wird die Anwendung der Holographie als vielversprechende experimentelle Technik zur Untersuchung photochemischer und photophysikalischer Prozesse erörtert. Da die Aufzeichnung eines Hologramms auf photochemischen und photophysikalischen Prozessen basiert, ist es möglich, im Rückschluß die Holographie für die Beobachtung gerade dieser Prozesse zu benutzen. Es wird gezeigt, daß die Holographie in der Tat eine äußerst empfindliche Technik der Photochemie und Photophysik sein kann. – Der zweite Aspekt ist die Suche nach neuen Materialien für holographische Aufzeichnungen. Es wird dargelegt, wie holographische Befunde aus der Photochemie geradezu zu solchen Materialien führen können. Es werden vor allem solche Materialien besprochen, denen ein Zweiphotonen-Vierniveau(2P4N)-Reaktionsschema zugrundeliegt. Ein Vergleich mit den konventionellen photochemischen Einphotonen-Zweiniveau(1P2N)-Aufzeichnungssystemen erweist, daß die 2P4N-Systeme viele bedeutsame Vorteile bringen. Auch die mögliche Verwendung dieser Materialien in modernen Anwendungsbereichen der Holographie wird erörtert.

2. Anwendung der Holographie zur Untersuchung photochemischer und photophysikalischer Prozesse

2.1. Das Prinzip

Zum Studium von Photoprozessen mit holographischen Methoden geht man am besten vom einfachsten aller Ho-

logramme, vom Hologramm zweier ebener Wellen^[3-5] aus. Dadurch werden unnötige Komplikationen vermieden. Die Entstehung eines Hologramms zweier ebener Wellen ist in Fig. 2 dargestellt. Zwei kohärente Wellen (Objekt- und Referenzwelle) mit gleicher Wellenlänge und den Intensitäten I_O und I_R überlagern sich auf der holographischen Probe. Als ebene Wellen erzeugen sie ein Interferenzbild, das eine einfache cosinusförmige Modulation der Intensität $I(x)$ in x -Richtung aufweist,

$$I(x) = (I_R + I_O) \left[1 + V \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \right] \quad (1)$$

wobei $V = 2\sqrt{I_R I_O} / (I_R + I_O)$ das Kontrastverhältnis und $\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$ den Interferenzstreifenabstand („Gitterabstand“) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und dem Einfallswinkel θ angibt. Haben beide Strahlen dieselbe Intensität ($I_R = I_O$), dann gilt $V = 1$, und völlig dunkle sowie maximal helle Streifen entstehen (vgl. Fig. 2).

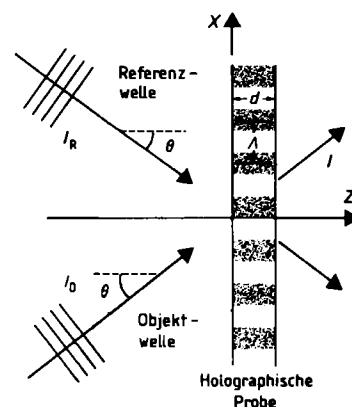


Fig. 2. Erzeugung eines Hologramms zweier ebener Wellen. Zur Bedeutung der Symbole vgl. Text.

Enthält die holographische Probe Moleküle, die gegen das einfallende Licht empfindlich sind, so werden diese ihre Eigenschaften durch photochemische oder photophysikalische Prozesse ändern. Die Änderung wird in den hellen Zonen des Interferenzmusters am stärksten sein, in den dunklen Zonen hingegen ausbleiben. Ändern sich auf diese Weise der Brechungsindex n oder der Absorptionskoeffizient a , so wird eine räumliche Modulation

$$n(x) = n_0 + n_1 \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \quad (2a)$$

bzw.

$$a(x) = a_0 + a_1 \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda} \right) \quad (2b)$$

durch die interferierenden Lichtstrahlen hervorgerufen. Diese Modulation hat dieselbe Periodizität wie das Intensitätsmuster $I(x)$ in Gleichung (1); n_0 und a_0 sind die mittleren Werte für den Brechungsindex bzw. den Absorptionskoeffizienten, n_1 und a_1 bezeichnen die entsprechenden Modulationsamplituden. Aufgrund der regelmäßigen räumlichen Variation von $n(x)$ sowie von $a(x)$ und der dadurch zustandekommenden Ähnlichkeit mit einem optischen Gitter wird das Hologramm zweier ebener Wellen auch häufig „holographisches Gitter“ genannt.

Trifft ein Lesestrahls das Hologramm in Richtung des Referenzstrahls, so wird das einfallende Licht durch das holographische Gitter zum Teil gebeugt, wobei in der ersten Beugungsordnung der Objektstrahl rekonstruiert wird. Das Verhältnis der Intensität I des in erster Ordnung gebeugten Strahls zur Intensität I_R des auftreffenden Lesestrahls kann zur Definition einer Hologrammeffizienz^[3] herangezogen werden. *Kogelnik*^[19] hat einen wichtigen Ausdruck für die Hologrammeffizienz η eines Hologramms zweier ebener Wellen abgeleitet:

$$\eta = \frac{I}{I_R} = \left[\sin^2 \left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta} \right) + \sinh^2 \left(\frac{a_1 d}{2 \cos \theta} \right) \right] \exp \left(- \frac{2 a_0 d}{\cos \theta} \right) \quad (3a)$$

Diese Gleichung gilt für Volumen hologramme, bei denen für die Dicke $d \gg \lambda$ gilt. Solche Hologramme liegen im allgemeinen in den hier behandelten Fällen vor.

Die beiden Terme in den eckigen Klammern von Gleichung (3a) charakterisieren zwei verschiedene Mechanismen der Hologrammbildung. Der erste Term beschreibt die Hologrammbildung als Ergebnis der Änderungen des Brechungsindex und verknüpft die Hologrammeffizienz mit der Amplitude n_1 in Gleichung (2a); Hologramme dieses Typs werden *Phasenhologramme*^[3] genannt, da die Strahlablenkung durch Phasenänderungen des Lesestrahls bewirkt wird entsprechend der Modulation der optischen Weglänge. Der zweite Term beschreibt Hologramme, die von Änderungen des Absorptionskoeffizienten gemäß Gl. (2b) herrühren; Hologramme dieses Typs werden *Amplituden hologramme*^[3] genannt. Hierbei kommt die Beugung durch die wechselnde Transparenz der Probe zustande, die auf $a(x)$ zurückgeht. Der Exponentialfaktor in Gleichung (3a) berücksichtigt die Absorption, die die Rekonstruktionswelle in der Probe erfährt. Dieser Faktor ist verantwortlich für den geringen theoretischen Maximalwert der Hologrammeffizienz ($\eta \leq 3.7\%$) eines reinen Amplituden hologramms^[3]. Hingegen kann die Hologrammeffizienz eines reinen Phasenhologramms theoretisch 100% erreichen, wenn bei der Lesewellenlänge keine Absorption stattfindet ($a_0 = 0, a_1 = 0$). Für photochemische Reaktionen wurde gezeigt^[20], daß selbst in Fällen mit mittlerer Absorption der Effekt des Phasenhologramms den des Amplituden hologramms deutlich übertrifft. In solchen Fällen ist es oft möglich, in einer ersten Näherung nur das Phasenhologramm zu berücksichtigen.

Gleichung (3a) ist die zentrale Formel für die in diesem Übersichtsartikel beschriebenen holographischen Methoden. Daraus wird deutlich, daß Änderungen der photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften von Molekülen zu Änderungen der Hologrammeffizienz führen, wenn damit eine entsprechende Änderung des Brechungsindex oder/und des Absorptionskoeffizienten einhergeht. In den Abschnitten 2.2–2.3 wird eine neue holographische Methode erläutert, welche die Änderung molekularer Parameter anhand der Änderung der Hologrammeffizienz mißt. Da bei den meisten Anwendungen dieser Technik die gesamte Hologrammeffizienz klein ist ($\eta \ll 0.01$), kann Gleichung (3a) durch die Näherung

$$\eta = \left[\left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{a_1 d}{2 \cos \theta} \right)^2 \right] \exp \left(- \frac{2 a_0 d}{\cos \theta} \right) \quad (3b)$$

gut ersetzt werden. Nach Gleichung (3b) ist η direkt proportional zum *Quadrat* der Amplituden n_1 und a_1 .

2.2. Die holographische Methode mit kontinuierlichen Lasern

2.2.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten photochemischer Reaktionen

Besteht die holographische Probe (Fig. 2) aus photochemisch aktiven Molekülen, die in einem Polymerfilm oder einer anderen glasigen oder kristallinen Matrix gelöst sind, so werden die Moleküle in den hellen Bereichen der Probe reagieren, die Moleküle in den dunklen Bereichen jedoch nicht. Dadurch wird eine räumliche Variation der photochemischen Produktbildung erzeugt, welche den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten der Probe moduliert. Die Änderung des Brechungsindex durch die photochemische Produktbildung kann mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung^[21] berechnet werden; nach einigen Manipulationen^[20] ergibt sich für die Amplitude n_1 :

$$n_1 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6000 n_0} \sum_i R_i \Delta C_i(t) \quad (4a)$$

R_i bezeichnet die Molrefraktion und $\Delta C_i(t)$ die zeitabhängige Änderung der Konzentration in den Maxima des Interferenzmusters. Der Index i läuft über alle Komponenten der Reaktion. Eine ähnliche Formel erhält man für die von einer photochemischen Reaktion hervorgerufene Änderung des Absorptionskoeffizienten:

$$a_1(\lambda) = 2.30 \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \Delta C_i(t) \quad (4b)$$

$\varepsilon_i(\lambda)$ bezeichnet den molaren Extinktionskoeffizienten der Komponente i .

Für eine einfache Reaktion mit einem Schritt



mit der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k sind die zeitlichen Konzentrationsänderungen für A_1 und A_2 aus den kinetischen Gleichungen^[22] gut bekannt:

$$C_1(t) = C_1(0) e^{-kt} \quad (6a)$$

$$C_2(t) = C_1(0) - C_1(t) = C_1(0) (1 - e^{-kt}) \quad (6b)$$

wobei t die Zeit und $C_1(0)$ die Anfangskonzentration von A_1 bezeichnen. Betrachtet man ein reines Phasenhologramm und setzt die Gleichungen (6) in (4a) und (4a) in (3) ein, so erhält man eine Beziehung für die Zeitabhängigkeit der Hologrammeffizienz^[20, 23–26]. Für den Beginn der Hologrammbildung kann Gleichung (3b) verwendet werden, da η noch sehr klein ist. Damit bekommt man das einfache Ergebnis^[25]:

$$\eta = (F \cdot C \cdot k)^2 t^2 \quad (7a)$$

In Gleichung (7a) sind F und C Konstanten, die die geometrischen und materialspezifischen Parameter darstellen:

$$F = \frac{\pi d}{\lambda' \cos \theta}; \quad C = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6000 n_0} (R_2 - R_1) C_1(0) \quad (7b)$$

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k läßt sich daher aus der Beobachtung von η als Funktion der Zeit ermitteln. Meßkurven, die η als Funktion der Zeit zeigen, werden Hologrammwachstumskurven genannt. In den nächsten Abschnitten wird dargelegt, wie man wichtige Informationen über photochemische und photophysikalische Prozesse aus solchen Kurven erhalten kann.

2.2.2. Aufnahme von Hologrammwachstumskurven

Hologrammwachstumskurven werden mit einer Apparatur^[20,23-27] aufgenommen, deren Schema in Fig. 3 gezeigt ist. Ein Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler in Referenz- und Objektstrahl gespalten. Diese erzeugen das Interferenzbild auf der Probe. Die Bildung des Hologramms kann

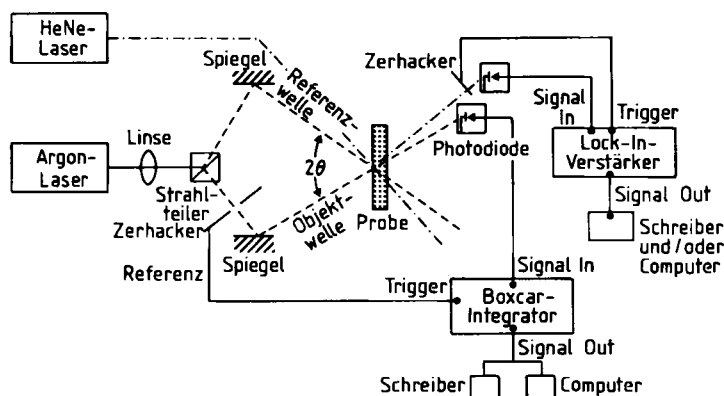


Fig. 3. Schematische Darstellung der Apparatur zur Aufnahme von Hologrammwachstumskurven. Der Strahlengang des Detektionsverfahrens, bei dem ein zusätzlicher HeNe-Laser verwendet wird, ist strichpunktirt eingezeichnet, während der Strahlengang des Verfahrens mit zerhacktem Objektstrahl gestrichelt gezeichnet ist.

dann grundsätzlich auf zwei Arten registriert werden. Beim ersten Verfahren wird der Strahl eines zweiten Lasers (häufig ist ein HeNe-Laser geeignet) zum Lesen des Hologramms verwendet. Wenn dieser Strahl mit der Intensität I_R die Probe trifft, wird er durch das Hologramm abgelenkt. Die Intensität I des gebeugten Strahls wird mit einer Photodiode gemessen. Das Signal/Rausch-Verhältnis läßt sich mit einem Lichtzerhacker (Chopper) und einem Lock-in-Verstärker verbessern. Es ist direkt proportional zur Hologrammeffizienz $\eta = I/I_R$ und ermöglicht eine Aufzeichnung des Hologrammwachstums als Funktion der Zeit. Wählt man die Wellenlänge des zweiten Lasers so, daß der Detektionsstrahl nicht absorbiert wird, dann liegt ein reines Phasenhologramm vor, wie es z. B. Gleichung (7) erfordert. Wegen des Unterschieds von Schreibwellenlänge λ und Lesewellenlänge λ' muß jedoch entsprechend der Bragg-Bedingung^[3]

$$2\lambda \sin \theta' = \lambda' \quad (8)$$

auch der zugehörige Winkel θ' für den Detektionsstrahl eingestellt werden. Dabei ist λ durch das geschriebene Hologramm vorgegeben.

Das zweite Aufzeichnungsverfahren verwendet das Licht des hologrammerzeugenden Lasers auch zur Detek-

tion. In diesem Fall wird ein Zerhacker in den Strahlengang des Objektstrahls gestellt. Blendet der Zerhacker den Objektstrahl aus, so trifft nur noch der Referenzstrahl auf die Probe. Dieser wird dann entsprechend der Bildung des Hologramms in die Richtung des Objektstrahls abgelenkt und dort mit einer Photodiode gemessen, die an einen Boxcar-Integrator angeschlossen ist. Das Signalaufnahmefenster des Boxcar-Integrators öffnet sich nur, wenn der Zerhacker den Objektstrahl abdeckt. Somit wechseln sich Hologrammwachstum (Zerhacker offen) und -detektion (Zerhacker zu) mit der Umlauffrequenz des Zerhackers ab. Dabei ist die Bragg-Bedingung automatisch erfüllt.

