

**Elektrooptische- und nichtlinear-optische Untersuchungen
zur Bestimmung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung
organischer Moleküle**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Mark Goebel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 13.02.2006

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. R. Wortmann

Kaiserslautern 2006

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom März 2002 bis zum Dezember 2005 im Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Wortmann und nach dessen Ableben unter der Betreuung von Herrn Prof. Niedner-Schatteburg durchgeführt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 13.02.2006

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Kubik

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Wortmann der viel zu früh aus diesem Leben geschieden ist. Ich danke ihm hiermit für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, und für die vielen aufschlussreichen Diskussionen bezüglich Theorie und Praxis nichtlinear-optischer Meßmethoden. Er wird immer in meiner besten Erinnerung bleiben und ein wissenschaftliches Vorbild sein.

Außerdem möchte ich dem gesamten Arbeitskreis für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten und für die hilfreichen Gespräche zum Verfassen dieser Arbeit danken.

Meinen Eltern

Zusammenfassung

Die Verwendung organischer Moleküle in der nichtlinearen Optik (NLO) ist seit mehr als 20 Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Man verspricht sich davon wesentliche Vorteile gegenüber den in der Anwendung weit verbreiteten anorganischen Kristallen. Diese zeigen gegenüber organischen Materialien ein wesentlich langsames Antwortverhalten und geringere nichtlinear-optische Effizienz. Als Wirtssysteme für organische Farbstoffe dienen vor allem Polymere, die mit geeigneten Methoden gepolt werden müssen. Die Weiterverarbeitung solcher Polymere zu elektrooptischen- oder nichtlinear-optischen Bauteilen ist dabei besonders einfach. Man kann sie in jede gewünschte Form bringen und vor allem dünne Filme hoher Effizienz herstellen. Dies eröffnet neue interessante Perspektiven für die Anwendung in der Optoelektronik.

In dieser Arbeit wurden eine Reihe interessanter neuer Chromophore für die NLO untersucht. Es handelt sich dabei sowohl um einfache eindimensionale Strukturen, als auch um hoch effiziente mehrdimensionale Farbstoffe. Die untersuchten ionischen Chromophore bieten die Möglichkeit zur einfachen Herstellung kristalliner Phasen, welche direkt in optoelektronische Bauteile eingesetzt werden können. Als Abschluss wurden CT-Komplexe, als Systeme niedriger nichtlinear-optischer Effizienz untersucht. Der NLO-Effekt entsteht in diesem Fall durch intermolekulare Wechselwirkungen und nicht durch den internen Ladungstransfer von der Donor- zur Akzeptor-Einheit des Moleküls.

Die Moleküle wurden mittels polarisationsabhängiger feldinduzierter Frequenzverdopplung (EFISHG) und Hyper Rayleigh-Streuung (HRS) untersucht. Die Apparatur zur Beobachtung dieser NLO-Prozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut und mit Erfolg wieder in den Messbetrieb überführt. Grundlegende Synthesekonzepte zur Optimierung von NLO-Chromophoren (NLOphoren) konnten mit den vorliegenden Messungen bestätigt werden. Die Gültigkeit des Zwei-Niveau-Modells für eindimensionale NLOphore wurde bestätigt und der Einfluss der Donor/Akzeptor-Stärke, sowie der Konjugationslänge auf die NLO-Effizienz untersucht. Für den nichtdipolaren Chromophor mit größter Konjugationslänge zeigt eine der größten für diese Art von Chromophoren je ermittelten Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung.

Verwendete Nomenklatur und Konstanten

In dieser Arbeit werden skalare physikalische Größen und Konstanten kursiv geschrieben, während mathematische Ausdrücke nicht kursiv gehalten werden. Tensoren erster und höherer Stufen werden fett und nicht kursiv geschrieben. Ihre einzelnen Komponenten sind jedoch kursiv gedruckt. Das molekülfeste Koordinatensystem wird mit lateinischen Buchstaben indiziert, während für das Laborsystem griechische Buchstaben verwendet werden. Treten in Produkten von Tensorcomponenten gleiche Indizes auf, so ist über diese zu summieren (Einstein-Summenkonvention).

Tab. I. *Verwendete Konstanten.*^[1]

Symbol	Bedeutung	Wert
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
\hbar	$h / 2\pi$	$1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ε_0	Permittivität des Vakuums	$8.854187816 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Abb.	Abbildung
Abbn.	Abbildungen
AM1	Austin Modell 1
AO	Atomorbital
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration od. Resonanzparameter od. Lichtgeschwindigkeit
CT	engl. charge transfer, Ladungsübertragung
DANS	Dimethyl-amino- <i>para</i> -nitrostilben
DAST	4- <i>N,N</i> -Dimethylamino-4'- <i>N'</i> -methylstilbazolium-tosylat
Dioxan	1,4-Dioxan od. <i>para</i> -Dioxan
DNM	Drei-Niveau-Modell
E	Energie od. Feldstärke
EFISHG	engl. Electric Field-Induced Second Harmonic Generation, feldinduzierte Frequenzverdopplung
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
H	Hamilton-Operator

HOMO	engl. Highest Occupied Molecular Orbital, (energetisch)höchste besetzte Molekülorbital
HRS	engl. Hyper-Rayleigh Scattering, Hyper Rayleigh Streuung
INDO	engl. Intermediat Neglect of Differential O- verlap, mittlere Vernachlässigung der diffe- renziellen Überlappung (von AOs)
INDOS	INDO-Methode mit spektroskopischen Daten parametrisiert
K	Gleichgewichtskonstante
k	Wellenzahl
LUMO	engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, (energetisch)niedrigste Molekülorbital
m	Eigenvektor
m	Masse
M	Molmasse
MO	Molekülorbital
n	Brechungsindex od. Molzahl
NLO	Nichtlineare-Optik
OPE	Oligo(1,4-phenylethinylen)
OPV	Oligo(1,4-phenylvinylen)
p	Druck
p NA	<i>para</i> -Nitroanilin

SHG	engl. Second Harmonic Generation, Erzeugung der zweiten Harmonischen Oberwelle
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem
V	Volumen
V_m	Molares Volumen, Molvolumen
x	Molenbruch
Z	partielle Molare Polarisierbarkeit
z. B.	zum Beispiel
ZNM	Zwei-Niveau-Modell
α	molekulare Polarisierbarkeit erster Ordnung
β	molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung
χ	Elektrische Suszeptibilität
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient od. Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
γ	molekulare Polarisierbarkeit dritter Ordnung
φ, ϕ, θ	Eulerwinkel
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	Dichte

ω	Kreisfrequenz
ψ	Elektronische Wellenfunktion
ζ	Modell-Molare-Größe, MMG

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
2.1	Die Wechselwirkung von Licht und Materie	9
2.1.1	Die Maxwell-Gleichungen	9
2.1.2	Die Polarisation in nichtlinear-optischen Medien	11
2.1.3	Molekulare Polarisierbarkeiten in der NLO	14
2.2	Störungstheoretische Darstellung molekularer Polarisierbarkeiten	17
2.2.1	Statische Polarisierbarkeiten	17
2.2.2	Dynamische Polarisierbarkeiten	20
2.3	Symmetrieeigenschaften molekularer Polarisierbarkeiten	24
2.3.1	C_{2v} -symmetrische Moleküle	24
2.3.2	Mehrdimensionale Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie	27
2.3.3	Moleküle mit D_{3h} -Symmetrie	30
2.4	Qualitative Trends zur Optimierung der Chromophore	32
2.5	Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten in Lösung	36
2.6	Modelle zur Beschreibung lokaler Felder	40
2.6.1	Das Onsager-Modell lokaler Felder	40
2.6.2	Das Onsager-Lorentz Modell	45
2.7	Experimentelle Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten	50
2.7.1	Permittivitäts- und Refraktionsmessungen	50
2.8	Optische Absorptionsmessungen	56
2.8.1	Untersuchung von CT-Komplexen	57
2.9	Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)	60
2.10	Feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISHG)	65
2.11	Hyper Rayleigh-Streuung	74
2.11.1	Orientierungsmittelwert des HRS-Experimentes	76

3	EXPERIMENTELLER TEIL	80
3.1	Vorstellung der verwendeten NLOphore und Lösungsmittel	80
3.2	Dichte- und Refraktionsmessungen	85
3.3	Optische Absorptionsmessungen	86
3.4	Elektrooptische Absorptionsmessungen	86
3.5	Feldinduzierte Frequenzverdopplung	89
3.5.1	Absorptionskorrektur bei der EFISHG	95
3.6	Hyper Rayleigh-Streuung	97
3.6.1	Absorptionskorrektur bei der HRS	102
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	104
4.1	Eindimensionale Chromophore	104
4.1.1	Chromophore mit unterschiedlichen π -Brücken	105
4.1.1.1	Optische und Elektrooptische Absorptionsmessungen, Ergebnisse der Semiempirischen Berechnungen	105
4.1.1.2	Dichte und Refraktionsmessungen	115
4.1.1.3	Ergebnisse der EFISHG-Messungen	116
4.1.1.4	HRS-Messungen	121
4.1.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	126
4.1.2	Chromophore mit unterschiedlichen Konjugationslängen	129
4.1.2.1	Optische- und elektrooptische Absorptionsmessungen	129
4.1.2.2	Dichte- und Refraktionsmessungen, Berechnung des molaren Volumens	138
4.1.2.3	EFISHG-Messungen	142
4.1.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	149
4.2	Chromophore mit dreizähliger Symmetrie	154
4.2.1	Optische Absorptionsmessungen und Kristallstrukturen	154
4.2.2	Ergebnisse der HRS-Messungen	158
4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	164
4.3	Ionische NLOphore	167
4.3.1	UV/Vis - Absorptionsmessungen und HRS	167
4.4	Intermolekulare Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, CT-Komplexe	174
4.4.1	UV/Vis und EOA-Messungen	174
4.4.2	HRS-Messungen	182

5	ABSCHLUSSBETRACHTUNGEN	188
6	LITERATUR	193

Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1.1: Aufsicht a.) und Seitenansicht der von Levine und Bethea verwendeten Proben- b.) bzw. Referenzzelle c.) zur EFISHG-Messung an organischen Molekülen in Lösung.^[13]</i>	3
<i>Abb. 2.1: Zwei-Niveau-Energieschema für pNA als typisches Beispiel eines eindimensionalen Moleküls mit C_{2v}-Symmetrie.^[52, 53]</i>	27
<i>Abb. 2.2: Drei-Niveau-Energieschema für 3,5-DNA als typisches Beispiel eines mehrdimensionalen Moleküls mit C_{2v}-Symmetrie.^[52, 53]</i>	27
<i>Abb. 2.3: Vier-Niveau-Energieschema für 3,5-Triamino-2,4,6-Trinitro-anilin als typisches Beispiel eines mehrdimensionalen Moleküls mit D_{3h}-Symmetrie. Der Übergang in Zustand c ist aus Symmetriegründen verboten.^[53]</i>	30
<i>Abb. 2.4: links: μ_z^{ag} und $\Delta\mu_z$ in Einheiten von el, rechts: β_{zzz} und α_{zz} in Einheiten von $(el)^3 / (\hbar\omega)^2$ bzw. $(el)^2 / (\hbar\omega)$</i>	34
<i>Abb. 3.1 : Strukturformeln der untersuchten 1D-Chromophore.</i>	81
<i>Abb. 3.2 : Strukturformeln der untersuchten Chromophore mit dreizähliger Symmetrie.</i>	82
<i>Abb. 3.3 : Strukturformeln der untersuchten ionischen Chromophore.</i>	83
<i>Abb. 3.4 : Struktur der untersuchten CT-Komplexe.</i>	83
<i>Abb. 3.5 : Aufbau der Apparatur zur Durchführung elektrooptischer Absorptionsmessungen:</i>	87
<i>Abb. 3.6 : Aufbau der EFISHG-Anlage.</i>	90
<i>Abb. 3.7: EFISHG Messdaten und Regression einer Messung einer 2.4%-igen pNA-Lösung in Dioxan.</i>	93
<i>Abb. 3.8 : Weglängenabhängigkeit des Messsignals für Substanz 4 in Dioxan. Die Anpassung der Messdaten erfolgt mit Gl. (3.5.8).</i>	96
<i>Abb. 3.9 : HRS-Detektionseinheit. Vergrößerte Darstellung aus Abb. 2.6.</i>	97
<i>Abb. 3.10: $S^{2\omega}$ als Funktion der Fundamentalenergie für 1 in Dioxan.</i>	100
<i>Abb. 3.11: Fluoreszenzspektrum von 6 in 1,4-Dioxan.</i>	101
<i>Abb. 3.12 : Messwerte und Regressionskurve gemäß Gl. (3.6.4) für 13 in 1,4-Dioxan. Auf Grund des recht großen Absorptionskoeffizienten mussten kleine Konzentrationen gemessen werden. Man erhält trotz dieser Einschränkung sehr gute Signal/Rausch-Verhältnisse und eine gute Übereinstimmung mit der Theorie.</i>	103
<i>Abb. 4.1: UV/Vis-Spektren von 1 - 4 in Dioxan, bei 298 K.</i>	105
<i>Abb. 4.2: HOMO und LUMO der untersuchten Substanzen 1 - 4 mit ihren relativen Orbitalenergien und Energiedifferenzen.</i>	107
<i>Abb. 4.3: EOAM von 1 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.</i>	109
<i>Abb. 4.4: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 1. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$.</i>	109
<i>Abb. 4.5: EOAM von 2 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.</i>	110

- Abb. 4.6: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 2. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$. 110
- Abb. 4.7: EOAM von 3 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 111
- Abb. 4.8: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 3. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$. 111
- Abb. 4.9: EOAM von 4 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 112
- Abb. 4.10: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 4. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$. 112
- Abb. 4.11: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an 1 ($w_2 = 0.0039$) in 1,4-Dioxan bei 298K. Die Durchgezogene Linie entspricht einem Fit gemäß Gl. (2.10.22). 117
- Abb. 4.12: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 1 - 3 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23). 118
- Abb. 4.13: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 4 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23). 118
- Abb. 4.14: HRS-Messungen an 2 in 1,4-Dioxan für verschiedene Konzentrationen $c_2 = 6.0, 17.7, 26.1, 36.0 \text{ mol m}^{-3}$. 122
- Abb. 4.15: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 1 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen. 123
- Abb. 4.16: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 2 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen. 123
- Abb. 4.17: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 3 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen. 124
- Abb. 4.18: Messwerte und Regression der HRS-Messungen an 4 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen, $\epsilon^{(532\text{nm})} = 254 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. 124
- Abb. 4.19: UV/Vis-Spektren von 5 und 6 in 1,4-Dioxan bei 298 K. 129
- Abb. 4.20: UV/Vis-Spektren von 7 - 9 in 1,4-Dioxan, bzw. 10 in Toluol bei 298 K. 130
- Abb. 4.21: Anpassung des UV/Vis-Spektrums von 6 (durchgezogene Linie) durch das Fluoreszenzspektrum (unterbrochene Linie). 131
- Abb. 4.22: EOAM von 5 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 132
- Abb. 4.23: EOAM von 6 in Chloroform. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 133
- Abb. 4.24: EOAM von 7 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 133
- Abb. 4.25: EOAM von 8 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 134
- Abb. 4.26: EOAM von 9 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 134

<i>Abb. 4.27: AMI optimierte Struktur von 5.</i>	138
<i>Abb. 4.28: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an 5 in 1,4 Dioxan bei 298 K. Der Chromophor zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen $\epsilon^{(532\text{nm})} = 148 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.</i>	143
<i>Abb. 4.29: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an 7 in 1,4 Dioxan bei 298 K. Der Chromophor zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	143
<i>Abb. 4.30: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 5 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).</i>	144
<i>Abb. 4.31: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 6 in Dichlormethan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).</i>	144
<i>Abb. 4.32: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 7 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).</i>	145
<i>Abb. 4.33: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 8 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).</i>	145
<i>Abb. 4.34: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 9 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).</i>	146
<i>Abb. 4.35: Kristallstruktur von 11. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]</i>	155
<i>Abb. 4.36: Kristallstruktur von 12. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]</i>	155
<i>Abb. 4.37: Kristallstruktur von 13. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]</i>	156
<i>Abb. 4.38: UV/Vis-Spektren von 11 - 13 in Dioxan bei 298 K.</i>	157
<i>Abb. 4.39: UV/Vis-Spektren von 14 in Dioxan bei 298 K.</i>	157
<i>Abb. 4.40: Einfluss von pBQ auf die Signalgröße einer HRS-Messung an 0.1 wt % 13 in Dioxan. Aus Gründen der besseren Übersicht sind nur die beiden quadratischen Fitkurven eingezeichnet.</i>	159
<i>Abb. 4.41: HRS-Messungen an 11 (○) und 13 (Δ) in 1,4-Dioxan bei 298 K. Die durchgezogenen Linien sind rein quadratische Anpassungen.</i>	159
<i>Abb. 4.42: HRS-Messungen an 12 in 1,4 Dioxan bei 298 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen rein quadratischen Anpassungen.</i>	160
<i>Abb. 4.43: HRS-Messung von 14 (■) in Dioxan (1 m-%). Zum Vergleich eine Messung einer 1 %-igen pNA Lösung (○).</i>	160
<i>Abb. 4.44: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an 11 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	161
<i>Abb. 4.45: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an 12 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	162
<i>Abb. 4.46: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an 13 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	162
<i>Abb. 4.47: UV/Vis-Spektren von 15 und 16 in Acetonitril bei 298 K.</i>	168
<i>Abb. 4.48: UV/Vis-Spektren von 17 in Acetonitril bei 298 K.</i>	168
<i>Abb. 4.49: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an 15 in Acetonitril für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	169
<i>Abb. 4.50: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an 16 in Acetonitril für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.</i>	170

-
- Abb. 4.51: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an **17** in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen. 170
- Abb. 4.52: Normierte Absorptionsspektren von **18** in CCl_4 bei 298 K. 175
- Abb. 4.53: Normierte Absorptionsspektren von **19** in CCl_4 bei 298 K. 176
- Abb. 4.54: Messwerte und lineare Regression der UV/Vis-Messungen an **18** in CCl_4 bei 298 K. 177
- Abb. 4.55: Messwerte und lineare Regression der UV/Vis-Messungen an **19** in CCl_4 bei 298 K. 177
- Abb. 4.56: EOAM von **18** in CCl_4 . Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 179
- Abb. 4.57: EOAM von **19** in CCl_4 . Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation. 180
- Abb. 4.58: HRS-Messungen an **18** in CCl_4 für $c_{\text{DA}} = 15.85 \text{ mol m}^{-3}$. 183
- Abb. 4.59: HRS-Messungen an **19** in CCl_4 für $c_{\text{DA}} = 35.42 \text{ mol m}^{-3}$. 183
- Abb. 4.60: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an **18** in CCl_4 für parallele Polarisation. Der Komplex zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen. 184
- Abb. 4.61: Messwerte und Regression der HRS-Messung an **19** in CCl_4 für parallele Polarisation. Der Komplex zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen ($\epsilon_{\text{DA}}^{532 \text{ nm}} = 0.6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$). 185