Die Apparatur in Fig. 3 macht bereits einige Vorteile der holographischen Technik deutlich. So handelt es sich um eine echte Nullmethode. Bevor das Hologramm zu wachsen beginnt, empfängt die Photodiode kein Licht. Wird ein HeNe-Laser zur Detektion benutzt, kann eventuelles Streulicht des hologrammerzeugenden Lasers mit einem Filter vor der Photodiode eliminiert werden. Da der Strahl des HeNe-Lasers nur eine sehr geringe Divergenz aufweist, können Interferenzen mit dessen Streulicht vermieden werden, wenn der Detektor entsprechend weit von der Probe entfernt ist. Mit einer solchen Anordnung können Hologrammeffizienzen von weniger als 10^{-9} einfach nachgewiesen werden.

2.2.3. Bestimmung der Quantenausbeute und der Zahl mechanistisch notwendiger Photonen aus Hologrammwachstumskurven

Auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise werden Hologrammwachstumskurven^[23-27] (Fig. 4) aufgenommen. Sie zeigen eine quadratische Zeitabhängigkeit in guter Übereinstimmung mit Gleichung (7). Für jede der dargestellten Kurven, d. h. für jede der zur Hologrammerzeugung verwendeten Strahlungsintensitäten, kann eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach Gleichung (7) erhalten werden.

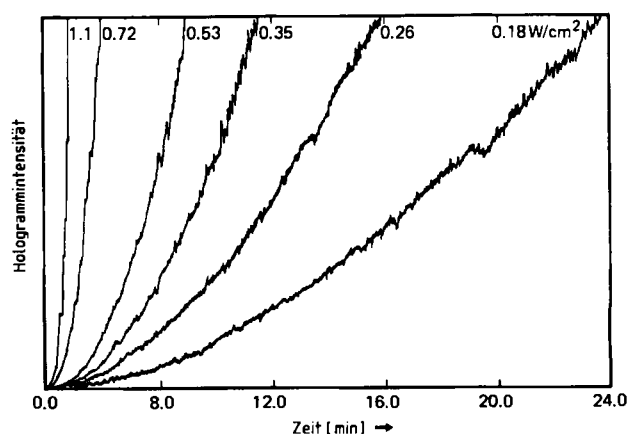


Fig. 4. Hologrammwachstumskurven für unterschiedliche Intensitäten der hologrammerzeugenden Strahlen. Nur der Beginn des Hologrammwachstums ist aufgezeichnet. Die Kurven wurden am Beispiel Dimethyl-s-tetrazin in Polyvinylcarbazol aufgenommen. Das Hologramm wurde mit der 514.5-nm-Linie eines Argon-Ionenlasers erhalten.

Die Abhängigkeit der Konstanten k von der Intensität läßt sich anhand der Energieniveauschemata in Fig. 5 erklären. Auf der linken Seite von Fig. 5 ist ein Einphotonen-Zweiniveau-Prozeß dargestellt; hier bringt die Absorption

eines Photons das Molekül in den reaktiven Zustand A_1^* . Die rechte Seite von Fig. 5 zeigt ein Zweiphotonen-Vierniveau-Schema, bei dem zwei Photonen notwendig sind, um den reaktiven Zustand A_2^* zu erreichen. Da die Geschwindigkeitskonstante k jeweils den gesamten Reaktionsvorgang ($A_1 \rightarrow A_2$ bzw. $A_1 \rightarrow A_3$) beschreibt, enthält sie die intensitätsabhängigen „Absorptionsraten“ I . In der Näherung des stationären Gleichgewichts ist k mit der Intensität I verknüpft nach

$$k = \xi I^r \quad (9)$$

wobei r die Zahl der mechanistisch notwendigen Photonen angibt und ξ alle anderen wichtigen photochemischen und photophysikalischen Konstanten enthält^[23]. Für den Prozeß mit einem Photon ($r=1$) erhält man zum Beispiel

$$\xi = 2303 \cdot \varepsilon_1 \phi_p \quad (10a)$$

mit ε_1 als molarem Extinktionskoeffizient und ϕ_p als photochemischer Quantenausbeute, während sich für den Prozeß mit zwei Photonen ($r=2$) zum Beispiel

$$\xi = (2303)^2 \cdot \varepsilon_1 \varepsilon_2 \tau_2 \phi_2 \phi_p \quad (10b)$$

ergibt, mit ε_1 und ε_2 als molaren Extinktionskoeffizienten für die zwei Absorptionsschritte, τ_2 als Lebensdauer und ϕ_2 als Quantenausbeute der Besetzung des Zustandes A_2 sowie ϕ_p als photochemischer Quantenausbeute.

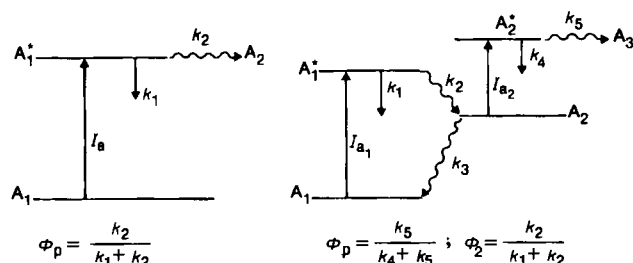


Fig. 5. Energieniveauschemata für eine photochemische Einphotonen-Zweiniveau- (linke Seite) und eine Zweiphotonen-Vierniveau-Reaktion (rechte Seite). Die Prozesse sind durch Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten gekennzeichnet.

Eine Auftragung von $\log k$ als Funktion von $\log I$ führt nun nach Gleichung (9) zu einem Wert für r aus der Steigung und einem Wert für $\log \xi$ aus dem Achsenabschnitt. Fig. 6 zeigt ein solches Diagramm für die holographisch beobachtete^[25] Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd (ONB)^[28] in einem Film aus Polymethylmethacrylat (PMMA). Mit $r=1.04$ ergibt Gleichung (10a) unter Verwendung des leicht ermittelbaren Wertes für ε_1 eine photochemische Quantenausbeute $\phi_p = 0.17 \pm 0.05$ in guter Übereinstimmung mit dem absorptionsspektroskopisch bestimmten Wert^[25]. Somit liefert die holographische Methode durch den Wert von r Information über das photochemische Reaktionsschema (vgl. Fig. 5) und durch den Wert von ϕ_p über das Verhältnis von Photochemie und photophysikalischer Relaxation aus dem angeregten Zustand. In Abschnitt 2.2.6 werden die Vorteile der holographischen Technik im einzelnen diskutiert, es wird jedoch bereits an diesem Beispiel deutlich, daß so wichtige Parameter wie r und ϕ_p mit der neuen Technik sehr einfach bestimmt werden können.

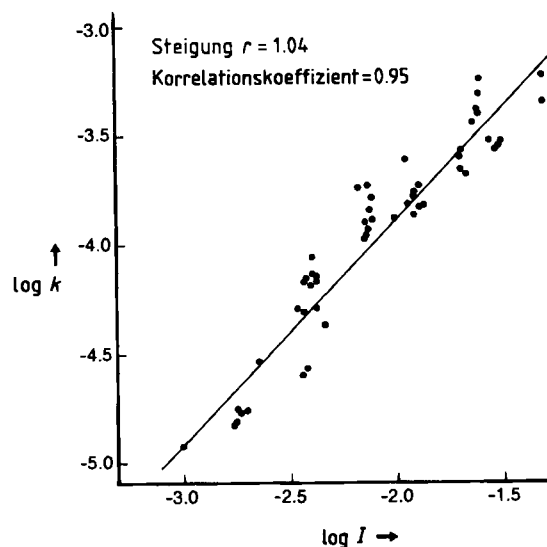


Fig. 6. Doppelt logarithmische Auftragung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k gegen die Intensität I für die holographisch beobachtete Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd^[25].

Eine Reihe weiterer Reaktionen wurde bereits mit der holographischen Methode untersucht. So wurde für die Wasserstoffabstraktion von Benzophenon in einer PMMA-Matrix gefunden^[29], daß eine Zweiphotonen-Folgereaktion in der festen Phase – anders als in Lösung^[30–32] – der Hauptreaktionsweg ist (siehe auch Abschnitt 2.2.4). Vermutlich sind zwei Photonen pro Reaktionsschritt notwendig, um durch die hohe Energieaufnahme den starken Käfigeffekt der starren Matrix (Rekombination) zu überwinden und zu Photoprodukten zu gelangen^[29,33]. Ein anderes Beispiel ist die Studie an Dimethyl-*s*-tetrazin^[23,24,34], das in einer Zweiphotonenreaktion dissoziiert^[35,36]. In dieser Reaktion spielt ein bisher nicht identifiziertes Zwischenprodukt eine wesentliche Rolle, zu dessen Charakterisierung mehrere Versuche unternommen wurden^[37–39]. Mit der holographischen Methode konnte nachgewiesen werden^[34], daß das Zwischenprodukt, welches für den Zweiphotonen-Typus der Reaktion ausschlaggebend ist, im gleichen Bereich wie Dimethyl-*s*-tetrazin selbst absorbiert (siehe auch Abschnitt 2.2.5).

2.2.4. Computersimulation von Hologrammwachstumskurven

Hologrammwachstumskurven können entsprechend dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus unterschiedliche Formen aufweisen^[20,29]. Durch Vergleich von berechneten und experimentell erhaltenen Kurven ist wertvolle Information über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Die Grundlage für die Rechnungen sind die Gleichungen (3) und (4). Da sie die zeitabhängige Konzentrationsänderung mit der Hologrammeffizienz verknüpfen, lassen sich Hologrammwachstumskurven für alle Arten von kinetischen Gleichungen berechnen.

Fig. 7 zeigt berechnete Wachstumskurven für ein Hologramm in erster und zweiter Ordnung, das durch eine Einzschrittreaktion $A_1 \rightarrow A_2$ gemäß Gleichung (5) hervorgerufen wird^[20]. Das Hologramm zweiter Ordnung kann unter dem Winkel 2θ beobachtet werden. Es ist schwächer als das Hologramm erster Ordnung und entsteht bei andauernder Bestrahlung, die bewirkt, daß das photoaktive Material in

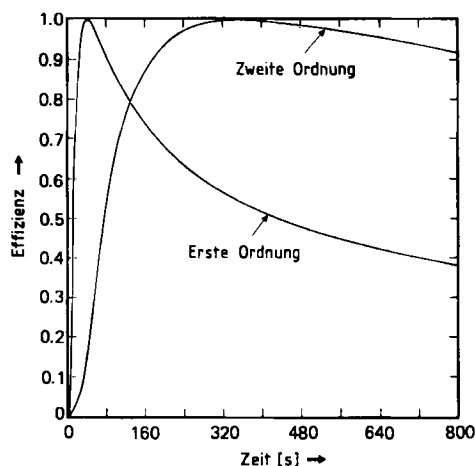


Fig. 7. Berechnete Hologrammwachstumskurven erster und zweiter Ordnung. Beide Kurven wurden auf maximale Effizienz normiert.

den hellen Bereichen des Interferenzmusters ausbleicht und Sättigungserscheinungen bei der Brechungsindexmodulation auftreten. Dies wird durch Fig. 8 illustriert, in der die Modulation des Brechungsindex für zunehmende Reaktionszeiten dargestellt ist. Als Folge des Ausbleichens muß $n(x)$ für längere Reaktionszeiten statt durch Gleichung (2a) durch eine Fourier-Reihe ausgedrückt werden. Hologramme höherer Ordnung entsprechen dann Koeffizienten höherer Ordnung in der Fourier-Entwicklung. Die experimentell erhaltenen Kurven in Fig. 4 treten nur zu Beginn des Hologrammwachstums auf, noch bevor die Sättigung beginnt. Streckt man die Zeitskala in Fig. 7, so resultiert in Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven und Gleichung (7) eine quadratische Zeitabhängigkeit für den Beginn der Kurven.

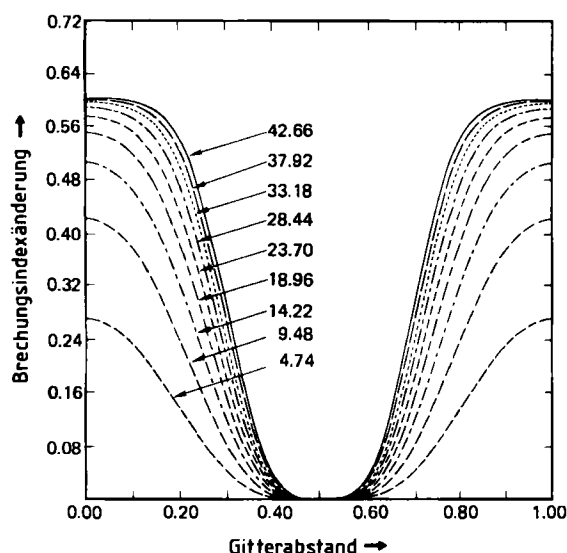


Fig. 8. Modulation des Brechungsindex über eine Gitterperiode A (relative Einheiten) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (relative Einheiten) für eine Einschrittreaktion. Die Reaktionszeiten sind den einzelnen Kurven mit Pfeilen zugeordnet.

Hologrammwachstumskurven können auch für kompliziertere kinetische Schemata berechnet werden, z.B. für eine Folgereaktion^[20]



Die Ergebnisse zeigt Fig. 9. Entsprechend dem Reaktionsschema führt Gleichung (4a) zu

$$n_1 \sim \Delta C_2 R_2 + \Delta C_3 R_3 - (\Delta C_2 + \Delta C_3) R_1 \quad (12)$$

Für den Fall in Fig. 9b ist $R_1 > R_2 > R_3$, weshalb n_1 während der gesamten Reaktion negativ bleibt. In diesem Fall erwartet man ein Hologramm, dessen Wachstum mit einer für die Reaktion $A_1 \rightarrow A_2$ charakteristischen Geschwindigkeit beginnt und später durch die Geschwindigkeit der Reaktion $A_2 \rightarrow A_3$ bestimmt wird. Ein entsprechender Verlauf ist in Fig. 9b simuliert.

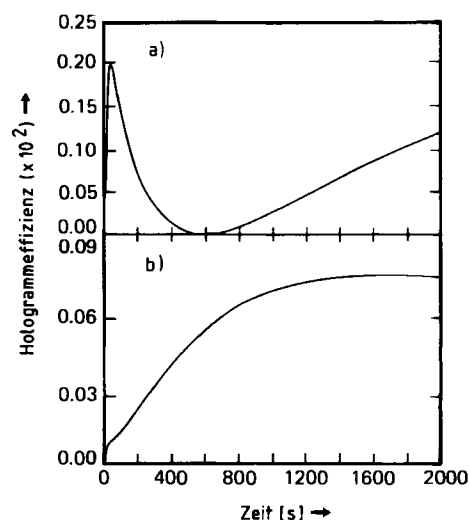


Fig. 9. Berechnete Hologrammwachstumskurven für eine Folgereaktion $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$: a) Subtraktives und b) additives Verhalten des Brechungsindex bei den zwei Reaktionsschritten.