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Suszeptibilitäten einiger linearer und nichtlinearer Prozesse ^[42] .	13
Tab. 3.1: Wichtige physikalische Daten zu den verwendeten Lösungsmitteln bei 298K. ^[98]	84
Tab. 3.2 : NLO-Daten zu den zur Verfügung stehenden Zellgläsern.	95
Tab. 3.3: Molekulare Daten der Kalibriersubstanz pNA in 1,4-Dioxan. ^[30]	100
Tab. 4.1: Molekulare Daten aus UV/Vis ^{a.)} - und EOA-Messungen ^{b.)} , bzw. aus ZNM-Näherung ^{c.)} . Alle Messungen in 1,4-Dioxan bei 298 K.	113
Tab. 4.2: Resultate der Dichte und Refraktionsmessungen ^{e.)} , sowie errechnete Werte für die statische PMG. ^{a.)} Es wurde für alle Moleküle das gleiche Molvolumen angenommen, ^{b.)} aus EOAM Dipolmomenten zurückgerechnet.	115
Tab. 4.3: Feldfaktoren und G-faktoren für die EFISHG-Messungen in 1,4-Dioxan bei 298 K.	119
Tab. 4.4: Ergebnisse aus den EFISHG-Messungen an 1 - 4 in 1,4-Dioxan bei 298 K. ^{a.)} berechnet mit Dispersionsfunktion aus Gl. (2.3.10).	120
Tab. 4.5: Ergebnisse der HRS-Messungen der Stilbenderivate 1 - 4 in 1,4 Dioxan. ^{a.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10).	125
Tab. 4.6: Ergebnisse der UV/Vis ^{a.)} -, EOA ^{b.)} -, EFISHG ^{c.)} - und HRS ^{d.)} - Messungen in 1,4-Dioxan. ^{e.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10).	127
Tab. 4.7: Molekulare Daten der OPVs aus UV/Vis ^{a.)} - und EOA-Messungen ^{b.)} bzw. aus ZNM-Näherung ^{c.)} . Messungen in 1,4-Dioxan und Chloroform bei 298 K.	136
Tab. 4.8: Molekulare Daten der OPEs aus UV/Vis ^{a.)} - und EOA-Messungen ^{b.)} bzw. aus ZNM-Näherung ^{c.)} . 7 - 9 Messungen in 1,4-Dioxan, 10 in Toluol bei 298 K.	137
Tab. 4.9: Wirkungsradien und Benzolringdicke nach Briegleb. ^[112]	139
Tab. 4.10: Ergebnisse der Dichte ^{b.)} - und Refraktionsmessungen ^{f.)} , sowie GAUSSIAN Ergebnisse ^{a.)} für die Grundzustandsdaten der OPVs. ^{c.)} abgeschätzte Werte, ^{d.)} zurückgerechnet mittels EOAM Dipolmoment, ^{e.)} zurückgerechnet aus abgeschätzten Polarisierbarkeiten.	140
Tab. 4.11: Ergebnisse der Dichte ^{b.)} - und Refraktionsmessungen ^{f.)} , sowie GAUSSIAN Ergebnisse ^{a.)} für die Grundzustandsdaten der OPEs. ^{c.)} abgeschätzte Werte, ^{d.)} zurückgerechnet mittels EOAM Dipolmoment, ^{e.)} zurückgerechnet aus abgeschätzten Polarisierbarkeiten.	141
Tab. 4.12: Ergebnisse der EFISHG-Messungen an den OPVs.	147
Tab. 4.13: Ergebnisse der EFISHG-Messungen an den OPEs.	148
Tab. 4.14: Vergleich der Ergebnisse aus UV/Vis ^{a.)} -, EOAM ^{b.)} - und EFISHG ^{c.)} - Messungen an den OPVs und OPEs. ^{d.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10), ^{e.)} EOAM in Chloroform, EFISHG in Dichlormethan.	150
Tab. 4.15: Ergebnisse der UV/Vis ^{a.)} und HRS-Messungen ^{b.)} in 1,4-Dioxan. ^{c.)} Nach DNM dispersionskorrigiert (Gl.(2.3.21)).	164
Tab. 4.16: Ergebnisse der UV/Vis ^{a.)} und HRS-Messungen ^{b.)} in 1,4- Dioxan. ^{c.)} Nach DNM dispersionskorrigiert (Gl.(2.3.21)).	166

<i>Tab. 4.17: Ergebnisse der UV/Vis-^{a.)} und HRS-Messungen^{b.)} an 15 - 17 in Acetonitril. ^{c.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10) ^{d.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.16)</i>	171
<i>Tab. 4.18: Ergebnisse der Auswertung nach Benesi-Hildebrand für die UV/Vis-Spektroskopie Messungen an 18 und 19.</i>	178
<i>Tab. 4.19: Ergebnisse der EOA-Messungen an 18 und 19 in CCl₄. Zum Vergleich sind die Daten für PBQ/Mesitylen angegeben.^[122]</i>	181
<i>Tab. 4.20: Ergebnisse der HRS-Messungen an den Komplexen 18 und 19 in CCl₄. Zum Vergleich sind die Daten für PBQ/Mesitylen angegeben.^[122] ^{a.)} aus EOAM</i>	186

1 Einleitung

Aus dem alltäglichen Leben sind uns optische Phänomene wie Beugung oder Brechung von Licht wohl bekannt. Auch das Auftreten von Farben durch Absorption von Teilen des sichtbaren Lichtes ist intuitiv verständlich. All diese Prozesse gehören zum Bereich der linearen Optik. Das bedeutet, dass lediglich die Ausbreitungsrichtung des Lichtes geändert wird aber nicht seine Frequenz. Solche Prozesse sind mit der elektronischen Suszeptibilität erster Ordnung $\chi^{(1)}$ des Mediums verknüpft. Der Realteil dieser makroskopischen Größe ist mit dem Brechungsindex des Systems verknüpft, während der Imaginärteil proportional zum Absorptionskoeffizienten ist.

Verwendet man Felder mit ausreichend großer Feldstärke (Intensität), wie sie durch die Einführung des Rubinlasers zugänglich wurden, ist es möglich, das nichtlineare Antwortverhalten von Materie auf ein externes optisches Feld zu messen: Die Frequenz des eingestrahnten Lichtes wird dann durch das Medium direkt beeinflusst. Solche Prozesse werden mit Mitteln der „Nichtlinearen Optik“ (NLO) beschrieben.^[2-6] Die Wechselwirkung der Materie mit den auftretenden Feldern wird dann durch Suszeptibilitäten höherer Ordnung beschrieben.

Ein typisches Phänomen der NLO ist die Frequenzverdopplung der eingestrahnten Fundamentalwelle (engl. Second Harmonic Generation, SHG). Sie wurde erstmals 1961 von Franken und Weinreich an Quarz untersucht,^[7] dabei wurde die intensive Strahlung eines Rubinlasers in einen Quarzkristall fokussiert. Die resultierende Strahlung wurde dann mittels eines Quarzprismas in erste und zweite Harmonische aufgespalten. Man erhielt ein schwaches aber scharfes Abbild der frequenzverdoppelten Strahlung. Für die SHG ist man, wie dies Franken in seinem Übersichtsartikel von 1963 feststellte,^[8] auf ein nichtzentrosymmetrisches Medium angewiesen.

Terhune und Maker demonstrierten 1962, eine Möglichkeit, die Zentrosymmetrie eines Calcitkristalls durch eine starke angelegte Gleichspannung so weit aufzuheben, dass SHG möglich ist.^[9] Da die Frequenzverdopplung hierbei durch ein äußeres elektrisches Feld induziert wurde, nennt man den Prozess „Feldinduzierte Frequenzverdopplung“ oder engl. Electric

Field-induced Second Harmonic Generation (EFISHG). Die Intensität der zweiten Harmonischen ist bei diesem Prozess linear vom statischen von Außen angelegten Feld abhängig.

Die Verwendung sehr intensiver Laserstrahlung führte zur Untersuchung eines weiteren zur Frequenzverdopplung anwendbaren Prozesses. Wiederum Maker, Terhune und Savage fanden bei der Durchstrahlung isotroper Medien (Wasser, Dichlormethan, Acetonitril) neben der bekannten Rayleighstreuung auch Anteile an höherer Harmonischer in der Streustrahlung.^[10] Sie nannten das untersuchte Phänomen „Hyper Light Scattering“ (HLS), welches erst im Jahre 1991 von Clays und Persoons wieder entdeckt wurde und für die Analytik von organischen Molekülen verfeinert wurde. Von den zuletzt Genannten wurde dann der Begriff der „Hyper Rayleigh Streuung“ (HRS) geprägt.

Die ersten Untersuchungen zur feldinduzierten Frequenzverdopplung an organischen Molekülen gelangen 1974 der Gruppe um Levine und Bethea.^[11] Sie verwendeten die von Mayer für die Gasphase entwickelte Methode der EFISHG.^[12] Hierbei wurden auch schon auf das kritische Thema der Verwendung korrekter Feldfaktoren hingewiesen. In der Arbeit wurde die Onsager-Theorie für lokale Felder benutzt um die auftretenden Felder bei verschiedenen Frequenzen auf die in Lösung auftretenden effektiven Felder hin zu korrigieren. Durch diese Untersuchungen war nun erstmals auch das Vorzeichen einer Nichtlinearität für ein organisches Molekül, in diesem Fall Nitrobenzol in Benzol, zugänglich, während durch die HLS-Untersuchungen bis zu diesem Zeitpunkt nur die Rotationsmittelwerte gegeben werden konnten.