Gilt jedoch in einem anderen Wellenlängenbereich etwa $R_2 > R_1 > R_3$, dann ergibt die Simulation die Kurve in Fig. 9a. Während des ersten Teils der Reaktion, in dessen Verlauf hauptsächlich A_1 zu A_2 umgesetzt wird, wächst das Hologramm mit der Geschwindigkeit dieses Schrittes. Läuft die Reaktion jedoch weiter, so wird A_2 durch A_3 ersetzt, n_1 als Funktion der Zeit nimmt bei Berücksichtigung von $R_3 < R_1$ während des zweiten Teils der Reaktion ab, geht durch Null und wird schließlich negativ. Da die Ho-

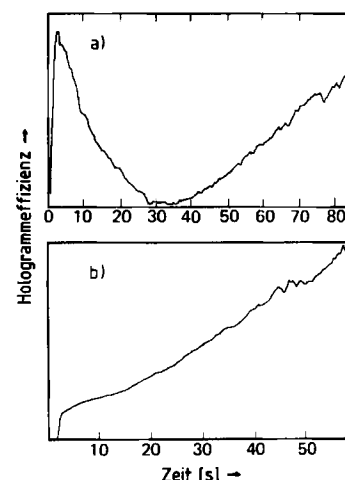


Fig. 10. Experimentelle Hologrammwachstumskurven für eine 250 μm dicke Probe von Benzophenon (5%) in Polymethylmethacrylat. Das Hologramm wurde mit den UV-Linien eines Argon-Ionenlasers erzeugt und mit a) den UV-Linien sowie b) der 514.5-nm-Linie gelesen.

logrammeffizienz η nur vom Quadrat der Größe n_1 abhängt, resultiert die in Fig. 9a dargestellte Form der Wachstumskurve. Solche Hologrammwachstumskurven wurden für die photochemische Folgereaktion von Benzophenon in PMMA^[20,29] beobachtet. Die Kurven, die bei zwei verschiedenen Wellenlängen aufgezeichnet wurden, sind in Fig. 10 wiedergegeben. Sie entsprechen den beiden zuvor diskutierten Fällen (vgl. Fig. 9).

Diese Beispiele zeigen, daß Hologrammwachstumskurven für unterschiedliche Reaktionstypen jeweils charakteristische Formen aufweisen. Sofern kinetische Gleichungen angegeben werden können, lassen sich die Kurven berechnen. Der Vergleich mit dem experimentellen Befund mag helfen, den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus zu beweisen und die kinetischen Parameter durch Anpassung genauer zu ermitteln.

2.2.5. Holographisch beobachtete Photoaktionspektren

Als ein letztes Beispiel für die holographische Untersuchung photochemischer Reaktionen unter Verwendung von kontinuierlichen Lasern soll die Aufnahme eines Photoaktionspektrums diskutiert werden^[29,34,40]. Nicht selten setzt eine Photoreaktion erst ein, wenn ein Molekül aus seinem niedersten Triplett-Zustand in einen höher angeregten Triplett-Zustand gelangt^[41]. Zur Untersuchung solcher Prozesse ist die holographische Technik besonders geeignet.

Um die Anwendung der holographischen Technik für einen solchen Fall zu erläutern, wird der erste Schritt der Wasserstoffabstraktion von Benzophenon näher betrachtet^[29]. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, ist diese Reaktion durch die Absorption von zwei Photonen gekennzeichnet. Das erste Photon der Frequenz ω_1 dient zur Anregung $S_0 \rightarrow S_1$ (vgl. Fig. 11). Durch Spintumkehr (Intersystem Crossing) wird sodann der Triplett-Zustand besetzt. Die Absorption eines zweiten Photons mit ω_1 populierte T_3 , von wo aus nun das Photoprodukt („light absorbing transient“ = LAT^[30-32]) gebildet werden kann.

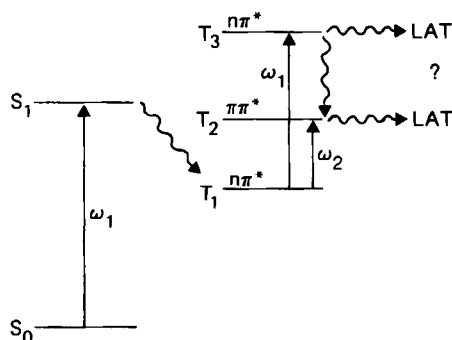


Fig. 11. Energieniveauschema für den ersten Schritt der Photoreaktion von Benzophenon zum „light absorbing transient“ (LAT). Dieser Schritt erfordert in der festen Matrix zwei Photonen. Zwei mögliche Wege sind für die Bildung von LAT angegeben.

Es stellt sich allerdings die Frage, ob nicht auch der Triplett-Zustand T_2 zur Photoproduktbildung führt, da dieser Zustand durch strahlungslose Relaxation von T_3 aus populierte wird. Mit der holographischen Technik läßt sich diese Frage eindeutig beantworten. Wie in Fig. 12 skizziert, ver-

wendet man dazu eine gewöhnliche UV-Lichtquelle, die mit der Frequenz ω_1 das Benzophenonmolekül anregt und somit den Triplett-Zustand T_1 besetzt. Mit diesem *inkohärenten* Licht kann kein Hologramm entstehen, selbst wenn durch weitere Anregung Photoprodukte gebildet werden. Belichtet man die Probe jedoch zusätzlich mit zwei zueinander *kohärenten* Strahlen der Frequenz ω_2 , so können diese eine Anregung in höhere Triplett-Zustände bewirken. Bei Produktbildung entsteht dann ein Hologramm. Wird nun die Frequenz ω_2 variiert und in Abhängigkeit davon das Hologrammwachstum beobachtet, so läßt sich ein Photoaktionspektrum aufzeichnen. Für Benzophenon zeigen die Ergebnisse, daß nur der $n\pi^*$ -Zustand T_3 , nicht aber der $\pi\pi^*$ -Zustand T_2 reagiert. Analoge Untersuchungen wurden auch für die Photoreaktion von Carbazol^[40] und die schon in Abschnitt 2.2.3 erwähnte Photodissoziation von Dimethyl-s-tetrazin^[34] durchgeführt.

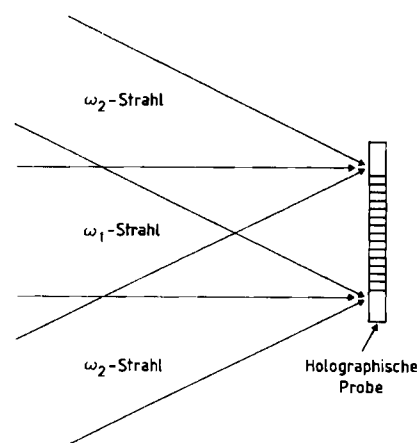


Fig. 12. Ein Experiment mit drei Strahlen. Nur die beiden Strahlen der Frequenz ω_2 müssen zueinander kohärent sein, weshalb auch nur sie ein Hologramm erzeugen können. Der Strahl mit der Frequenz ω_1 dient nur zur Besetzung eines molekularen Zwischenzustandes.

2.2.6. Ein Vergleich der holographischen Methode mit der konventionellen Absorptionsspektroskopie

Es erscheint sinnvoll, die holographische Methode mit anderen spektroskopischen Methoden wie der konventionellen optischen Absorptionsspektroskopie zu vergleichen. Ein Vorteil der holographischen Technik sind die kleinen Probenflächen, die zur Detektion ausreichen. Da die Gitterabstände des Interferenzmusters im Bereich einiger μm sind, enthalten Probenflächen mit einem Durchmesser von weniger als $100 \mu\text{m}$ genügend Interferenzstreifen, um ein gutes Beugungsbild zu erzeugen. Aufgrund der geringen Divergenz von Laserstrahlen ist es einfach, das Laserlicht auf so kleine Flächen zu fokussieren. Für Proben, die nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen oder bei denen größere Oberflächen schwierig auszurichten sind (biologische Proben, Kristalle etc.) ist somit die holographische Untersuchungsmethode besonders geeignet.

Auch ist die holographische Technik gegenüber Änderungen sowohl des Brechungsindex als auch des Absorptionskoeffizienten empfindlich. Sie umfaßt somit *beides*. *Dispersions- und Absorptionsspektroskopie*. Um diesen wichtigen Punkt zu erläutern, ist in Fig. 13 die Absorptionskurve $a(\omega)$ und die zugehörige Dispersionskurve $n(\omega)$

für einen optischen Übergang bei ω_0 dargestellt^[42]. Daraus geht hervor, daß bei der holographischen Technik die Beobachtungswellenlänge nicht auf den Bereich der Absorption beschränkt ist, sondern irgendwo im optischen Bereich gewählt werden kann. Diese freie Wahl der Detektionswellenlänge hat den Vorteil, daß durch überlappende Absorptionsbanden die Untersuchung photochemischer Reaktionen nicht verhindert wird und daß komplizierte Reaktionsabläufe ($A \rightarrow B \rightarrow C \dots$) bei einer Wellenlänge ohne Unterbrechung beobachtet werden können, auch wenn die Reaktionskomponenten völlig verschiedene Absorptionsbereiche haben. Ferner kann die Detektionswellenlänge in einem Spektralbereich gewählt werden, in dem das Detektionssystem hohe Sensitivität aufweist oder einfach zu handhabende Laser zur Verfügung stehen.

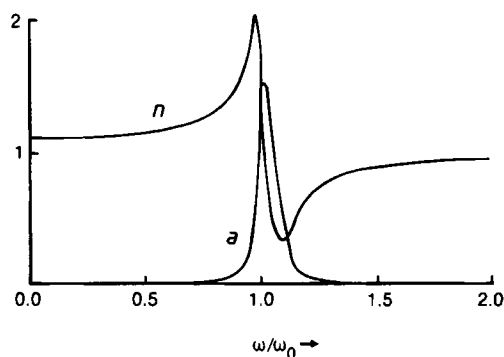


Fig. 13. Dispersionskurve $n(\omega)$ und Absorptionskurve $a(\omega)$ für einen optischen Übergang in Abhängigkeit von der Frequenz in relativen Einheiten ω/ω_0 .

Beschränkt man sich auf ein reines Phasenhologramm, so wird der Beobachtungsstrahl *nicht* absorbiert. Dies bietet den zusätzlichen Vorteil, auch die Intensität dieses Strahls frei wählen zu können. Hohe Intensität im Detektionsstrahl zerstört somit die Probe nicht, führt aber zu erheblich verbesserter Empfindlichkeit. Hervorgehoben sei, daß die holographische Technik unter Verwendung des Phasenhologramms den Methoden der optischen Spektroskopie eine sehr leistungsfähige Dispersionsmethode hinzufügt. Mit Ausnahme der optischen Rotationsdispersion^[43] gibt es im optischen Bereich keine weitere erfolgreiche Dispersionsspektroskopie.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, ist die holographische Methode eine Nullmethode, d. h. die Intensität des abgelenkten Strahls wird vor dunklem Hintergrund und somit absolut gemessen. Im Gegensatz dazu mißt man in der konventionellen Absorptionsspektroskopie die Abschwächung des Probenstrahls und damit Intensitätsdifferenzen. Da kleine Differenzwerte sehr viel schwieriger zu messen sind als kleine Absolutwerte, ist die holographische Technik prinzipiell empfindlicher als die konventionelle Absorptionsspektroskopie^[44–47]. Es wurden Brechungsindexänderungen von 10^{-7} und Absorptionskoeffizientenänderungen von 10^{-5} als ausreichend angegeben, um einen abgelenkten Strahl von gut meßbarer Intensität zu erhalten^[47].

Bei den bisher geschilderten Anwendungsbeispielen der holographischen Technik wurde die Eigenschaft der räumlichen Orientierung des Interferenzgitters relativ zu einer ausgezeichneten Achse der Probe nicht genutzt. Es ist je-

doch vorstellbar, daß diese Eigenschaft für die Untersuchung anisotroper Prozesse (Gitter-kontrollierte Photoreaktionen, Diffusion etc.) von großem Vorteil ist und eine Bestimmung der Tensorkomponenten solcher Vorgänge ermöglichen kann. In Abschnitt 2.3 werden einige Beispiele dazu angeführt.

Die bisher dargelegten Vorteile der holographischen Methode wurden am Beispiel der Holographie mit kontinuierlichen Lasern abgeleitet. Sie treffen auch auf die im folgenden beschriebenen Experimente mit gepulsten Lasern zu. Die Grenzen der holographischen Methode sind jedoch ebenfalls erkennbar. So ist die Untersuchung photochemischer Reaktionen bei kontinuierlicher Bestrahlung auf die feste Phase beschränkt, und eine Identifizierung der Photoprodukte ist bisher nicht möglich. Die Absorptionsspektroskopie hingegen kann beim Auftreten von charakteristischen Absorptionsbanden zur Identifizierung der Produkte beitragen.

2.3. Die holographische Methode mit gepulsten Lasern – transiente Gitter

2.3.1. Erzeugung und Beobachtung von Puls-Hologrammen

Laser können nicht nur kontinuierlich (CW-Betrieb), sondern auch als gepulste Lichtquellen betrieben werden. Dabei lassen sich Pulse von einigen Pikosekunden bis zu einigen Nanosekunden Pulsbreite erzeugen, die als Einzelpulse oder mit hohen Repetitionsraten zur Verfügung stehen^[48]. Wenn ein Laserpuls analog wie in Fig. 3 gezeigt mit einem Strahlteiler in zwei Pulse zerlegt wird, dann treffen bei gleichen Weglängen beide Pulse gleichzeitig, aber von verschiedenen Richtungen auf die Probe. Da beide Pulse kohärent zueinander sind, rufen sie ein Interferenzbild hervor, das ungefähr für die Dauer der Pulsbreite auf der Probe liegt. Dadurch wird gleichsam augenblicklich ein holographisches Gitter erzeugt, das durch eventuelle Relaxationsprozesse wieder zerfällt, nachdem die Anregungspulse die Probe verlassen haben. Der Zerfallsvorgang beim Hologramm läßt sich unter Verwendung eines Nachweispulses mit variabler Zeitverzögerung einfach beobachten. Dieser Puls wird durch das bestehende Gitter abgelenkt, wobei die Intensität des abgelenkten Teils als Funktion der Verzögerungszeit den zeitabhängigen Zerfall des Gitters charakterisiert. Ein Experiment mit gepulsten Lasern kann mit hohen Repetitionsraten (z. B. 500 Hz) durchgeführt werden. Dabei mittelt man vorteilhafterweise die Intensität des Nachweispulses über viele Wiederholungszyklen, d. h. viele Laserschüsse, indem man die Verzögerungszeit zwischen Anregungspulsen und Nachweispulsen nur langsam im Vergleich zur Repetitionsrate variiert^[45, 49–52]. Die Zeitauflösung eines pulsholographischen Experiments ist im wesentlichen bestimmt durch die Breite der Laserpulse. Natürlich kann der Gitterzerfall auch mit einem CW-Laserstrahl nachgewiesen werden^[50]. Dieser wird abgelenkt, sobald das Gitter durch die Anregungspulse erzeugt worden ist. Der anschließende Abfall der Intensität des abgelenkten Strahls gibt dann das Abklingen des Gitters wieder. Da in der pulsholographischen Technik das Gitter nur vorübergehend existiert, wird diese Technik häufig auch als die Methode des „transienten Gitters“ bezeichnet.

net^[45, 49–51]. (Auch der Ausdruck „Forced Rayleigh Scattering“ wird gelegentlich dafür gebraucht^[52].)