Ein Jahr später stellte dann die selbe Arbeitsgruppe eine Standardmessmethode zur Untersuchung organischer Moleküle in Lösung vor.^[13] Dabei bedient man sich einer nichtphasenangepassten Keiltechnik, die bis heute in dieser Form Verwendung findet. Eine schematische Darstellung der Messzelle ist in Abb. 1.1 gegeben. Die Messzelle wird während des Versuchs durch den Laserstrahl bewegt, so dass stetig eine Veränderung der durchstrahlten optischen Weglänge erzielt wird. Untersucht wurden organische Lösungsmittel und unter anderem auch para-Nitroanilin, welches sich als Standardmolekül der NLO-Untersuchungen an organischen Chromophoren etablierte. Durch die Einführung dieser Standardmethode konnten in den folgenden Jahren eine Vielzahl an organischen Substanzen auf ihre Eignung für die NLO hin untersucht werden. Solche Substanzen werden allgemein als NLOphore bezeichnet (von griech. Phoros Träger, also Träger der NLO-aktivität).

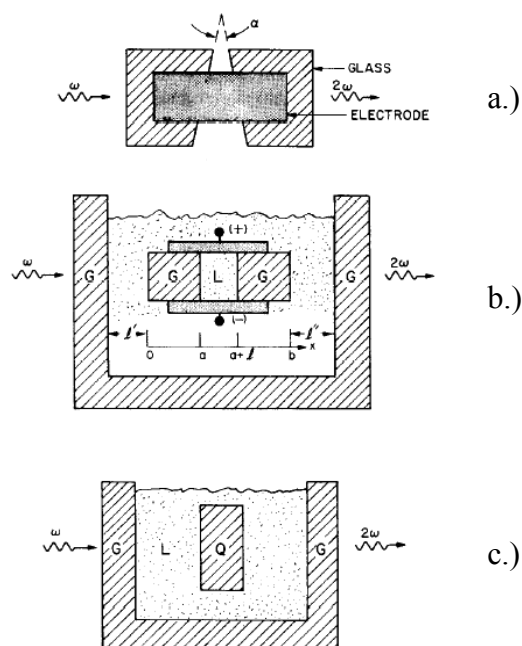


Abb. 1.1: Aufsicht a.) und Seitenansicht der von Levine und Bethea verwendeten Proben- b.) bzw. Referenzzelle c.) zur EFISHG-Messung an organischen Molekülen in Lösung.^[13]

Die ersten systematischen Untersuchungen an für die NLO optimierten Molekülen, wurden konsequenterweise an Derivaten des *p*NA durchgeführt. Hierbei gibt es verschiedene Möglichkeiten um solche Moleküle hinsichtlich ihres NLO-Antwortverhaltens zu verbessern: Man kann zum einen die Konjugationslänge der Moleküle verlängern, die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften können verbessert werden oder die Art der konjugierenden Einheiten kann verändert werden.^[14] Wichtig ist hierbei, dass der für das nichtlineare Antwortverhalten massgebliche intermolekulare Ladungstransfer (engl. intermolecular charge-transfer; ICT) möglichst maximal wird. Moleküle die nur eine Donor und Akzeptor Einheit besitzen, die durch ein π -System verbunden sind bezeichnet man als eindimensionale Chromophore.

Oudar untersuchte 1977 *p*NA-analoge Verbindungen, die durch eine Stilben oder mehrere Doppelbindungseinheiten verlängert wurden.^[15] Darunter auch Dimethylamino-para-Nitrostilben, welches als DANS in die Literatur eingegangen ist. Mit diesem Molekül wurden bis heute die meisten NLO Anwendungen in Flüssigkristallinen oder polymeren Phasen verwirklicht. Bei diesen Untersuchungen stellte sich eine deutliche Abhängigkeit des NLO-Antwortverhaltens von der Konjugationslänge fest und gute Übereinstimmungen mit einem

von ihm entwickelten störungstheoretischen Zwei-Niveau-Modell für solche Moleküle.^[16] Größere Serien von Methoxyphenyl-*para*-Nitrophenyl-polyenen wurden von *Huijts* und *Hesselink* untersucht.^[17] Sie beobachteten, dass die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung in dritter Potenz von der Konjugationslänge der untersuchten Moleküle abhängt.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet befassten sich mit Push-Pull-Polyenen verschiedener Konjugationslängen und verschiedenen Carotenoiden.^[18-20] Die Moleküle wurden mittels EFISHG in Chloroform untersucht. Auch hierbei wurde eine exponentielle Abhängigkeit des mittels des ZNM ermittelten Wertes für die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung gefunden. Der Zuwachs war mit einem Exponenten von 2.3 jedoch deutlich schwächer als bei den NLOphoren von *Huijts* und *Hesselink*. Des Weiteren war eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden der Verbindungen festzustellen, welche ihre Einsetzbarkeit in der Frequenzverdopplung von herkömmlichen Nd:YAG-Lasern erschwerte.

Eine umfassende Untersuchung von unterschiedlich substituierten Polyphenylen die sowohl durch Doppelbindungen als auch durch Dreifachbindungen verknüpft sind findet sich bei *Cheng*.^[21] Hierbei wurde gezeigt, dass der Einfluss der Konjugationslänge sich am stärksten für vinyl-verlängerte Chromophore zeigt, während Ethinyl-Gruppen kleinere exponentielle Abhängigkeiten von der Konjugationslänge mit sich bringen. Des Weiteren wurde erkannt, dass man nur mit geeigneten Donor/Akzeptor-Kombinationen eine stetige Erhöhung der NLO-Effizienz erhält. Für zu schwache Donor/Akzeptor-Kombinationen erhält man keinen Anstieg der Effizienz mit der Konjugationslänge, sondern sogar eine Verringerung.^[22] In denselben Arbeiten wurde auch der Einfluss verschiedener Donor/Akzeptor-Einheiten untersucht, wobei es sich meist um unterschiedliche Amino- oder Methoxy-Donoreinheiten und Nitro- oder Cyano-Akzeptoreinheiten handelte. Klar festzustellen war, dass die Nitro-Gruppe ein wesentlich stärkerer Akzeptor ist als die Cyanogruppe, wenn sie mit einem identischen Donor verknüpft ist. Des Weiteren erwiesen sich die alkylierten Aminogruppen als den unsubstituierten in ihrer Donor-Wirkung überlegen. Im Einzelnen wurden folgende Reihenfolgen für die untersuchten Donor- und Akzeptorgruppen mit steigender Effektivität aufgestellt^[14]:



Wobei sich die Malonodinitrilgruppe als stärkste Akzeptoreinheit und der Dimethylaminogruppe als stärkste Donoreinheit erwiesen. Diese Reihenfolge erscheint intuitiv klar, wenn

man sie mit den Tendenzen vergleicht, die man bei der elektrophilen, bzw. nukleophilen Aromatensubstitution findet..

Ebenfalls in Übereinstimmung mit den aus der organischen Chemie bekannten Tatsachen über die Mesomerie-Stabilisierung substituierter Aromaten ist die Beobachtung, die *Glania* bei seinen Untersuchungen zu *ortho-* *meta-* und *para*-Nitroanilinen machte.^[23] Hierbei stellte sich das *para*-Isomer als die Verbindung mit dem größten NLO-Antwortverhalten heraus.

Eine weitere wichtige Rolle spielt die Natur der π -Bindungssequenz in den Chromophoren. Es stellte sich bei den Arbeiten von *Cheng et al.* wie schon erwähnt heraus, dass NLOphore, die Dreifachbindungen enthalten, solchen mit Doppelbindungen deutlich unterlegen sind.^[21, 22] Diese Tatsache wird auf die größere Elektronegativität des *sp*-hybridisierten Kohlenstoffs zurückgeführt, welche gerade bei längeren p-Ketten zu einer verringerten Konjugation führt.

Vergleichende Studien zwischen Stilbenverbindungen mit NLOphoren die Thiopheneinheiten in der π -Brücke enthalten, zeigten, dass die Konjugation zwischen Donor und Akzeptor in Letzteren wesentlich besser realisiert wurde.^[24-26] Hierbei erwiesen sich die Thiophenderivate um bis zu einem Faktor 2.4 effektiver als die Stilben-Analoga. Dieser Effekt wurde, der chemischen Intuition folgend, auf die etwas geringere Aromatizität der Stilbenringe zurückgeführt. Ausserdem sollten die Schwefelatome etwas „Donor-Charakter“ aufweisen.

Auch die sukzessive Substitution der Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome wurde von *Cheng* untersucht.^[22] Es wurde eine direkte Abhängigkeit des NLO-Antwortverhaltens von der Anzahl und der Position der eingeführten Stickstoffatome gefunden. Wobei die Diazo-Verbindungen die größten Nichtlinearitäten zeigten, jedoch auch die schlechteste Transparenz aufwiesen.