Die Methode des „transienten“ oder nichtstationären Gitters läßt sich für Untersuchungen in fester und in flüssiger Phase anwenden. Eine Vielfalt von zeitabhängigen Vorgängen kann damit untersucht werden, z. B. die Relaxation angeregter Zustände^[44, 53, 54], Photoreaktionen aus angeregten Zuständen^[55], Energietransfer senkrecht zu den Gitterebenen^[56], Energieeinfang^[46], verschiedenartige Diffusionsprozesse^[44, 47, 54, 57–59], Ladungstransport in Halbleitern^[50, 60], optische Erzeugung und Detektion von Ultraschallwellen^[45] sowie thermische Diffusion^[44, 51]. In den folgenden Abschnitten soll an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit der Methode demonstriert werden.

2.3.2. Dynamik angeregter Zustände:

Lebensdauern, Photoreaktionen und Energietransfer

In diesem Abschnitt werden „transiente“ Gitter behandelt, die von der Dynamik angeregter molekularer Zustände herrühren. Dabei soll eine Diffusion der Moleküle selbst ausgeschlossen bleiben. Somit wird die Diskussion zunächst auf nichtstationäre Gitter beschränkt, bei denen die Moleküle im festen Zustand vorliegen oder die interessierenden Relaxationsprozesse viel schneller verlaufen als jeglicher Massentransport durch Diffusion. Es werden drei Fälle behandelt, welche die Lebensdauern angeregter Zustände, Photoreaktionen und Energietransfer betreffen.

Wenn Moleküle in einer holographischen Probe durch zwei interferierende Laserpulse in höhere elektronische oder vibronische Zustände angeregt werden, ändern sich der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient in der Probe. Die Änderungen des Brechungsindex gehen auf eine Umoorientierung der elektronischen Struktur der Moleküle zurück^[61], während die Absorptionsänderungen aus einer teilweisen Depopulierung des Grundzustandes resultieren. Insgesamt wird dadurch ein holographisches Gitter erzeugt, wie es in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde. Da die Änderung von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient proportional zur Zahl der angeregten Moleküle ist, hängt die Hologrammeffizienz η von $(N_1)^2$ ab, wobei N_1 die Zahl der angeregten Zustände in den Gittermaxima bezeichnet. Hier trifft Gleichung (3b) zu, da nur kleine Hologrammeffizienzen durch diese Prozesse hervorgerufen werden. Findet nur die Relaxation der angeregten Zustände in den Grundzustand statt, so ist die Zeitabhängigkeit der Intensität $I(t)$ des abgelenkten Detektionsstrahls durch die Lebensdauer τ der angeregten Zustände bestimmt:

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{2}{\tau}t\right) \quad (13)$$

In Gleichung (13) ist A eine Konstante, die alle zeitunabhängigen holographischen Parameter zusammenfaßt. Aus der Steigung einer Auftragung von $\log I(t)$ gegen die Zeit t ergibt sich die Abklinggeschwindigkeitskonstante $k=2/\tau$ und aus dem Achsenabschnitt die Größe A . Auf diese Weise können mit der Puls-Holographie Lebensdauern von angeregten Zuständen einfach gemessen werden^[45, 50, 53]. Dies ist wichtig für Zustände, die strahlungslos desaktivieren, und die deshalb nicht mit optischen Emis-

sionsmethoden untersucht werden können. Aus dem Wert von A kann die Differenz der molaren Refraktion von Grund- und Anregungszustand erhalten werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Polarisierbarkeiten angeregter Moleküle zu bestimmen^[62].

Angeregte Zustände können außer zur Relaxation auch zu photochemischen Prozessen führen, wie sie bereits in Abschnitt 2.2 erörtert wurden. Es ist nun von Interesse, ob mit der Puls-Holographie im Vergleich zur CW-Holographie komplementäre Information erhalten werden kann. Ohne auf Einzelheiten einzugehen und unter Beschränkung auf den einfachen Fall eines Einphotonen-Zweineveu-Reaktionsschemas (vgl. Fig. 5) läßt sich zeigen^[55], daß die Zeitabhängigkeit der Hologrammeffizienz durch

$$\eta(t) = (K_1 + K_2 \exp -(k_1 + k_2)t)^2 \quad (14)$$

gegeben ist. In dieser Gleichung sind K_1 und K_2 zeitunabhängige Konstanten, während k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung des angeregten Zustandes bzw. des photochemischen Schrittes sind (siehe Fig. 5). Nimmt man an, daß die Besetzung des angeregten Zustandes durch die beiden interferierenden Laserpulse mit vernachlässigbarer Zeitabhängigkeit (momentan) geschieht, so beschreibt k_1 den Zerfall des nichtstationären Gitters durch den Relaxationsprozeß, und k_2 charakterisiert das zeitabhängige Anwachsen der Modulationsamplitude entsprechend der Bildung von Photoprodukten. Insgesamt klingt somit ein photophysikalisches Hologramm ab, und ein photochemisches Hologramm entsteht. Aus der experimentellen Hologrammwachstumskurve lassen sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten jedoch nur als Summe $(k_1 + k_2)$, nicht als Einzelwerte gewinnen^[55]. Verknüpft man dieses Ergebnis aber mit der Quantenausbeute $\phi_p = k_2/(k_1 + k_2)$, die mit einem CW-holographischen Experiment bestimmt wurde, so erhält man sowohl k_1 wie auch k_2 . Somit führt eine Kombination von CW- und Puls-Holographieexperimenten zu einem detaillierten Bild der photochemischen Reaktion. Natürlich ist es auch möglich, k_1 und k_2 durch Anwendung einer der beiden Holographiemethoden zusammen mit einer spektroskopischen Bestimmung der Lebensdauer $\tau = 1/k_1$ zu erhalten.

Geht man in einem dritten Fall erneut von angeregten Zuständen aus, die durch die interferierenden Laserpulse in einem Modulationsmuster erzeugt werden, so läßt sich die Dynamik dieser Zustände auch durch einen zusätzlichen Energietransfer^[63, 64] zu benachbarten Molekülen und durch eine Relaxation zum Grundzustand beschreiben. Ein wichtiges Beispiel für diese Prozesse sind Molekülkristalle^[65]. Energietransfer bei solchen Systemen wurde unter anderem als Modellfall für biologische Systeme^[66, 67] studiert. In Molekülkristallen rührt der Energietransfer von zwischenmolekularen Wechselwirkungen her und kann als ein „Hüpfen“ des angeregten Zustandes von Molekül zu Molekül betrachtet werden, bevor die Relaxation zum Grundzustand eintritt. Da zwischenmolekulare Wechselwirkungen anisotrop sind, ist der Energietransfer in bestimmte kristallographische Richtungen bevorzugt. Wird in einem solchen Kristall ein nichtstationäres Gitter erzeugt, so hängt der Zerfallsvorgang von zwei Prozessen ab: Zum einen wird die Amplitude des Gitters entsprechend der Lebensdauer τ der angeregten Zustände reduziert, und zum

zweiten wird das Modulationsmuster verwischt durch die Wanderung der angeregten Zustände senkrecht zu den Gitterebenen. Nimmt man an, daß der Energietransfer durch einen Diffusionsprozeß mit dem Diffusionskoeffizienten D beschrieben werden kann, so sollte die Signalintensität $I(t)$ des abgelenkten Detektionsstrahls einen exponentiellen Abfall aufweisen. In Abweichung von Gleichung (13) ist die Desaktivierungskonstante k durch einen zweiten Term zu erweitern, der die Diffusion wiedergibt^[56]:

$$k = 2/\tau + (16\pi^2 D/\lambda^2)\theta^2 \quad (15)$$

Da der Einfluß der Diffusion auf den Abklingprozeß außer von D auch von dem Gitterabstand Λ (siehe Gleichung (1)) abhängt, muß der zweite Term in Gleichung (15) λ und θ enthalten. Führt man pulsholographische Experimente mit unterschiedlichen Gitterabständen durch, d. h. unter Variation von θ , so kann ein Satz von Desaktivierungskonstanten k ermittelt werden. Aus der Steigung einer Auftragung von k als Funktion von θ^2 läßt sich dann der Diffusionskoeffizient D berechnen, während der Achsenabschnitt die Lebensdauer τ ergibt. Somit ermöglichen pulsholographische Experimente durch einfache Variation des Gitterabstandes eine Trennung von Relaxationsprozessen und Diffusionsvorgängen.

Solche Messungen wurden von mehreren Arbeitsgruppen publiziert^[50, 56, 68]. In Fig. 14 sind Ergebnisse von Siegmann et al.^[56] dargestellt. Sie untersuchten einen Einkristall aus *p*-Terphenyl, in den 10^{-3} mol/mol Pentacen eingelagert waren. Aus einer Auftragung von k als Funktion von θ^2 (Fig. 14b), wobei k aus entsprechenden Abklingkur-

ven (Fig. 14a) ermittelt wurde, bestimmten sie für den Diffusionskoeffizienten des Energietransfers entlang der kristallographischen *b*-Achse $D = 2 \pm 0.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Wert für den Achsenabschnitt $2/\tau$ stimmte gut mit der unabhängig gemessenen Lebensdauer $\tau = 9.5 \pm 0.3 \text{ ns}$ überein. Da solche Messungen für unterschiedliche kristallographische Orientierungen durch einfache Rotation der holographischen Probe möglich sind, kann die Anisotropie des Energietransfers und damit der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einer sehr direkten Weise untersucht werden.

Betont sei, daß mit der pulsholographischen Technik unter Einbeziehung variabler Gitterabstände sich im Prinzip jeder Diffusionsprozeß untersuchen läßt, der die Maxima des Modulationsmusters reduziert und die Minima auffüllt. So wurden z. B. nichtstationäre Gitter in Halbleitern erzeugt^[50, 60, 69]. In diesen Materialien entstehen die Gitter durch die Bildung freier Ladungsträger. Der Zerfall des Gitters ergibt daher den Diffusionskoeffizienten für die Bewegung der freien Ladungsträger. Andere Systeme wie die *elektro-optisch aktiven Kristalle* (LiNbO_3 , LiTaO_3 etc.), bei denen der lichtinduzierte Ladungsträgertransport eine große Rolle spielt, wurden ebenfalls untersucht. Hierbei lieferte die holographische Methode wichtige Informationen darüber, inwieweit Elektronen und Löcher an dem photoinduzierten Ladungstransport beteiligt sind^[70]. Bisher wurden hauptsächlich die CW-holographischen Verfahren für die Untersuchung benutzt^[71]. Für Systeme mit kürzeren Desaktivierungszeiten sind die pulsholographischen Verfahren jedoch gleichfalls geeignet.

2.3.3. Rotations- und Translationsdiffusion in Flüssigkeiten

In der Diskussion wurde bisher angenommen, daß die untersuchten Moleküle durch die Einlagerung in eine Matrix eine feste Orientierung gegenüber der Polarisation des Anregungs- und Detektionslichtes haben. Werden die Experimente jedoch in flüssiger Phase durchgeführt, dann können sich die Moleküle in der Probe bewegen, und man beobachtet Diffusion. Da das Laserlicht linear polarisiert ist, regen die beiden interferierenden Laserpulse hauptsächlich Moleküle an, die ein Übergangsmoment parallel zum elektrischen Vektor der Lichtwelle besitzen. Somit wird nicht nur ein räumliches Modulationsmuster angeregter Zustände erzeugt, sondern auch eine Photos Selektion bevorzugt ausgerichteter Moleküle erreicht. Berücksichtigt man nun das Verhältnis der Polarisationen von Detektionspuls und Anregungspulsen, so läßt sich die Rotationsdiffusion der angeregten Moleküle in Lösung beobachten^[44, 54]. Wie in zeitaufgelösten Fluoreszenzdepolarisationsexperimenten^[72, 73] wird das Abklingen des „transienten“ Gitters mit zwei zeitabhängigen Signalen $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$ gemessen, die für parallele und senkrechte Polarisation von Detektionspuls zu Anregungspulsen erhalten werden. Eine detaillierte Analyse^[44, 54] der Zeitabhängigkeit der Signale zeigt, daß die Summe $S(t)$ der beiden Signale einen exponentiellen Abfall mit einer Zerfallsgeschwindigkeitskonstante $k = 1/\tau$ ergibt, wobei τ die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Moleküle ist. Berechnet man die Differenz $D(t)$ der beiden Signale $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$ und bildet den Quotienten $R(t) = D(t)/S(t)$, so weist $R(t)$ erneut einen exponentiellen Abfall auf mit einer Konstante $k_R = 1/\tau_R$,

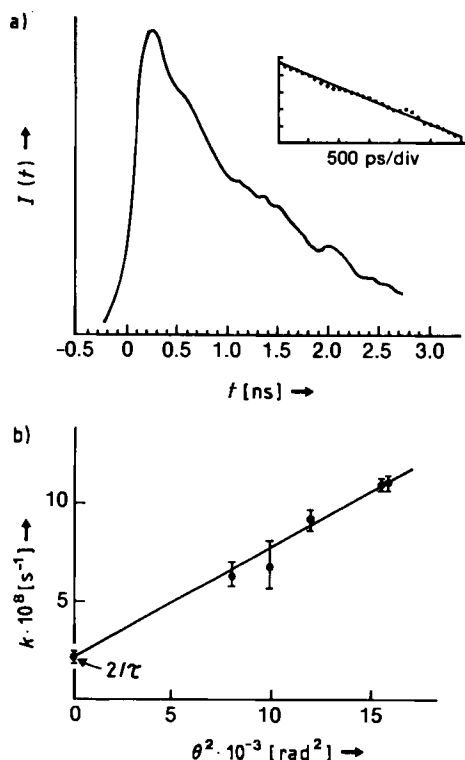


Fig. 14. a) Das Abklingen der Intensität $I(t)$ des Nachweispulses als Funktion der Verzögerungszeit t . Aus der logarithmischen Auftragung (oben rechts) ergibt sich die Desaktivierungskonstante k als Steigung. b) Die Desaktivierungskonstante k als Funktion des Quadrats des Einfallswinkels θ . Aus der Steigung ergibt sich der Diffusionskoeffizient D und aus dem Ordinatenabschnitt $2/\tau$. Nach [56].

wobei τ_R die Rotationsrelaxationszeit bezeichnet. Somit ist es möglich, durch die beiden zeitabhängigen Messungen von $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$, Relaxationsprozesse, die durch die Lebensdauer charakterisiert sind, zu trennen von der Rotationsdiffusion. In Fig. 15a sind die beiden Abklingkurven $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$ für Rhodamin B in *n*-Propanol dargestellt, wie sie von Fayer et al.^[54] erhalten wurden. Fig. 15b zeigt die zugehörige Auftragung von $S(t)$ und $R(t)$, womit die Lebensdauer τ bzw. die Rotationsrelaxationszeit τ_R bestimmt werden können.

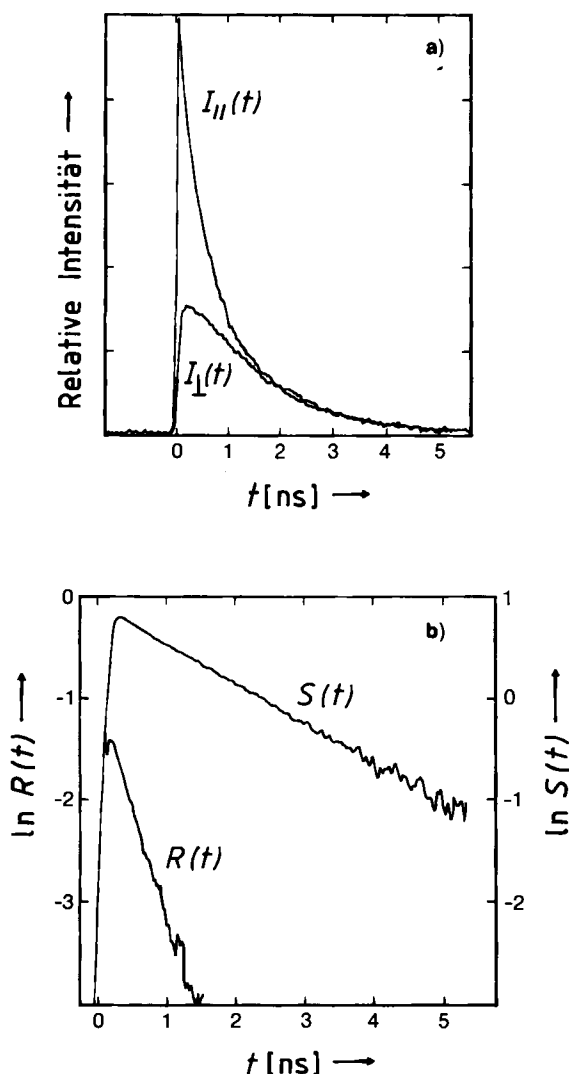


Fig. 15. a) Das Abklingen der Detektionsintensität für ein nichtstationäres Gitter, wobei die Polarisation des Nachweisstrahls parallel ($I_{\parallel}(t)$) und senkrecht ($I_{\perp}(t)$) zur Polarisation der Anregungspulse ist. Als Probe wurde Rhodamin B in *n*-Propanol verwendet. b) $S(t)$ und $R(t)$, berechnet aus den Kurven in a). Die Steigungen des abfallenden Teils von $S(t)$ und $R(t)$ ergeben die Lebensdauer τ bzw. die Rotationsrelaxationszeit τ_R . Nach [54].

Es erscheint interessant, daß die so bestimmte Lebensdauer mit einem dritten Experiment überprüft werden kann. Stellt man die Polarisation des Detektionspulses auf einen Winkel von 54.7° („magic angle“) relativ zur Polarisation der Anregungspulse ein, so ist der beobachtete exponentielle Abfall des Signals $I_M(t)$ unabhängig von den Rotationsbewegungen der Moleküle, und man erhält direkt die Lebensdauer. Die beiden getrennt gewonnenen Werte für τ können nun verglichen werden^[44, 54].

Prinzipiell ist auch die Diffusion von Molekülen in flüssiger Phase senkrecht zu den Gitterebenen (Translation) mit der holographischen Technik beobachtbar. Dies setzt jedoch voraus, daß die Moleküle innerhalb der Lebensdauer ihrer angeregten Zustände den halben Gitterabstand Λ durch Diffusion überwinden können. Diese Begrenzung entfällt, wenn die Moleküle durch Photoproduktbildung markiert werden^[47, 74]. Für die Beobachtung sehr langsamer Diffusionsprozesse, wie sie in Abschnitt 2.3.4 behandelt werden, ist dies von großer Bedeutung.

Die Untersuchung der Rotations- und Translationsdiffusion in Flüssigkeiten ist sehr nützlich, um Informationen über die Struktur von Flüssigkeiten und über die Wechselwirkung von gelösten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen zu erhalten^[72–78]. Bisher wurden solche Untersuchungen mit zeitaufgelöster Absorptions-^[79] und Fluoreszenzdepolarisationspektroskopie^[72, 73] im Pikosekundenbereich durchgeführt. Mit der Technik des „transienten Gitters“ steht eine weitere, sehr genaue Untersuchungsmethode zur Verfügung. Wird diese Technik kombiniert mit Fluoreszenzdepolarisationsmessungen, so können auch die bisher nicht meßbaren Unterschiede der Rotationsrelaxationszeiten von Molekülen im angeregten und im Grundzustand bestimmt werden. Diese Unterschiede wurden auf bis zu 30% geschätzt^[54].

2.3.4. Holographische Untersuchungen von Polymeren

Zur aktuellen Frage nach der Dynamik von Polymerketten in Lösung und in reinen Polymer-Netzwerken ist bereits seit einiger Zeit bekannt, daß genau unterschieden werden muß zwischen kollektiven und individuellen Kettenbewegungen, d.h. Monomerbewegungen ohne bzw. mit einer relativen Verschiebung des Massenschwerpunkts^[80]. Während kollektive Bewegungen seit längerem gut beobachtet werden können, z.B. mit dynamischer Lichtstreuung^[81], war die individuelle Bewegung der Ketten, die als Selbstdiffusion beschrieben wird, bis vor kurzem nur schwer zugänglich. Der Grund dafür ist der sehr langsame Diffusionsprozeß mit einem Diffusionskoeffizienten D im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-11} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Da die Dauer eines Diffusionsexperiments proportional zum Quadrat der Diffusionsdistanz ist, führen klassische Markierungstechniken^[82], die makroskopische Diffusionsbereiche (0.1–1 cm) verwenden, zu extrem langen Beobachtungszeiten in der Größenordnung mehrerer Tage bis Monate. Wird jedoch die Diffusionsdistanz auf den mikroskopisch kleinen Gitterabstand (1–10 μm) eines Interferenzbildes reduziert, so kann die Beobachtungszeit um bis zu acht Größenordnungen verringert werden. Léger und Rondelez et al.^[47, 57, 58] untersuchten mit der holographischen Technik erfolgreich die Selbstdiffusion von Polystyrolketten in Benzol, wobei sie die Polymerketten mit einem photochromen Marker (Label) versahen. Nach den holographischen Anregungspulsen kennzeichnen die photochromen Marker die Maxima und Minima des Gitters, welche dann durch Diffusion wieder ausgeglichen werden. Somit kann durch die holographische Technik (in Ergänzung zu Abschnitt 2.3.3) auch eine *sehr langsame* Diffusion gut beobachtet werden. Dies ist nicht nur für Polymere in Lösung von Interesse, sondern auch für Diffusion von Polymerketten – insbeson-

dere von niedermolekularen Zusätzen wie Weichmachern – in einem reinen Polymer-Netzwerk^[59] oder für biologische Prozesse wie Proteindiffusion an Zelloberflächen^[83] und anderes.

Eine weitere Anwendung der holographischen Technik ist die Bestimmung der Kettenlänge von Polymeren. So wurde z. B. die Photopolymerisation von Budadiin-Einkristallen mit einem holographischen Experiment beobachtet^[84]. Dabei wurde versucht, das Anwachsen der polymeren Ketten über den Gitterabstand hinaus zu erfassen. Bisher übertraf das Kettenwachstum nicht die räumliche Auflösung des Hologramms, so daß nur eine obere Grenze für die Kettenlänge angegeben werden konnte. Diese Untersuchungen wurden mit einer CW-holographischen Technik durchgeführt, sind im Prinzip aber auch mit einer pulsholographischen Technik möglich^[62].

2.3.5. Optische Erzeugung von Ultraschallwellen durch nichtstationäre Gitter

In diesem Beitrag wurde bisher eine lokale Erhitzung durch die *Absorption* der interferierenden Laserpulse nicht berücksichtigt. Bei geringer Laserleistung ist dieser Effekt vernachlässigbar^[44]. Werden jedoch große Laserleistungen in kurzen Pulsen konzentriert, so kann eine beträchtliche Erhitzung der Probe eintreten^[44, 45, 50, 51, 85–87]. Da diese Erhitzung durch die strahlungslose Relaxation der angeregten Moleküle verursacht wird, ist sie auf die lokalen Maxima des Interferenzbildes lokalisiert und ruft dort eine thermische Ausdehnung hervor. Dadurch wird die Dichte in den Maxima reduziert und in den Minima erhöht. Als Ergebnis entstehen zwei gegenläufige Dichtewellen, die zu einer stehenden Dichtewelle führen. Diese Ultraschallwelle ist auch noch anwesend, wenn die Anregungspulse die Probe bereits verlassen haben. Es liegt nahe, daß die Wellenlänge dieser Welle durch den Gitterabstand Λ bestimmt ist. Dieser läßt sich mit dem Winkel θ einfach über einen weiten Bereich von ca. 1 mm bis 0.1 μm (vgl. Gleichung (1)) ändern, so daß akustische Frequenzen von etwa 3 MHz bis 3 GHz erzeugt werden können. Da die oszillierenden Dichteänderungen in der Probe Oszillationen der Amplitude n_1 des Brechungsindex hervorrufen, kann die Ultraschallwelle mit zeitverzögerten Detektionspulsen in der beschriebenen Weise nachgewiesen werden. Ein Ergebnis zeigt Fig. 16c für eine $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösung von Malachitgrün in Ethanol^[45]. Hierbei wurde die Anregungswellenlänge im Absorptionsbereich von Malachitgrün gewählt.

Ein anderer Mechanismus für die Erzeugung von Ultraschallwellen durch nichtstationäre Gitter geht auf die stimulierte Brillouin-Streuung zurück^[88, 89]. Dabei wird ein Photon höherer Frequenz in einem der beiden interferierenden Strahlen vernichtet und ein Photon niedrigerer Frequenz in dem anderen Strahl erzeugt. Das Ergebnis ist ein akustisches Phonon (Schwinguingsquant) mit der Differenzfrequenz der beiden Photonen. Zusätzlich zum Energieerhaltungssatz muß dabei auch der Impulserhaltungssatz erfüllt sein. Die Frequenzbreite in den beiden Laserstrahlen ist immer groß genug, um bei jedem Einfallswinkel θ eine wirksame Phononenerzeugung zuzulassen. Es sollte betont werden, daß bei diesem Mechanismus *keine Absorption* und damit keine Erhitzung stattfindet. Viel-

mehr erzeugt das elektromagnetische Feld direkt die akustische Welle in dem Material. Deshalb kann dieser Effekt ohne Absorption, also im reinen Lösungsmittel beobachtet werden (Fig. 16a). Eine detaillierte Betrachtung zeigt, daß beide Mechanismen unterschiedliche Zeitabhängigkeiten aufweisen, wodurch sie separiert werden können. In Fig. 16b ist ein Fall dargestellt, wo beide Mechanismen sichtbar werden, da die Konzentration von Malachitgrün sehr niedrig gewählt wurde. Beide Mechanismen müssen berücksichtigt werden, wenn das abklingende Signal eines nichtstationären Gitters in den zuvor beschriebenen Experimenten ein oszillatorisches Verhalten zeigt^[56, 85, 87, 89].

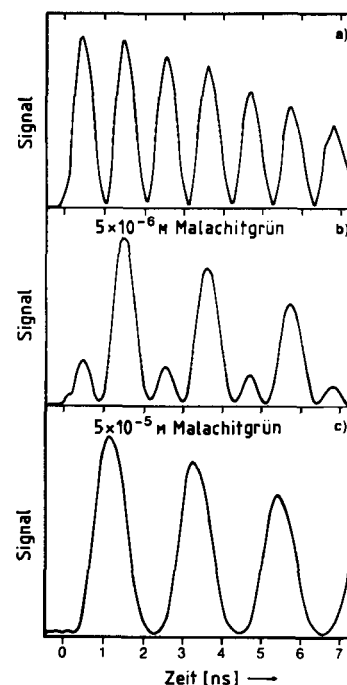


Fig. 16. Optisch erzeugte Ultraschallwellen in a) reinem Ethanol, b) und c) Malachitgrün in Ethanol (ansteigende Konzentrationen). In reinem Ethanol ist Brillouin-Streuung die Ursache für die Erzeugung der Ultraschallwellen, in den Malachitgrün-Lösungen kommt ein Erhitzungseffekt entsprechend der Absorption der Laserpulse hinzu. Nach [45].

Da Ultraschallwellen optisch in Flüssigkeiten und Festkörpern erzeugt werden können, gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten^[45, 50]. So eignet sich diese Technik für die zerstörungsfreie akustische Materialprüfung, zur Messung anisotroper elastischer Konstanten, akustischer Dämpfung, isotroper und anisotroper thermischer Diffusion, photoelastischer Konstanten und einer Reihe anderer interessanter Materialeigenschaften.

3. Neue Materialien für holographische Aufzeichnungen

3.1. Konventionelle Materialien

In diesem Fortschrittsbericht wurde bisher gezeigt, wie die Bildung und das Abklingen eines Hologramms verwendet werden können, um Information über eine Vielfalt von chemischen und physikalischen Prozessen zu erhalten. Im folgenden wird dieser Ansatz umgekehrt und nun gezeigt,

wie solche photochemischen Untersuchungen zur Entwicklung einer neuen Klasse holographischer Materialien führen können.