Um die Nachteile des so genannten „efficiency-transparency trade-offs“ zu umgehen wurden neue Wege im Chromophor Design beschritten. Ein sehr viel versprechender Ansatz zur Lösung des Problems ist die Verwendung von so genannten 2D-Chromophoren. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die Aufgrund ihrer Donor-Akzeptor-Substitution zwei sehr eng zusammenliegende oder entartete angeregte Zustände aufweisen, so dass prinzipiell zwei verschiedene Übergänge am intermolekularen Ladungstransfer beteiligt sein können. Hierbei muss man zwischen dipolaren und nichtdipolaren Strukturen unterscheiden. Eine Übersicht über die Vorteile dipolarer 2D-Chromophore für die NLO gibt der Übersichtsartikel

von *Wortmann* und *Wolff*.^[27] Der Vorteil dipolarer zweidimensionaler Strukturen ist, dass man die Fundamentalwelle mit einer Polarisation einstrahlen kann, die senkrecht zur Polarisation der frequenzverdoppelten Welle liegt. Zu dem ist der Übergang, der für den ICT verantwortlich ist, signifikant hypsochrom verschoben. Die zweite Möglichkeit besteht darin, nichtdipolare Strukturen mit dreizähliger Symmetrie zu verwenden. Diese werden auf Grund des vernachlässigbaren Dipolmomentes weniger stark Wechselwirkungen mit der Lösungsumgebung zeigen, so dass die für 1D-Chromophore beobachtete bathochrome Verschiebung ausbleibt. Mehrere Beispiele für solche Chromophore sind in der Literatur bekannt.^[27-32] Dieser Typ von Chromophoren wird hierbei oft als „oktopolar“ bezeichnet. Dies führt jedoch schnell zu der falschen Auffassung, die NLO-Antwort der Moleküle könnte durch ihr Oktopolmoment hervorgerufen werden, was nicht der Fall ist.

Trotz der von manchen vertretenen Meinung, dass solche planaren nichtdipolaren Chromophore mit dreizähliger Symmetrie eine reduzierte Tendenz zum zentrosymmetrischen Auskristallisieren zeigen sollten,^[33] da sie kein Grundzustandsdipolmoment besitzen und somit keine antiparallele Ausrichtung im Kristall anstreben, konnte dies bisher nicht allgemein bestätigt werden.

Weitere Kandidaten zur Optimierung der NLO-Effizienz von Chromophoren sind metallorganische Komplexe.^[34, 35] Die Hoffnungen mit Metallocenen als Donor-Einheiten größere NLO-Effizienzen zu erreichen, beruhen auf der relativ niedrigen Bindungsenergie der Elektronen am Metall. Erste Messungen von *Green* an Ferrocenderivaten schienen diese Vermutungen zu bestätigen.^[36] Es konnten jedoch in den folgenden Jahren kein wirklicher Durchbruch auf diesem Gebiet erreicht werden. Vor allem die sehr eingeschränkte Transparenz solcher Moleküle macht sie unattraktiv als Kandidaten für die Frequenzverdopplung. Zu dem wird durch die Verwendung von Übergangsmetallen das Molekulargewicht solcher Komplexe extrem erhöht, so dass es schwierig sein dürfte, sie in großen Massenanteilen in Polymere zur NLO-Anwendung einzubringen.

Trotz dieser Einschränkungen gibt es neue, aussichtsreiche Verwendungsmöglichkeiten von Organometall-Verbindungen in der NLO. *Zyss* berichtete von dreidimensionalen Strukturen die mit Hilfe von Übergangsmetallen aufgebaut wurden. Das Metall dient hierbei lediglich der Vermittlung des Ladungstransfers zwischen den Chromophor-Einheiten.^[37] Auch bei solch „dreidimensionalen“ Strukturen für die NLO ist das Problem des sehr hohen Moleku-

largewichts, welches als Näherung für das molare Volumen anzusehen ist, nicht gelöst. so dass eine eher geringe Nichtlinearität pro Volumen für solche Systeme zu erwarten ist.

Ein interessanter Aspekt bei der Verwendung von Organometallverbindungen zur NLO ist, dass man durch die Manipulation ihres Redoxpotentials ihr NLO-Antwortverhalten steuern kann.^[38] Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ferrocenderivaten war es möglich durch reversible Oxidation der Ferrocengruppe ein nahezu vollständiges verschwinden des NLO-Antwortverhaltens zu realisieren. Die dazu verwendete Apparatur besteht aus der Verbindung einer elektrochemischen und einer HRS-Messanordnung.^[39]

Für diese Arbeit ergaben sich aus den vorgestellten Sachverhalten folgende Fragestellungen:

- Wiederaufbau einer Apparatur zur polarisationsabhängigen EFISHG und HRS Messung
- Untersuchung der vorgestellten Synthesekonzepte für NLOphore an einer Reihe neuer Chromophorreihen
- Überprüfung des ZNM Modells für eindimensionale Farbstoffe anhand der Verwendung elektrooptischer und nichtlinear-optischer Messtechniken
- Neue Erkenntnisse zum Prozess des Ladungstransfers zwischen Molekülen durch Untersuchungen an Elektronen Donor-Akzeptor-Komplexen

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zuerst wird im Kapitel *Theoretische Grundlagen* eine kurze Übersicht über die molekularen Ursprünge des NLO-Antwortverhaltens gegeben und diese mit makroskopischen Größen verknüpft. Anschliessend werden störungstheoretische Ausdrücke für die statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung vorgestellt. Diese werden dann mittels des Zwei- und Drei-Niveau-Modells auf molekulare Größen zurückgeführt. Danach werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Theorie der lokalen Felder vorgestellt und Ausdrücke für die experimentell bestimmbareren Größen hergeleitet. Im *Experimentellen Teil* werden die untersuchten Chromophore und die verwendeten Arbeitstechniken vorgestellt. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die wieder in den Messbetrieb überführt NLO-Apparatur gelegt. Die gefundenen Ergebnisse werden im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* vorgestellt und unter besonderer Berücksichtigung der

Ergebnisse und Diskussion vorgestellt und unter besonderer Berücksichtigung der Strukturellen Merkmale der Moleküle diskutiert. Abschließend werden die gewonnen Erkenntnisse in den *Schlussbetrachtungen* zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst die Wechselwirkung von Licht und Materie im Allgemeinen betrachtet. Danach wird der Übergang zur nichtlinearen Optik erläutert und makroskopische Suszeptibilitäten eingeführt. Im Folgenden wird auf den Übergang von makroskopischen zu mikroskopischen Größen, den Polarisierbarkeiten eingegangen. Die Theorie der lokalen Felder wird anschließend diskutiert, um die für alle Messungen in Lösung notwendigen Feldkorrekturen vornehmen zu können. Abschließend sollen störungstheoretische und quantenelektrodynamische Betrachtungen zur Polarisierbarkeit 2. Ordnung das theoretische Kapitel abschließen.

2.1 Die Wechselwirkung von Licht und Materie

2.1.1 Die Maxwell-Gleichungen

Um den Elektromagnetismus als speziellen Fall der Wellenausbreitung zu beschreiben, bedient man sich der von Maxwell 1862 aufgestellten Maxwell-Gleichungen. Sie beinhalten die zeitliche Ableitung eines sog. Verschiebungsfeldes \mathbf{D} , welches für die dann folgenden Betrachtungen der Lichtausbreitung in anisotropen Medien von entscheidender Bedeutung ist. Die Maxwell-Gleichungen lauten in ihrer differentiellen Form^[40]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t), \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}(\mathbf{r}, t). \quad (2.1.4)$$

Diese Gleichungen stellen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t eine Beziehung zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} , dem magnetischen Feld \mathbf{B} , der dielektrischen Erregung \mathbf{D} (dielektrisches Verschiebungsfeld), der magnetischen Erregung \mathbf{H} (magnetische Verschiebung), der Ladungsdichte ρ und der Stromdichte \mathbf{J} her.

Für lineare isotrope Medien ist die Polarisation des Mediums proportional zum elektrischen Feld. Man erhält:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.1.5)$$

und

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = (1 + \chi) \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (2.1.6)$$

Die relative Permittivität ε und die Suszeptibilität χ sind hier als skalare Größen angegeben. Für anisotrope Medien sind diese Größen jedoch tensoriell, da hier die Polarisation des Mediums nicht mehr zwangsläufig parallel zum einwirkenden Feld liegen muss. Es gilt dann:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi} \mathbf{E}, \quad (2.1.7)$$

mit

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.1.8)$$

wobei der Suszeptibilitätstensor aus komplexen Komponenten besteht. Diese ordnen jeder Feldkomponente \mathbf{E} eine Polarisation \mathbf{P} zu. Auch die nach Gl. (2.1.6) definierte dielektrische Erregung liegt nun nicht mehr zwangsläufig parallel zum eingestrahlten Feld sondern besitzt ebenfalls tensoriellen Charakter. Dies ist für viele optische Eigenschaften in anisotropen Medien, wie z.B. den Dichroismus oder die Doppelbrechung, verantwortlich.