Viele Materialien wurden schon für die holographische Aufzeichnung in Betracht gezogen. Darüber wurde bereits zusammenfassend berichtet^[90,91]. Tabelle 1 enthält einige wenige dieser Materialien. Man kann mehrere Qualitätskriterien für holographische Materialien aufstellen. So ist eine relativ hohe Hologrammeffizienz erforderlich, die allerdings nicht 100% erreichen muß. Die Photoempfindlichkeit sollte groß sein, d.h. die Zeit, um maximale Effizienz bei gegebener Bestrahlungsintensität zu erreichen, sollte möglichst kurz sein. Ferner sollte das Material in einem Spektralbereich empfindlich sein, für den kommerzielle Laser erhältlich sind. Schließlich darf das Hologramm nicht durch das Lesen gelöscht werden, weshalb das aufgezeichnete Interferenzbild fixiert werden muß. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß keines der Materialien alle diese Anforderungen erfüllt. Jedoch hat sich dichromathaltige Gelatine für viele Anwendungen bewährt^[92].

Tabelle 1. Übersicht über die Eigenschaften einiger Materialien für holographische Aufzeichnungen.

Material	Vorteil	Nachteil
Dichromathaltige Gelatine	großes n_1 Hologrammeffizienz dünne Schichten	spektraler Empfindlichkeitsbereich Aufzeichnungsgeschwindigkeit Passivierung begrenzte Standzeit
Photopolymere	Entwicklung durch Belichtung keine Schrumpfung inert einfacher Überzug (Coating)	spektraler Empfindlichkeitsbereich kleines n_1 Hologrammeffizienz dicke Überzüge (Coatings)
Photographischer Film	spektraler Empfindlichkeitsbereich chemische Verstärkung Reproduzierbarkeit	mittlere Hologrammeffizienz geringe Auflösung
Photoresist	Hologrammeffizienz einfacher Überzug (Coating) Stabilität	spektraler Empfindlichkeitsbereich Aufnahmegeschwindigkeit Linearität
Thermoplaste	„selbstentwickelnd“ hohe Empfindlichkeit gezieltes Löschen möglich (Schreiben, Lesen, Löschen)	spektraler Empfindlichkeitsbereich Hologrammeffizienz Auflösung

Ein erheblicher Nachteil aller bisher vorhandenen Materialien ist ihr begrenzter spektraler Empfindlichkeitsbereich. Dies verringert die Zahl der direkt benutzbaren Laser beträchtlich. Dichromathaltige Gelatine kann zum Beispiel nicht für Wellenlängen oberhalb 500 nm verwendet werden^[92]. Spektrale Empfindlichkeit bis zu Wellenlängen von 748 nm wurde für einen photographischen Film von Kodak (649 F oder 120-01) erreicht^[93]. Versuche, dichromathaltige Gelatine oder photographischen Film von holographischer Qualität (Auflösung) für größere Wellenlängen zu sensibilisieren, haben bisher nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt. So gibt es bis heute kein Material, das für Wellenlängen oberhalb 750 nm empfindlich ist und zur holographischen Aufzeichnung eingesetzt werden kann. Diese Situation ist äußerst unbefriedigend, denn sie bedeutet, daß gerade für die gut handhabbaren und billigen Diodenlaser wie den GaAlAs- (800–900 nm) oder den

GaInAsP-Laser (1.2–1.6 μm) keine holographischen Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung stehen. Als ein Ergebnis der photochemischen Untersuchungen, die im ersten Teil dieses Artikels beschrieben wurden, konnte eine neue Methode entwickelt werden, um mit einer Zweiphotonen-Vierniveau(2P4N)-Photochemie Hologramme im roten und infraroten Spektralbereich erzeugen zu können^[94,95]. Zusätzlich zu ihrer spektralen Empfindlichkeit haben diese Materialien den Vorteil, selbstentwickelnd zu sein und keinen Fixierungsschritt zu benötigen. Weiterhin kann bei diesen Materialien die Hologrammaufnahme mit einer zusätzlichen Lichtquelle zeitlich und räumlich ein- und ausgeschaltet (Gate-Prozeß) werden.

3.2. Zweiphotonen-Vierniveau (2P4N)-Photochemie zur holographischen Aufzeichnung

Die meisten Materialien für holographische Aufzeichnungen benutzen photochemische Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeit der Produktbildung linear von der Lichtintensität abhängt. Das entsprechende 1P2N-Schema wurde bereits in Fig. 5 dargestellt. Für die zugehörige Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k gilt

$$k \sim \varepsilon I \quad (16)$$

Verwendet man nun ein solches 1P2N-System zur holographischen Aufzeichnung, dann wird deutlich, daß sowohl beim Schreiben des Hologramms (vgl. Fig. 1 und 5) als auch beim Lesen Photochemie stattfindet, wenn beide Prozesse bei derselben Wellenlänge ablaufen. Daß Lese- und Schreibwellenlänge identisch sind, ist aus einer Reihe von Gründen im allgemeinen erforderlich^[3–5]. Die beim Lesen auftretende Photochemie führt dann zu einem zunehmenden Löschen der holographischen Information. Für 1P2N-Materialien gibt es zwei Wege, den Löschvorgang beim Lesen zu unterdrücken oder zu beseitigen. Beim ersten, weniger zufriedenstellenden Verfahren wird einfach die Lichtintensität des Lesestrahls verringert, so daß die ablaufende Photochemie auf ein erträgliches Maß reduziert wird. Das am häufigsten verwendete Verfahren zur Beseitigung des Löschvorgangs besteht aber darin, das Hologramm durch einen Fixierungsprozeß für den Lesestrahl unzerstörbar zu machen. Für dichromathaltige Gelatine und Silberhalogenidfilme ist dies ein chemischer „Naßprozeß“.

Ein weiterer Nachteil der 1P2N-Materialien tritt auf, wenn man versucht, ihre spektrale Empfindlichkeit in den infraroten Bereich zu erweitern. Bei diesen Systemen kann die zum photochemischen Schritt notwendige Energie nur von einem absorbierten Photon (vgl. Fig. 5) kommen. Es gibt jedoch nur sehr wenige Systeme, die zur Photochemie mit der Absorption eines Photons im roten oder infraroten Bereich fähig sind. Auch neigen gerade diese Systeme dazu, thermisch instabil zu sein. Dies verdeutlicht Tabelle 2 durch den Vergleich von Laserwellenlängen und Bindungsenergien, z. B. sind sowohl AIBN als auch Hexaphenylethan thermisch instabil.

Von mehreren Arbeitsgruppen wurde erkannt, daß die für 1P2N-Systeme geschilderten Probleme nicht auftreten oder beträchtlich abgeschwächt sind, wenn die holographische Aufzeichnung durch Zwei- oder Mehrphoto-

Tabelle 2. Bindungsenergie und entsprechender Wellenlängenbereich einiger Laser.

Bindung	Bindungsenergie [a] [kJ/mol]	Wellenlänge [nm]	Laser	Wellenlängenbereich [nm]
C—H	410	291.7		
C—C	347.3	344.5	Ar ⁺ (UV)	334–364
Cl—Cl	239.3	499.9	Ar ⁺ (VIS)	458–529
Br—Br	189.1	632.8	HeNe	632.8
	140.6	850	GaAlAs	800–900
AIBN	129.7	992		
	112.6	1064	Nd-YAG	1064
			Nd-Glas	
(C ₆ H ₅) ₂ C—C(C ₆ H ₅) ₂	50.2	1906		

[a] Wert für Azobisisobutyronitril (AIBN) aus F. M. Lewis, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 747; alle anderen Werte aus S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 503.

nen-Prozesse herbeigeführt wird^[96,97]. Deshalb wurde versucht, Zweiphotonen-Dreineiveau(2P3N)-Systeme zur holographischen Aufzeichnung heranzuziehen. Das Energieniveauschema solcher Systeme gleicht dem Vierniveauschema in Fig. 5, jedoch mit dem Unterschied, daß A₁ und A₂ zu einem Niveau zusammenfallen. In einem 2P3N-System wird das Aufzeichnungsmedium gleichzeitig mit Licht zweier Frequenzen ω_1 und ω_2 und den zugehörigen Intensitäten I_1 und I_2 bestrahlt. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Produktbildung ist dann gegeben durch (siehe Gleichung (9) und (10b))

$$k \sim \varepsilon_1 I_1 \varepsilon_2 I_2 \tau$$

wobei ε_1 und ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten für die beiden Absorptionsschritte bedeuten und τ die Lebensdauer des Zwischenzustandes.

Betrachtet man den einfachen Fall mit $\omega_1 = \omega_2$, so ist die Produktbildung proportional zu I^2 . Dadurch führt jede Verringerung der Laserintensität im Lesestrahle zu einem quadratischen Effekt bezüglich der Reduzierung des Löschvorganges beim Lesen des Hologramms. Ferner wird die Energie für den photochemischen Schritt nun durch einen Zweiphotonen-Prozeß aufgebracht, so daß es nicht mehr schwierig sein sollte, sowohl ein thermisch stabiles System zu finden als auch rote oder infrarote Strahlung verwenden zu können.

Ein interessanter Fall liegt vor, wenn $\omega_1 > \omega_2$ ist, d. h. die Energiedifferenz vom Grund- zum Zwischenniveau größer ist als vom Zwischenniveau zum Endniveau. Hier wird das Aufzeichnungsmedium mit einem Referenz- und Objektstrahl der Frequenz ω_2 bestrahlt sowie mit einem zusätzlichen, inkohärenten Strahl der Frequenz ω_1 . Eine solche Anordnung wurde bereits im Zusammenhang mit Fig. 12 verwendet. Hologramme, die auf diese Weise hergestellt werden, haben eine Reihe von Vorteilen. Wie im Fall $\omega_1 = \omega_2$ sind entsprechende Materialien für rotes und infrarotes Licht geeignet. Der größte Teil der Energie, die der photochemische Schritt erfordert, wird dabei vom Photon der Frequenz ω_1 aufgebracht, die im UV-Bereich liegen kann. Das zweite Photon muß dann nur noch einen kleinen Energiebetrag beisteuern, um die Photochemie auszulösen, so daß seine Frequenz im IR-Bereich liegen mag. Ein weiterer, wichtiger Vorteil ist, daß das Aufzeich-

nungsmedium bei der Bestrahlung mit ω_2 nur aufzeichnet, d. h. Photochemie zeigt, wenn gleichzeitig auch Strahlung der Frequenz ω_1 auftrifft, denn nur dann ist der Zwischenzustand populiert. Dadurch kann die Aufzeichnung mit Licht der Frequenz ω_1 räumlich und zeitlich ein- und ausgeschaltet (Gate-Prozeß) werden. Ferner ist von vornherein sichergestellt, daß beim Lesen des Hologramms mit ω_2 keine Löschung vorkommen kann. Somit ist die Hologrammaufzeichnung selbstentwickelnd und benötigt keine nachträgliche Fixierung.

Die erste holographische Aufzeichnung durch einen Zweiphotonen-Prozeß gelang mit LiNbO₃ und KTN (KTa_xNb_{1-x}O₃)^[96,97]. Dabei werden Ladungsträger angeregt, die eine makroskopische Änderung der Polarisation im Kristallgitter hervorrufen und über den elektro-optischen Effekt zu Änderungen des Brechungsindex führen. Der wesentliche Nachteil dieser Materialien liegt jedoch darin, daß nur ein virtuelles Zwischenniveau vorliegt. Dadurch ist für den Zweiphotonen-Prozeß keine Resonanzverstärkung möglich, und die schwache Absorption erfordert Spitzenintensitäten für die Bestrahlung von 5 MW/cm². Eine Empfindlichkeitsverbesserung um einen Faktor 100 tritt ein, wenn Cr³⁺ in einen LiNbO₃-Kristall eingebaut wird, wodurch ein echtes Zwischenniveau mit einer Lebensdauer von 500 ns entsteht^[98]. Die resultierende Empfindlichkeit ist aber immer noch um einige Größenordnungen zu niedrig, um mit einem CW-Laser eine holographische Aufzeichnung durchführen zu können.

Allgemein kann gezeigt werden^[95], daß kein 2P3N-System empfindlich genug ist, um die holographische Aufzeichnung mit CW-Lasern zu ermöglichen. Dies läßt sich qualitativ verstehen, wenn man die Rolle betrachtet, die der Zwischenzustand spielt. Um eine große photochemische Produktbildung zu erreichen, sollte die Besetzung dieses Zustandes möglichst groß sein. Das heißt aber, seine Lebensdauer muß lang und der Extinktionskoeffizient ε_1 groß sein. Diese beiden Größen sind jedoch nicht unabhängig voneinander, da die Lebensdauer eines Zustandes und die Oszillatorenstärke des zugehörigen Übergangs umgekehrt proportional zueinander sind. Deshalb gibt es prinzipiell eine obere Grenze für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k eines 2P3N-Systems.

Um für Zweiphotonen-Prozesse holographische Aufzeichnungsmaterialien zu erhalten, die sich für einen Betrieb mit CW-Lasern eignen, müssen die geschilderten Probleme überwunden werden. Dies ist mit einem 2P4N-System (Fig. 5) möglich. Hier gibt es zwei Zwischenniveaus A₁^{*} und A₂. Damit kann die Besetzung von A₁^{*} mit großer Oszillatorenstärke erfolgen, während A₂ unabhängig davon eine lange Lebensdauer haben darf. Es sollte deshalb mit einem solchen System möglich sein, Hologramme mit nur einigen mW/cm² Lichtleistung eines CW-Lasers zu erzeugen.

Viele organische Materialien haben Energieniveauschemata, die dem 2P4N-Schema in Fig. 5 entsprechen. Die Zustände A₁ und A₁^{*} stellen dabei den Grund- und ersten angeregten Singulett-Zustand dar, während A₂ und A₂^{*} Grund- und angeregte Zustände von Isomeren des Moleküls oder dessen Triplett-Zustände sein können. Solche Systeme wurden bereits in Abschnitt 2.2.5 vorgestellt; jedoch ging es dort darum, photochemische Eigenschaften von Molekülen holographisch zu untersuchen, während

jetzt diese Photochemie zur holographischen Aufzeichnung dienen soll. So können Benzophenon^[29] und Carbazol^[94] als Moleküle angesehen werden, die die notwendigen Bedingungen für die 2P4N-Aufzeichnung eines Hologramms erfüllen.

Das holographische System, das in diesem Zusammenhang am intensivsten untersucht wurde, ist Biacetyl, gelöst in einer Polymermatrix^[95]. Die relevanten Absorptionsspektren von Biacetyl zeigt Fig. 17. Das erste Photon mit

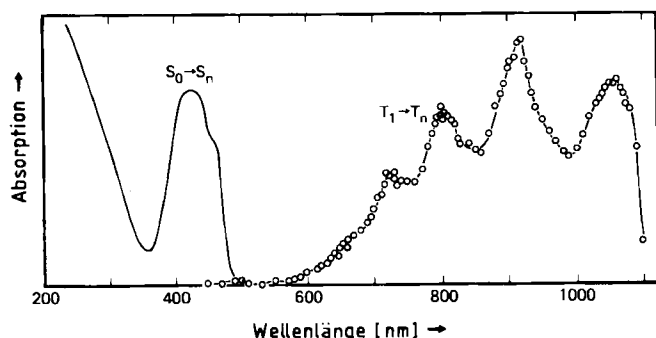


Fig. 17. Die Absorptionsspektren für die Übergänge $S_0 \rightarrow S_n$ und $T_1 \rightarrow T_n$ von Biacetyl. Die Absorption $S_0 \rightarrow S_n$ wurde an einer 300 μm dicken Probe von Biacetyl (15%) in Polycyanacrylat und die Absorption $T_1 \rightarrow T_n$ an einer $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösung von Biacetyl in Tetrachlormethan gemessen.

einer Wellenlänge kleiner als 500 nm regt das Biacetylmolekül in einen höheren Singulett-Zustand S_n an. Das zweite Photon erzeugt dann das Hologramm dadurch, daß es die Spezies von T_1 in einen höheren, reaktiven Triplett-Zustand T_n bringt. Der Spektralbereich für das zweite Photon liegt zwischen 600 und 1100 nm. Die Hologrammbildung mit Biacetyl^[95] ist in Fig. 18 dargestellt. Die experimentelle

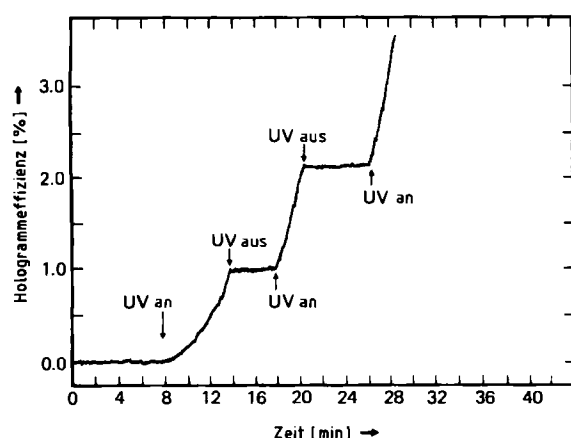


Fig. 18. Das zeitliche Ein- und Ausschalten der Hologrammaufnahme für Biacetyl (15%) in Polycyanacrylat als ein Zweiphotonen-Vierniveau-Aufzeichnungsmaterial. Das „Schalten“ geschieht mit einem UV-Lichtstrahl (ω_1), während die hologrammerzeugenden Strahlen (ω_2) die Probe ständig belichten.

Anordnung gleicht dabei der in Fig. 12. Für Bestrahlung mit der UV-Frequenz ω_1 wurde eine Hg-Lampe benutzt, ein Krypton-Ionenlaser lieferte die IR-Strahlung (752.5 nm) mit ω_2 . Wird das UV-Licht eingeschaltet, so beginnt das Hologramm zu wachsen. Entsprechend kann das Hologrammwachstum durch Ausschalten des UV-Lichtes gestoppt werden. Wesentlich ist, daß das Hologramm bei al-

leiniger Bestrahlung mit ω_2 stabil bleibt, d.h. gelesen werden kann, ohne daß ein chemischer Entwicklungsschritt zur Fixierung notwendig ist. Somit ist durch einfaches Ausschalten des UV-Lichtes das Hologramm bereits entwickelt und fixiert.

3.3. Anwendungen von 2P4N-Materialien

Als Beispiel für eine typische holographische Anwendung ist in Fig. 19 die Aufnahme eines dreidimensionalen Bildes mit Biacetyl/Polycyanacrylat als 2P4N-Material gezeigt^[99]. Dieses Hologramm wurde mit 752.5-nm-Licht geschrieben und gelesen. Ein bereits erwähnter Vorteil bei der Aufzeichnung mit 2P4N-Materialien ist die Möglichkeit, die Aufnahme räumlich und zeitlich ein- und auszuschalten. Unter dem räumlichen „Schalten“ versteht man die Möglichkeit, z. B. mit einem fokussierten UV-Strahl (ω_1) in einer mit zwei kohärenten IR-Strahlen (ω_2) breit ausgeleuchteten Fläche an bestimmten Punkten Hologramme zu erzeugen. Durch Steuern des fokussierten UV-Strahles kann man dann z. B. einen holographischen Film aufnehmen, indem ein holographisches Bild neben das andere gesetzt wird. Die zeitliche Schaltmöglichkeit ermöglicht es dabei, die Hologramme in einem genau definierten Zeitablauf einzuschreiben.

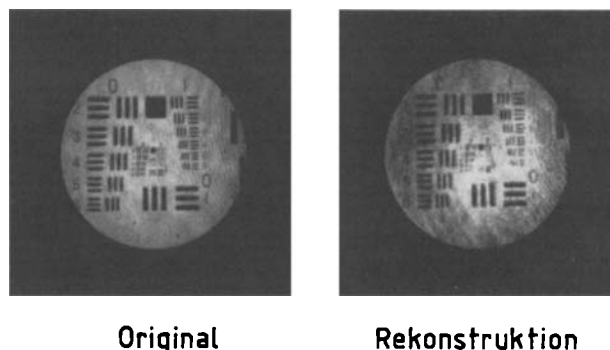


Fig. 19. Ein Zweiphotonen-Hologramm einer Auflösungstestkarte.

In Zukunft werden Hologramme vermutlich vor allem zur Herstellung von allen Arten von optischen Elementen verwendet werden. Solche holographisch optischen Elemente (HOEs) benutzen die Möglichkeit, eine einfallende Welle durch ein Interferenzmuster zu verändern. Das einfachste HOE ist das holographische Gitter, das in Abschnitt 2.1 beschrieben und später zur Beobachtung der Photochemie herangezogen wurde. Ein weiteres Beispiel ist die holographische Linse, deren Herstellung in Fig. 20 skizziert ist. Dabei wird ein holographisches Bild von einer „echten“ Linse in dem Aufzeichnungsmedium erzeugt. Entfernt man anschließend die Linse und bestrahlt das Hologramm mit der Referenzwelle, so wird die ursprüngliche Objektwelle rekonstruiert, d.h. das auftreffende Licht wird fokussiert. Der grundlegende Vorteil von solchen HOEs liegt damit auf der Hand: Komplizierte und teure optische Systeme müssen nur einmal hergestellt werden und können dann schnell und billig sowie in hoher Stückzahl in ein einfaches Stück Plastik kopiert werden. Dies ist vor allem wichtig für die Verwendung von HOEs in Verbindung mit den billigen Diodenlasern. Eine Reihe weiterer Vorteile, z. B. die Speicherung mehrerer HOEs überein-

ander oder die mehrfachen optischen Funktionen, welche ein HOE übernehmen kann, wurden in neueren Übersichten zusammengefaßt^[100].

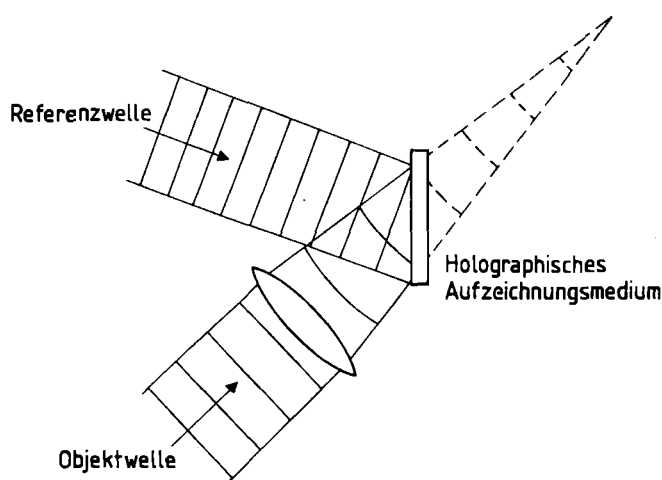


Fig. 20. Schema zur Herstellung einer holographischen Linse.

Als ein abschließendes Beispiel für die Verwendung der 2P4N-Materialien im Infraroten, sei noch die Herstellung von Bausteinen für die integrierte Optik diskutiert^[101]. Das allgemeine Prinzip zur Herstellung solcher Bausteine zeigt Fig. 21. Die beiden interferierenden Strahlen schneiden sich innerhalb eines schmalen optischen Wellenleiters, der aus einer dünnen Biacetyl/Polycyanoacrylat-Schicht zwischen zwei Glasplatten besteht. Trifft am Kreuzungspunkt dieser Strahlen noch zusätzlich ein UV-Strahl auf, so kann in diesem Bereich ein Hologramm gebildet werden. Auf diese Weise kann z. B. ein optischer Richtkoppler in dem Wellenleiter erzeugt werden^[102]. Dieser lenkt dann einen bestimmten Teil eines Lichtstrahls in eine andere Richtung ab. Solche integrierten optischen Bausteine können ebenfalls mit 2P4N-Materialien von geringer Photoempfindlichkeit hergestellt werden, da die IR-Strahlen auch bei geringen Eingangsleistungen (Milliwattbereich) innerhalb der dielektrischen Schicht durch die Einschränkung auf wenige μm zu hohen Leistungsdichten (Kilowattbereich) anwachsen.

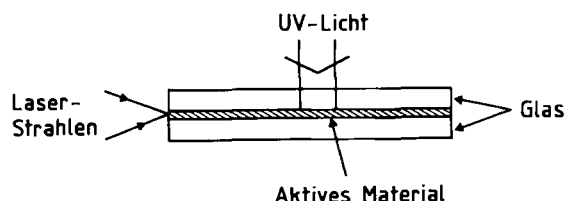


Fig. 21. Herstellung eines optischen Richtkopplers in einem Wellenleiter, dessen aktives Material für Zweiphotonen-Vierviel-Photochemie geeignet ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Artikel wurde erörtert, wie eine Anzahl von Material- und Molekül-spezifischen Parametern mit holographischen Techniken untersucht werden können. Photochemie aus angeregten Zuständen, Energietransfer, Rota-

tionsrelaxation, Ladungstransport, Polymerisation – um nur einige zu nennen – können mit der holographischen Technik bequem und grundlegend untersucht werden. Dabei kann man, der Fragestellung angepaßt, zwischen einer CW- und einer Puls-Version der Methode wählen. Im Vergleich zu konventionellen spektroskopischen Methoden ergibt sich eine Reihe von Vorteilen. Diese Vorteile werden die Anwendung der Methode in Zukunft bestimmen. So dürften vor allem photochemische Festkörperreaktionen in glasigen oder kristallinen Materialien zunehmend mit holographischen Methoden untersucht werden, wobei sich vor allem Reaktionen von Polymeren wie Vernetzung, Restpolymerisation und Zersetzung anbieten. Dynamische Prozesse (z. B. Diffusion) von synthetischen und biologischen Makromolekülen können mit der holographischen Technik in Zukunft über einen erheblich größeren Bereich untersucht werden. Für die Anwendung auf biologische Probleme könnten vor allem die sehr kleinen Probenflächen von Vorteil sein, wodurch z. B. Diffusionsphänomene und Energieübertragungsmechanismen auf begrenztem Raum beobachtet werden können. Für alle Arten von anisotropen Transport- und Reaktionsvorgängen wird die holographische Technik durch die einfache Änderung der Orientierung des holographischen Gitters eine besonders geeignete Untersuchungsmethode sein. Die Erzeugung von Ultraschallwellen mit holographischen Gittern bietet im Bereich der zerstörungsfreien Materialprüfung ganz neue Möglichkeiten. Als dynamische Methode könnte diese Technik die bisher schon weitverbreitete holographische Interferometrie wirkungsvoll ergänzen. Die elastischen Konstanten und Dämpfungsparameter, die sich dabei ermitteln lassen, können wichtige Aufschlüsse für den technischen Einsatz von Materialien geben. Dies sind einige Beispiele, in denen die in diesem Beitrag geschilderten holographischen Untersuchungsmethoden in Zukunft an Bedeutung gewinnen könnten.

Weiterhin wurde gezeigt, wie die photochemische Information, die mit holographischen Methoden erhalten wird, genutzt werden kann, um neue Klassen von Materialien für holographische Aufzeichnungen zu entwickeln. Dieser Aspekt wurde durch die Diskussion der IR-empfindlichen 2P4N-Aufzeichnungsmaterialien erläutert. Solche Materialien bieten durch die damit verbundene räumliche und zeitliche Schaltbarkeit des Aufzeichnungsprozesses sowie durch ihre Empfindlichkeit in einem Wellenlängenbereich, in dem die billigen und breit einsetzbaren Halbleiterlaser arbeiten, neue Möglichkeiten der holographisch-optischen Informationsaufzeichnung. Insbesondere im Bereich der holographisch-optischen Elemente, die auch als passive Elemente in der integrierten Optik und optischen Kommunikationstechnologie eingesetzt werden können, dürfte die Anwendung solcher Materialien von Bedeutung sein. Da bisher lediglich das Prinzip der 2P4N-photochemischen Aufzeichnungen an einigen Beispielen gezeigt wurde, bleibt viel Entwicklungsarbeit zu leisten, um die chemischen und photophysikalischen Kenntnisse in technisch nützliche Anwendungen umzusetzen.

Beide Autoren möchten die fruchtbare Zusammenarbeit mit einer Reihe von Kollegen und Mitarbeitern hervorheben, deren Namen in den Literaturzitate dieses Berichtes erscheinen. C. B. dankt der VW-Stiftung für die großzügige fi-

nanzielle Unterstützung der experimentellen Arbeit und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe. D. M. B. dankt für die finanzielle Unterstützung durch das Office of Naval Research und das U. S. Army Research Office.