2.1.2 Die Polarisation in nichtlinear-optischen Medien

Durch Felder genügend großer Feldstärke und die Verwendung geeigneter Medien wird deren Antwortverhalten nichtlinear. Das bedeutet, dass die Polarisation nicht mehr wie in Gl. (2.1.7) linear vom Feld abhängt, sondern dass man sie in einer Reihe entwickeln muss. Es gilt^[5]:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \dots, \quad (2.1.9)$$

wobei $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ eine Polarisation n -ter Ordnung ist. Sie stellt eine Dipoldichte dar und ist das lokale Antwortverhalten des Mediums auf eine von außen wirkende Störung. Die Polarisation nullter Ordnung ist hierbei als eine im Medium ohne das Einwirken eines äußeren Feldes vorhandene Polarisation zu verstehen, wie es z.B. in Kristallen oder gepolten Polymeren der Fall ist. In Analogie zu Gl. (2.1.7) kann man nun Suszeptibilitäten höherer Ordnung definieren:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int d\omega_1 \dots d\omega_n \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\Omega t), \quad (2.1.10)$$

wobei $\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$ ein Suszeptibilitätstensor n -ter Ordnung darstellt und $\mathbf{E}(\omega_i)$ das elektrische Feld mit Frequenz ω_i . Sie ist in der Maker-Terhune-Schreibweise^[41] angegeben,

mit $\Omega = \sum_{i=1}^n \omega_i$, der Summenfrequenz der eintretenden Wellen. Betrachtet man den meist vorliegenden Fall der Wechselwirkung des Mediums mit einer Superposition aus monochromatischen Wellen, kann man auch die Polarisation in einer Fourierreihe monochromatischer Anteile entwickeln, so dass gilt:

$$\mathbf{P}^\Omega = \mathbf{P}^{(0)\Omega} + \mathbf{P}^{(1)\Omega} + \mathbf{P}^{(2)\Omega} + \dots. \quad (2.1.11)$$

Diese Zerlegung ist nicht eindeutig bezüglich der Summenfrequenz Ω , da für jeden betrachteten Prozess mehrere Frequenzkombinationen denkbar sind, um die gleiche resultierende Frequenz Ω zu erhalten. Es ist daher notwendig, nach verschiedenen Frequenzbeiträgen zu separieren, so dass für jede Fourieramplitude der Polarisation gilt:

$$\mathbf{P}^{(n)\Omega} = \sum_{\omega} \mathbf{P}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n), \quad (2.1.12)$$

$$P_{\mu}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots E_{\alpha_n}^{\omega_n}, \quad (2.1.13)$$

wobei reelle Suszeptibilitäten und reelle Feldamplituden angenommen wurden. Trifft man diesen Annahme nicht, ist jeweils noch mit dem Komplexkonjugierten des Feldes zu multiplizieren. In Gl. (2.1.12) wird über die einzelnen Frequenzargumente summiert. Die so entstehende Entartung (intrinsische Permutationssymmetrie^[5]) wird in Gl (2.1.13) durch die numerischen Faktoren K gewichtet. Durch Ableiten nach den verschiedenen Feldkomponenten wird somit der Suszeptibilitätstensor zugänglich:

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) &= \frac{1}{\varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)} \lim_{|E| \rightarrow 0} \frac{\partial^n P_{\mu}^{\Omega}}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)} \frac{\partial^n P_{\mu}^{(n)\Omega}}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

Die in Gl. (2.1.14) aufgeführten Suszeptibilitäten n -ter Ordnung korrespondieren zu vielfältigen Prozessen in der linearen und nichtlinearen Optik. Tab. 2.1 gibt eine Übersicht über die bekanntesten Prozesse, die jedoch nicht vollständig sein kann.

Tab. 2.1: Suszeptibilitäten einiger linearer und nichtlinearer Prozesse^[42].

$\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$	Prozess bzw. Messmethode
<i>Prozesse 1. Ordnung</i>	
$\chi^{(1)}(-0; 0)$	Permittivitätsmessungen
$\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$	Brechungsindexmessungen
$\text{Im}\{\chi^{(1)}(-\omega; \omega)\}$	Absorptionsmessungen
<i>Prozesse 2. Ordnung</i>	
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Pockels-Effekt
$\chi^{(2)}(0; -\omega, \omega)$	Optische Gleichrichtung
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Frequenzverdopplung (SHG)
$\delta\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)
<i>Prozesse 3. Ordnung</i>	
$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	Kerr-Effekt
$\text{Im}\{\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)\}$	Elektrooptische Absorptionsmessung (EOAM)
$\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	Feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISHG)

Zum Ende dieses Kapitels soll noch kurz auf die wichtigsten Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors eingegangen werden. Gl. (2.1.13) zeigt eine wichtige Symmetrieeigenschaft nichtlinear-optischer Prozesse auf. Für Medien, die ein Inversionszentrum besitzen, ist die induzierte Polarisation eine ungerade Funktion. Das bedeutet, dass sich ihre Richtung bei

Invertierung der Feldrichtung umkehren muss. Da die Suszeptibilität als charakteristische Größe des Mediums sich invariant gegenüber einer solchen Transformation verhalten muss, sind Prozesse gerader Ordnung in Medien, die ein Inversionszentrum besitzen, z.B. in isotropen Lösungen, nicht möglich. Auch die Anzahl der verbleibenden Tensorkomponenten für Suszeptibilitäten ungerader Ordnung wird so erheblich reduziert. Die Suszeptibilität erster Ordnung besitzt nur noch eine unabhängige Tensorkomponente im Gegensatz zur Situation in anisotropen Medien, wie sie in Gl. (2.1.8) beschrieben wurde. Die Suszeptibilität 3. Ordnung besitzt 21 von null verschiedene Komponenten, wobei lediglich drei unabhängig voneinander sind.

2.1.3 Molekulare Polarisierbarkeiten in der NLO

Will man den Beitrag einzelner Moleküle zum nichtlinear-optischen Gesamtverhalten beschreiben, so müssen zur Betrachtung der auftretenden Prozesse geeignete molekulare Polarisierbarkeiten eingeführt werden. Analog zur Wechselwirkung einer Superposition aus monochromatischen Wellen mit dem Medium wird nun die Wechselwirkung mit den Molekülen im Medium betrachtet. Hierbei wird nicht die Polarisation des Mediums als makroskopische Größe analysiert, sondern man muss auf die mikroskopische Größe, das induzierte molekulare Dipolmoment zurückgreifen. Analog zu Gl. (2.1.9) erhält man:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}^{(0)}(t) + \mathbf{p}^{(1)}(t) + \mathbf{p}^{(2)}(t) + \dots \quad (2.1.15)$$

sortiert nach steigender Ordnung n des induzierten Dipolmomentes $\mathbf{p}(t)$. Die Fourierkomponenten lauten im Einzelnen^[5]:

$$p_r^0(t) = \mu_r^g, \quad (2.1.16)$$

$$p_r^{(1)}(t) = \alpha_{rs}(0;0)E_s^0 + \alpha_{rs}(-\omega;\omega)E_s^\omega \cos(\omega t), \quad (2.1.17)$$

$$\begin{aligned}
p_r^{(2)}(t) &= \frac{1}{2} \beta_{rst} (0; 0, 0) E_s^0 E_t^0 + \frac{1}{4} \beta_{rst} (0; \omega, -\omega) E_s^\omega E_t^\omega + \\
&\beta_{rst} (-\omega; \omega, 0) E_s^\omega E_t^0 \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \beta_{rst} (-2\omega; \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega \cos(2\omega t), \tag{2.1.18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
p_r^{(3)}(t) &= \frac{1}{6} \gamma_{rstu} (0; 0, 0, 0) E_s^0 E_t^0 E_u^0 + \frac{1}{4} \gamma_{rstu} (0; -\omega, \omega, 0) E_s^\omega E_t^\omega E_u^0 \\
&+ \frac{1}{2} \gamma_{rstu} (-\omega; \omega, 0, 0) E_s^\omega E_t^0 E_u^0 \cos(\omega t) \\
&+ \frac{1}{8} \gamma_{rstu} (-\omega; -\omega, \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega E_u^\omega \cos(\omega t). \tag{2.1.19} \\
&+ \frac{1}{4} \gamma_{rstu} (-2\omega; \omega, \omega, 0) E_s^\omega E_t^\omega E_u^0 \cos(2\omega t) \\
&+ \frac{1}{24} \gamma_{rstu} (-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega E_u^\omega \cos(3\omega t),
\end{aligned}$$

wobei μ_r^g das permanente Dipolmoment des Moleküls im Grundzustand ist. α und β sind Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung. Auch hier wurden reelle Polarisierbarkeiten und Feldamplituden angenommen. Des Weiteren gilt intrinsische Permutationssymmetrie^[5]. Das bedeutet, dass die Polarisierbarkeiten symmetrisch bezüglich der Vertauschbarkeit in allen außer dem ersten Index sein müssen. Die in dieser Arbeit gegebene Definition ist nur eine von mehreren Möglichen. In der Literatur sind verschiedene Vorfaktoren für die Reihenentwicklung des induzierten Dipolmomentes zu finden. Die hier verwendete Definition ist konsistent mit der Entwicklung des induzierten Dipolmomentes in einer Taylor-Reihe (T-Konvention):^[42]

$$p(t) = \mu + \alpha E^0 + \frac{1}{2!} \beta E^0 E^0 + \frac{1}{3!} \gamma E^0 E^0 E^0. \tag{2.1.20}$$

Diese Darstellung bietet den Vorteil, dass sie konsistent bezüglich der Extrapolation auf verschwindende Feldfrequenzen ist. Die Vorfaktoren setzen sich hier aus Anteilen der Taylorreihenentwicklung (z.B. Faktor $\frac{1}{2}$ für die Polarisierbarkeit 2. Ordnung β) und Faktoren aus den Produkten der involvierten elektrischen Feldkomponenten zusammen. In der Literatur sind vielfältige andere Definitionen für das induzierte Dipolmoment, bzw. die Polarisierbarkeit 2. Ordnung üblich. Dies hat in den vergangenen Jahren zu einiger Konfusion im Bereich der NLO geführt. Einen Überblick über diese Problematik gibt z.B. die Arbeit von Burland, Willets und Rice.^[43]

Bei der sog. „*perturbation series*“-Konvention (B-Konvention) werden alle Vorfaktoren der Reihenentwicklung in die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung hinein gezogen. Die Faktoren aus den Feldkomponenten bleiben stehen. Diese Definition findet sich vor allem in quantenchemischen Rechenprogrammen (z.B. MOPAC^[44, 45]). Die Werte, die für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung nach dieser Konvention errechnet werden, sind um einen Faktor zwei zu klein gegenüber den Werten aus der in dieser Arbeit verwendeten T-Konvention. Eine weitere Konvention (X-Konvention) zieht alle Vorfaktoren in die Polarisierbarkeit hinein. Dadurch ergibt sich für jeden NLO-Prozess eine andere Definition für die Polarisierbarkeit β . Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind um einen Faktor vier zu klein gegenüber der T-Konvention. Die vierte Konvention, die B^{*}-Konvention, wurde extra zur Auswertung von EFISHG-Messungen definiert. Werte aus dieser Konvention sind mit einem Faktor sechs zu korrigieren, um konsistent zu den Werten aus der T-Konvention zu sein. Diese Definition bietet jedoch keine Konsistenz bezüglich der Extrapolation auf verschwindende Frequenzen.