Eingegangen am 10. Mai 1983 [A 464]

- [1] D. Gabor, *Nature (London)* 151 (1948) 777; *Proc. R. Soc. London A* 197 (1949) 454; *Proc. Phys. Soc. London B* 64 (1951) 449.
- [2] E. N. Leith, J. Upatnieks, *J. Opt. Soc. Am.* 52 (1962) 1123; 54 (1964) 1295.
- [3] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, L. H. Lin: *Optical Holography*, Academic Press, New York 1971.
- [4] H. M. Smith: *Principles of Holography*, Wiley-Interscience, New York 1969.
- [5] H. Kiemle, D. Röss: *Einführung in die Technik der Holographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1969.
- [6] Y. I. Ostrovsky, M. M. Butusov, G. V. Ostrovskaya: *Interferometry by Holography*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 20, Springer, Berlin 1980.
- [7] W. Schuman, M. Dubas: *Holographic Interferometry*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 16, Springer, Berlin 1979.
- [8] G. von Bally: *Holography in Medicine and Biology*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 18, Springer, Berlin 1979.
- [9] B. Hill in N. H. Farhat: *Advances in Holography*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York 1977.
- [10] D. L. Staebler in H. M. Smith, „Holographic Recording Materials“, *Top. Appl. Phys.* 20 (1977).
- [11] D. Casasent, „Optical Data Processing“, *Top. Appl. Phys.* 23 (1978).
- [12] S. H. Lee, „Optical Information Processing“, *Top. Appl. Phys.* 48 (1981).
- [13] B. J. Chang, C. D. Leonard, *Appl. Opt.* 18 (1979) 2407.
- [14] D. H. Close, *Opt. Eng.* 14 (1975) 408.
- [15] V. E. Wood, N. F. Hartman, C. M. Verber, R. P. Kenan, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 1214; W. J. Tomlinson, H. P. Webber, C. A. Pryde, E. A. Chandross, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 303; T. Tamir, „Integrated Optics“, *Top. Appl. Phys.* 7 (1979); A. Wuthrich, W. Lukosz, *Appl. Phys.* 21 (1980) 55.
- [16] W. S. Boyle, *Sci. Am.* 237 (1977) Nr. 2, 40.
- [17] A. L. Schawlow, C. H. Townes, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1940.
- [18] E. Garmire in T. Tamir „Integrated Optics“, *Top. Appl. Phys.* 7 (1979).
- [19] H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* 48 (1969) 2909.
- [20] D. M. Burland, C. Bräuchle, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 4502.
- [21] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York 1962, S. 155.
- [22] Z. G. Szabo in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper: *Theory of Kinetics*, Elsevier, Amsterdam 1969.
- [23] G. C. Bjorklund, D. M. Burland, D. C. Alvarez, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4321.
- [24] D. M. Burland, G. C. Bjorklund, D. C. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7117.
- [25] F. W. Deeg, J. Pinsl, C. Bräuchle, J. Voigtländer, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [26] C. Bräuchle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [27] C. Bräuchle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 603.
- [28] M. V. George, J. A. Scaliano, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 492; J. N. Pitts Jr., J. K. S. Wan, E. A. Schuck, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3006.
- [29] C. Bräuchle, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1223, 618.
- [30] G. O. Schenk, M. Czesla, K. Eppinger, G. Matthias, M. Pape, *Tetrahedron Lett.* 1967, 193; G. O. Schenk, G. Matthias, *ibid.* 1967, 699.
- [31] N. Filipescu, F. L. Minn, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1544.
- [32] J. Chilton, L. Giering, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1865.
- [33] H. Murai, K. Obi, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2446; H. Murai, M. Jinguji, K. Obi, *ibid.* 82 (1978) 38.
- [34] C. Bräuchle, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2515.
- [35] D. M. Burland, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 113 (1977) 151; D. M. Burland, F. Carmona, J. Pacansky, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 221.
- [36] B. Dellinger, M. A. Paczkowski, R. M. Hochstrasser, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3242.
- [37] D. M. Burland, F. Carmona, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 50 (1979) 279.
- [38] H. de Vries, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1851.
- [39] M. A. Paczkowski, R. Pierce, A. B. Smith III, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 5.
- [40] U. Schmitt, D. M. Burland, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 720.
- [41] N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, *Chem. Rev.* 78 (1978) 125.
- [42] R. Loudon: *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford 1973, S. 56ff.
- [43] P. Crabbé: *ORD and CD in Chemistry and Biochemistry*, Academic Press, New York 1972; H. B. Kagan: *Stereochemistry*, Vol. 2, Thieme, Stuttgart 1977.
- [44] A. von Jena, H. E. Lessing, *Opt. Quant. Elect.* 11 (1979) 419 und zit. Lit.
- [45] M. D. Fayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 63 und zit. Lit.
- [46] D. R. Lutz, K. A. Nelson, C. R. Gochanour, M. D. Fayer, *Chem. Phys.* 58 (1981) 325.
- [47] H. Hervet, W. Urbach, F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2725.
- [48] S. L. Shapiro, „Ultrashort Light Pulses“, *Top. Appl. Phys.* 18 (1977).
- [49] D. W. Phillion, D. J. Kuizenga, E. A. Siegman, *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975) 85 und zit. Lit.
- [50] H. J. Eichler, *Opt. Acta* 24 (1977) 631 und zit. Lit.
- [51] H. J. Eichler, G. Salje, H. Stahl, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5383.
- [52] D. W. Pohl, S. E. Schwarz, V. Imiger, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 32.
- [53] H. J. Eichler, P. Glotzbach, B. Kluzowski, *Z. Angew. Phys.* 28 (1970) 303.
- [54] R. S. Moog, M. D. Ediger, S. G. Boxer, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4694.
- [55] F. W. Deeg, J. Pinsl, C. Bräuchle, unveröffentlicht.
- [56] J. R. Salcedo, A. E. Siegmund, D. D. Dlott, M. D. Fayer, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 131.
- [57] H. Hervet, L. Léger, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1681.
- [58] L. Léger, H. Hervet, F. Rondelez, *Macromolecules* 14 (1981) 1732.
- [59] J. Constandin, H. Sillescu, R. Voelkel, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 3 (1982) 649.
- [60] R. Baltramiejunas, K. Jarasinomas, J. Vaitkus, D. Veleckas, *Opt. Commun.* 18 (1976) 47.
- [61] D. M. Friedrich, S. A. Klem, *Chem. Phys.* 41 (1979) 153.
- [62] C. Bräuchle, Habilitationsschrift, Universität München 1982.
- [63] A. S. Davydov: *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York 1971.
- [64] I. Berlman: *Energy Transport Properties of Aromatic Compounds*, Academic Press, New York 1973.
- [65] D. M. Burland, A. H. Zewail, *Adv. Chem. Phys.* 40 (1979) 369.
- [66] T. Markvart, *J. Theor. Biol.* 72 (1978) 91.
- [67] J. R. Norris, M. E. Druyan, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1680; F. K. Fong, *Appl. Phys.* 6 (1975) 151; M. C. Thurnauer, J. J. Katz, J. R. Norris, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 3270.
- [68] H. G. Danielmeyer, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 3125.
- [69] D. R. Dean, J. R. Collins, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5455.
- [70] R. Orłowski, E. Krätzig, *Solid State Commun.* 27 (1978) 1351; *Ferroelectrics* 26 (1980) 831; 27 (1980) 241.
- [71] R. Orłowski, *Phys. Bl.* 37 (1981) 365.
- [72] G. R. Fleming, J. M. Morris, G. W. Robinson, *Chem. Phys.* 17 (1976) 91.
- [73] S. A. Rice, G. A. Kenney-Wallace, *Chem. Phys.* 47 (1980) 161.
- [74] C. Bräuchle, unveröffentlicht.
- [75] G. R. Fleming, A. E. Knight, J. M. Morris, R. J. Robbins, G. W. Robinson, *Chem. Phys. Lett.* 49 (1977) 1.
- [76] A. von Jena, H. E. Lessing, *Chem. Phys.* 40 (1979) 245; *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 187.
- [77] G. S. Beddard, T. Doust, J. Hudaes, *Nature (London)* 294 (1981) 145.
- [78] A. Einstein, *Ann. Phys.* 19 (1906) 371.
- [79] K. B. Eisenthal, K. H. Drexhage, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5720.
- [80] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1979, Kap. III.
- [81] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* 48 (1983) 1.
- [82] J. Klein, B. J. Briscoe, *Polymer* 17 (1976) 481; F. Rondelez, *Solid State Commun.* 14 (1974) 815.
- [83] M. Edidin, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 3 (1974) 179.
- [84] K. H. Richter, W. Güttler, M. Schwoerer, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 4.
- [85] K. A. Nelson, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5202.
- [86] J. R. Andrews, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 213.
- [87] K. A. Nelson, R. Casalegno, R. J. D. Miller, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1144.
- [88] D. Pohl, M. Maier, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 366.
- [89] K. A. Nelson, D. R. Lutz, M. D. Fayer, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3261.
- [90] M. R. B. Forshaw, *Opt. Laser Technol.* 1974, Nr. 2, S. 28; R. L. Kurtz, R. B. Owen, *Opt. Eng.* 14 (1974) 393; P. Hariharan, *ibid.* 19 (1980) 636.
- [91] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 201.
- [92] B. J. Chang, *Opt. Eng.* 19 (1980) 642.
- [93] K. Tatsuno, A. Arimoto, *Appl. Opt.* 19 (1980) 2096.
- [94] G. C. Bjorklund, C. Bräuchle, D. M. Burland, D. C. Alvarez, *Opt. Lett.* 6 (1981) 159.
- [95] C. Bräuchle, U. P. Wild, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, D. C. Alvarez, *Opt. Lett.* 7 (1982) 177; *IBM J. Res. Dev.* 26 (1982) 217.
- [96] D. von der Linde, A. M. Glass, K. F. Rodgers, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 155.
- [97] D. von der Linde, A. M. Glass, K. F. Rodgers, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1974) 22.
- [98] D. von der Linde, A. M. Glass, K. F. Rodgers, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 217.

[99] V. Gerbig, R. K. Grygier, D. M. Burland, G. Sincerbox, unveröffentlicht.

[100] D. H. Close, *Opt. Eng.* 14 (1975) 408; B. J. Chang, C. D. Leonard, *Appl. Opt.* 18 (1979) 2407; Yu. S. Mosyakin, G. V. Skrotski, *Sov. J. Quantum Electron* 2 (1972) 199; C. S. Ih, *Appl. Opt.* 17 (1978) 748; R. V. Pole, H.

W. Werlich, R. J. Krusche, *ibid.* 17 (1978) 3249; S. K. Case, V. Gerbig, *Opt. Eng.* 19 (1980) 711.

[101] P. K. Tien, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2395; W. S. C. Chang, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* MTT21 (1973) 755.

[102] V. Gerbig, R. K. Grygier, D. M. Burland, G. Sincerbox, unveröffentlicht.

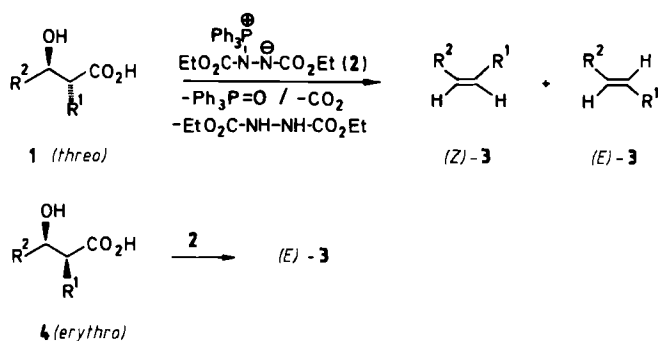
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Olefine aus β -Hydroxycarbonsäuren - Synthese von isomerenreinem α - und β -Asaron**

Von Johann Mulzer* und Ortrud Lammer

Die dehydratisierende Decarboxylierung von β -Hydroxycarbonsäuren (1, 4) mit dem Addukt 2 hat sich als brauchbare Olefinsynthese erwiesen^[7b]. Wir berichten über den sterischen Ablauf der Reaktion und beschreiben als Anwendungsbeispiel die Synthese von isomerenreinem α - und β -Asaron 11 bzw. 13.



In der *threo*-Reihe^[8] (Tabelle 1) verschiebt sich die Isomerenverteilung mit zunehmendem +M-Effekt von R^2 von reinem (Z)-3 zu reinem (E)-3. Die Reste R^2 lassen sich in drei Gruppen einteilen. I: R^2 mit niedrigem +M-Effekt; in diesen Fällen entsteht reines (>98%) (Z)-3. II: R^2 mit mittlerem +M-Effekt; (Z)- und (E)-3 werden nebeneinander in wechselnden Anteilen gebildet. III: R^2 mit hohem +M-Effekt; man erhält zu >98% (E)-3. R^1 ist gegenüber R^2 von geringer Bedeutung und übt lediglich in Gruppe II einen nennenswerten Einfluß aus. Die *erythro*-Säuren 4a-c, h-m (Bezeichnung analog zu 1, siehe Tabelle 1) liefern unabhängig von R^1 und R^2 stets >98% (E)-3 in Ausbeuten von 80–95%.

[*] Prof. Dr. J. Mulzer, O. Lammer
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

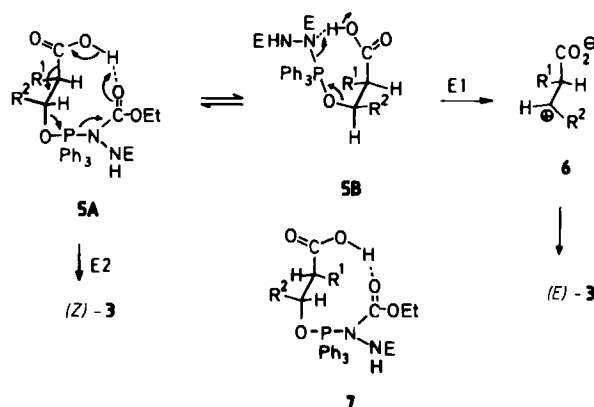
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Sterischer Ablauf der Umsetzung von 1 mit 2 (Tetrahydrofuran, 22°C, 5 min). Mutmaßlicher Mechanismus: Gruppe I: E2; Gruppe II: E2 und E1; Gruppe III: E1.

1	R ¹	R ²	Z : E [a]	3	Ausb. [%] [b]	Gruppe
a	Ph	Me	> 98 : 2	73		I
b	Ph	Et	> 98 : 2	82		
c	Ph	iPr	> 98 : 2	92		
d	tBu	Et	> 98 : 2	60		
e	OPh	Et	> 98 : 2	85		
f	OPh	nPr	> 98 : 2	84		
g	Ph	Vinyl	94 : 6	91		II
h	Me	Ph	85 : 15	82		
i	Et	Ph	73 : 27	87		
k	Ph	Ph	55 : 45	82		
l	iPr	Ph	24 : 76	81		
m	tBu	Ph	< 2 : 98	82		
n	Ph	2-Furyl	< 2 : 98	96		III
o	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	< 2 : 98	87		
p	Ph	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	< 2 : 98	92		

[a] a-m: bestimmt durch GC; n-p: bestimmt durch ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃). [b] Aus 1a-d, h-m entstehen neben 3 noch ca. 10% β -Lacton.

Eine plausible Deutung finden diese Resultate durch die Annahme der hydroxyaktivierten Zwischenstufen 5 (aus 1) und 7 (aus 4), die je nach dem Elektronendruck von R^2 unter E2- oder E1-Fragmentierung zerfallen (Schema 1). In der *threo*-Reihe führen diese beiden Mechanismen zu sterisch unterschiedlichen Produkten. Die E2-Reaktion ist an die *anti*-Konformation 5A gebunden und ergibt (Z)-3. Der E1-Weg verläuft hingegen über die durch den größeren R^1 - R^2 -Abstand sterisch begünstigte Anordnung 5B und das Zwitterion 6 zu (E)-3. Die Daten in Tabelle 1 lassen sich also dahingehend interpretieren, daß Gruppe I den E2- und Gruppe III den E1-Mechanismus befolgt. In Gruppe II werden hingegen nach Lage des Konformerengleichgewichtes 5A \rightleftharpoons 5B beide Wege eingeschlagen; mit zunehmender Raumerfüllung von R^1 bei gleichbleibendem R^2



Schema 1. E = CO₂Et.