Für praktische Anwendungen ist es zur Verkürzung der Notation zweckmäßig, effektive Polarisierbarkeiten in Lösung zu definieren, die noch parametrisch vom Feld abhängen:

$$\alpha_{rs}(-\omega; \omega; E^0) = \alpha_{rs}(-\omega; \omega) + \beta_{rst}(-\omega; \omega, 0) E_t^0 + \dots, \quad (2.1.21)$$

$$\beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega; E^0) = \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) + \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_u^0 + \dots, \quad (2.1.22)$$

$$\gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0; E^0) = \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \delta_{rstuv}(-2\omega; \omega, \omega, 0, 0) E_v^0 + \dots \quad (2.1.23)$$

2.2 Störungstheoretische Darstellung molekularer Polarisierbarkeiten

Die Störungstheorie bietet die Möglichkeit, den Einfluss einer statischen oder dynamischen Störung auf ein Molekül zu bestimmen. Als Ergebnis erhält man die Eigenfunktionen und Eigenenergien des gestörten Systems. Über die Energiekorrekturen zum ungestörten System lassen sich mit dieser Methode die Beiträge der Polarisierbarkeiten zum induzierten Dipolmoment berechnen. In den folgenden Abschnitten wird dies kurz für den Fall einer statischen und einer dynamischen Störung nachvollzogen. Weitergehende Erläuterungen zu dieser Problematik sind in der Habilitation von Wortmann zu finden.^[46]

2.2.1 Statische Polarisierbarkeiten

Ein molekulares System lasse sich beschreiben durch den Hamilton-Operator $\mathbf{H}^{(0)}$ sowie durch seine Eigenfunktionen $\psi_i^{(0)}$ und die Energieeigenwerte $w_i^{(0)}$ gemäß der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$H^{(0)}\psi_i^{(0)} = w_i^{(0)}\psi_i^{(0)}. \quad (2.2.1)$$

Die Zustände des Systems werden dabei als reell angenommen. Lässt man nun auf dieses System eine statische Störung der Form:

$$H^E = -\mu E^0 \quad (2.2.2)$$

wirken, wobei μ den Dipoloperator des Systems bezeichnet und E^0 ein homogenes elektrostatisches Feld darstellen soll, so lautet der neue Hamilton-Operator des gestörten Systems:

$$H(E) = H^{(0)} + H^E. \quad (2.2.3)$$

Für kleine Störungen kann man nun die Eigenfunktionen des gestörten Systems in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen betrachten, so dass gilt^[47]:

$$\psi_i^{(n)} = \sum_k c_{ik}^{(n)} \psi_k^{(0)}, \quad (2.2.4)$$

$$\psi_i(E) = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots, \quad (2.2.5)$$

$$w_i(E) = w_i^{(0)} + w_i^{(1)} + w_i^{(2)} + \dots, \quad (2.2.6)$$

wobei die Gln. (2.2.4) - (2.2.6) Korrekturen verschiedener Ordnung zur Wellenfunktion bzw. zur Eigenenergie des Systems beinhalten. Für die meisten Untersuchungen ist es ausreichend, die Störung bis zur zweiten Ordnung in Betracht zu ziehen. Man erhält dann für die Energiekorrekturen^[46]:

$$w_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | H^E | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (2.2.7)$$

$$w_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{H_{ij}^E H_{ji}^E}{w_i^{(0)} - w_j^{(0)}}, \quad (2.2.8)$$

mit den Übergangsmatrixelementen des Störoperators $H_{ji}^E = \langle \psi_j^{(0)} | H^E | \psi_i^{(0)} \rangle$. Die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktionen lauten:

$$c_{ij}^{(1)} = \frac{H_{ji}^E}{w_i^{(0)} - w_j^{(0)}}, \quad (2.2.9)$$

$$c_{ij}^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{H_{ki}^E [H_{jk}^E - H_{ii}^E \delta_{jk}]}{[w_i^{(0)} - w_k^{(0)}][w_i^{(0)} - w_j^{(0)}]}. \quad (2.2.10)$$

Analog zum induzierten Dipolmoment in Gl. (2.1.15) lässt sich auch das molekulare Übergangsdipolmoment in einer Reihe nach höheren Feldkomponenten entwickeln:

$$\mu_r^{\text{fi}}(E) = \mu_r^{\text{fi}}(0) + \alpha_{rs}^{\text{fi}} E_s + \frac{1}{2} \beta_{rst}^{\text{fi}} E_s E_t + \dots, \quad (2.2.11)$$

wobei die Übergangspolarisierbarkeiten α_{rs}^{fi} und β_{rst}^{fi} eingeführt wurden. Diese spielen bei der Beschreibung der Feldabhängigkeit des Übergangsdipolmomentes in Betrachtungen für die EOAM eine wichtige Rolle (Kap. 2.9). Durch Koeffizientenvergleich mit den vorher dargestellten störungstheoretischen Ergebnissen erhält man:

$$\alpha_{rs}^{fi} = \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{fi} \mu_s^{ji}}{w_{ji}} + \sum_{j \neq f} \frac{\mu_s^{fj} \mu_r^{ji}}{w_{jf}}, \quad (2.2.12)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rst}^{fi} = & 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_t^{fk} \mu_r^{kj} \mu_s^{ji}}{w_{kj} w_{ji}} + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_t^{fk} [\mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj}] \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} \\ & + 2 \sum_{j \neq f} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_r^{ik} [\mu_t^{kj} - \mu_t^{ff} \delta^{kj}] \mu_s^{ji}}{w_{kf} w_{jf}} - \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{fi} \mu_t^{ij} \mu_s^{ji}}{w_{ji}^2} - \sum_{j \neq f} \frac{\mu_t^{fj} \mu_r^{if} \mu_s^{fi}}{w_{jf}^2}, \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

mit $w_{ji} = w_j^{(0)} - w_i^{(0)}$.

Für den Fall $i = f$ beschreibt Gl. (2.2.11) die Feldabhängigkeit des Erwartungswertes des molekularen Dipols. Dann sind die Größen α^{ii} und β^{ii} die statischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung im Zustand ψ_i . Durch Vereinfachen der Ausdrücke in den Gln. (2.2.12) und (2.2.13) erhält man:

$$\alpha_{rs}^{ii} = \alpha_{rs}^{ii}(0;0) = 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{ij} \mu_s^{ji}}{w_{ji}}, \quad (2.2.14)$$

$$\beta_{rst}^{ii} = \beta_{rst}^{ii}(0;0,0) = 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_t^{ik} \mu_r^{kj} \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} + 4 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_r^{ik} [\mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj}] \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} - 2 \sum_{k \neq i} \frac{\mu_r^{ii} \mu_s^{ij} \mu_t^{ji}}{w_{ji}^2} \quad (2.2.15)$$

Auf Grund der geforderten Permutationssymmetrie der Polarisierbarkeiten muss $\beta_{rst}^{ii} = \beta_{rts}^{ii}$ gelten. Der Ausdruck in Gl. (2.2.15) erfüllt dies nicht. Die Gleichung kann jedoch durch folgende Linearkombination symmetrisiert werden:

$$\beta_{r(st)}^{ii} = \frac{1}{2} (\beta_{rst}^{ii} + \beta_{rts}^{ii}). \quad (2.2.16)$$

Für die statische Hyperpolarisierbarkeit gilt Kleinman-Symmetrie^[48]. Das bedeutet, dass die Permutation auf alle Indizes ausgedehnt werden kann. Dies wird auch dadurch ersichtlich, dass die Benennung der Summationsindizes j und k in Gl. (2.2.15) beliebig ist.

2.2.2 Dynamische Polarisierbarkeiten

In diesem Abschnitt wird nun die weitgehend analoge Vorgehensweise zur Bestimmung dynamischer Polarisierbarkeiten dargestellt. Ausgangspunkt der Betrachtungen kann auf Grund der zeitlichen Entwicklung des betrachteten molekularen Systems nun nicht mehr die stationäre, sondern die zeitabhängige Form der Schrödinger-Gleichung sein:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^{(0)}(t) = H^{(0)} \Psi_i^{(0)}(t), \quad (2.2.17)$$

mit den zeitabhängigen Wellenfunktionen:

$$\Psi_i^{(0)}(t) = e^{-i\omega_i t} \psi_i^{(0)} \quad (2.2.18)$$

und den Eigenfrequenzen $\omega_i = \frac{W_i}{\hbar}$. Führt man analog zu Gl. (2.2.3) den nun zeitabhängigen Störoperator $H^E(t)$ ein mit:

$$H^E(t) = -\mu \cdot E \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \mu \cdot E [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] \quad (2.2.19)$$

so erhält man für den Hamilton-Operator

$$H(E, t) = H^0 + H^E(t). \quad (2.2.20)$$

Einsetzen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gibt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = H(t) \Psi_i(t). \quad (2.2.21)$$

Näherungslösungen für die Wellenfunktion $\Psi_i(t)$ erhält man durch die Entwicklungen:

$$\Psi_i(t) = \Psi_i^{(0)}(t) + \Psi_i^{(1)}(t) + \Psi_i^{(2)}(t) + \dots, \quad (2.2.22)$$

$$\Psi_i^{(n)}(t) = \sum_k c_{ik}^{(n)}(t) \Psi_k^{(0)}(t) = \sum_k c_{ik}^{(n)}(t) e^{-i\omega_k t} \psi_k^{(0)} \quad (2.2.23)$$

Die Größen $\Psi_i^{(n)}(t)$ sind Störbeiträge n -ter Ordnung zur zeitabhängigen Wellenfunktion. Für eine periodische Störung, die langsam eingeschaltet wird, sind die Koeffizienten $c_{ik}^{(n)}(t)$ in der Habilitation von Wortmann für $n = 1$ und 2 angegeben.^[46] Durch Vergleich der Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes des Dipols im Zustand Ψ_i ,

$$\mu_r^{ii}(t) = \langle \Psi_i(t) | \mu_r | \Psi_i(t) \rangle, \quad (2.2.24)$$

mit der Entwicklung des Dipolmomentes nach dem elektrischen Feld, für die man aus Gln. (2.2.22) - (2.2.23) folgenden Ausdruck erhält (mit $E^0 = 0$ und $c.c.$ dem komplex-konjugierten des jeweiligen Summanden):

$$\begin{aligned} \mu_r^{ii}(t) = & \mu_r^{ii}(0) + \frac{1}{2} \left(\alpha_{rs}^{ii}(-\omega; \omega) E_s^\omega e^{-i\omega t} + c.c. \right) + \frac{1}{8} \left(\beta_{rst}^{ii}(0; -\omega, \omega) (E_s^\omega)^* E_t^\omega + c.c. \right) \\ & + \frac{1}{8} \left(\beta_{rst}^{ii}(-2\omega; \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega e^{-i2\omega t} + c.c. \right), \end{aligned} \quad (2.2.25)$$

resultieren, erneut durch Koeffizientenvergleich, folgende Ausdrücke für die dynamischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung:

$$\alpha_{rs}^{ii}(-\omega; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\mu_r^{ij} \mu_s^{ji}}{\omega_{ji} + \omega} + \frac{\mu_s^{ij} \mu_r^{ji}}{\omega_{ji} - \omega} \right) = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq i} \mu_r^{ij} \mu_s^{ji} \left(\frac{\omega_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \right), \quad (2.2.26)$$

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{rst}}^{\text{ii}}(0; -\omega, \omega) &= -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \mu_r^{\text{ii}} \mu_s^{\text{ij}} \mu_t^{\text{ji}} \left(\frac{\omega_{\text{ji}}^2 + \omega^2}{(\omega_{\text{ji}} + \omega)^2 (\omega_{\text{ji}} - \omega)^2} \right) \\
&+ \frac{4}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_r^{\text{ik}} (\mu_t^{\text{kj}} - \mu_t^{\text{ii}} \delta^{\text{kj}}) \mu_s^{\text{ji}} \left(\frac{\omega_{\text{ki}}}{\omega_{\text{ji}} (\omega_{\text{ki}}^2 - \omega^2)} \right) \\
&+ \frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_s^{\text{ik}} \mu_r^{\text{kj}} \mu_t^{\text{ji}} \left(\frac{\omega_{\text{ki}} \omega_{\text{ji}} + \omega^2}{(\omega_{\text{ki}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ji}}^2 - \omega^2)} \right), \tag{2.2.27}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{rst}}^{\text{ii}}(-2\omega; \omega, \omega) &= -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \mu_r^{\text{ii}} \mu_s^{\text{ij}} \mu_t^{\text{ji}} \left(\frac{1}{\omega_{\text{ji}}^2 - \omega^2} \right) \\
&+ \frac{4}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_r^{\text{ik}} (\mu_t^{\text{kj}} - \mu_t^{\text{ii}} \delta^{\text{kj}}) \mu_s^{\text{ji}} \left(\frac{\omega_{\text{ki}} \omega_{\text{ji}} + 2\omega^2}{(\omega_{\text{ki}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ji}}^2 - 4\omega^2)} \right) \\
&+ \frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_s^{\text{ik}} \mu_r^{\text{kj}} \mu_t^{\text{ji}} \left(\frac{1}{(\omega_{\text{ki}} + \omega)(\omega_{\text{ji}} - \omega)} \right). \tag{2.2.28}
\end{aligned}$$

Hierbei wurde die schon vorher erwähnte intrinsische Permutationssymmetrie zur Berechnung der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung verwendet. Die oben gegebenen Ausdrücke bieten den Vorteil, dass sie konsistent zu den vorher vorgestellten statischen Polarisierbarkeiten sind. Dies ist nicht für alle in der Literatur vorgestellten Formulierungen für die dynamische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung der Fall^[8, 49]. Analog zur statischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung können die Darstellungen in den Gln. (2.2.27) und (2.2.28) symmetrisiert werden. Es liegt jedoch keine Kleinman-Symmetrie vor. Man erhält^[50]:

$$\beta_{\text{r(st)}}(-2\omega; \omega, \omega) = \sum_{l \neq g} \beta_{\text{r(st)}}^{(\text{lg})} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{\text{r(st)}}^{(\text{mlg})}, \tag{2.2.29}$$

mit

$$\beta_{\text{r(st)}}^{(\text{lg})} = \Delta \mu_r^{\text{lg}} \mu_s^{\text{lg}} \mu_t^{\text{lg}} \cdot {}^1\Omega^{(\text{ll})} + (\mu_r^{\text{lg}} \Delta \mu_s^{\text{lg}} \mu_t^{\text{lg}} + \mu_r^{\text{lg}} \mu_s^{\text{lg}} \Delta \mu_t^{\text{lg}}) \cdot {}^2\Omega^{(\text{ll})}, \tag{2.2.30}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{r(st)}}^{(\text{mlg})} &= \mu_r^{\text{ml}} (\mu_s^{\text{mg}} \mu_t^{\text{lg}} + \mu_t^{\text{mg}} \mu_s^{\text{lg}}) \cdot {}^1\Omega^{(\text{lm})} + \mu_r^{\text{lg}} (\mu_s^{\text{ml}} \mu_t^{\text{mg}} + \mu_t^{\text{ml}} \mu_s^{\text{mg}}) \cdot {}^2\Omega^{(\text{lm})} \\
&+ \mu_r^{\text{mg}} (\mu_s^{\text{ml}} \mu_t^{\text{lg}} + \mu_t^{\text{ml}} \mu_s^{\text{lg}}) \cdot {}^2\Omega^{(\text{ml})}. \tag{2.2.31}
\end{aligned}$$

Hierbei ist $\Delta\mu_r^{lg}$ die Differenz zwischen dem Erwartungswert des Dipols im angeregten- und im Grundzustand. Die Summation in Gl. (2.2.29) erstreckt sich über alle Anregungszustände. Der Index g steht für den Grundzustand. Die Funktionen Ω stellen Dispersionsfunktionen dar. Im Detail erhält man:

$${}^1\Omega^{(lm)} = \frac{2(\omega_{lg}\omega_{mg} - \omega^2)}{\hbar^2(\omega_{lg}^2 - \omega^2)(\omega_{mg}^2 - \omega^2)}, \quad (2.2.32)$$

$${}^2\Omega^{(lm)} = \frac{2(\omega_{lg}\omega_{mg} + 2\omega^2)}{\hbar^2(\omega_{lg}^2 - \omega^2)(\omega_{mg}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.2.33)$$

Man erkennt, dass die beiden Dispersionsfunktionen unterschiedliche Resonanzen aufweisen. Des Weiteren werden prinzipiell zwei unterschiedliche Beiträge zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung unterschieden: die durch Gl. (2.2.32) gekennzeichneten Zwei-Niveau-Beiträge und die durch Gl. (2.2.33) beschriebenen Beiträge mit drei involvierten Niveaus. Grundsätzlich unterscheiden sich diese Beiträge durch die molekularen Eigenschaften, von denen sie bestimmt werden. Man unterteilt sie in dipolare und nichtdipolare Beiträge. Wie in Gl. (2.2.30) zu erkennen sind die Zwei-Niveau Beiträge sowohl vom Erwartungswert des Übergangsdipolmomentes als auch von der Dipoldifferenz des Moleküls abhängig. Es handelt sich somit um dipolare Beiträge, die stark von den elektronischen Eigenschaften des Moleküls beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu enthalten die Drei-Niveau-Beiträge nur Produkte von Übergangsdipolmomenten. Dieser Sachverhalt kann vorteilhaft für das Design von Chromophoren für die NLO genutzt werden.

2.3 Symmetrieeigenschaften molekularer Polarisierbarkeiten

Die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β ist ein Tensor mit 27 Tensorkomponenten. Zieht man die Symmetrieeigenschaften der untersuchten Moleküle in Betracht, so lässt sich die Anzahl an Tensorkomponenten oft auf ein handhabbares Maß reduzieren. In einigen Fällen war es bereits möglich, alle signifikanten Tensorkomponenten für ein Molekül zu bestimmen.^[46, 50, 51] Diese Reduzierung ist dadurch möglich, dass die Tensorkomponenten invariant bezüglich der Symmetrieoperationen der Punktgruppe des Moleküls sein müssen. Die im Folgenden getroffene Zuordnung zu einer bestimmten Punktgruppe kann natürlich nur eine Näherung für so komplexe Körper wie organische Moleküle sein, da diese nur idealisiert als wirklich planar angesehen werden können. Eine weitere Reduzierung der Tensorkomponenten kann dadurch erreicht werden, dass man der Molekülgestalt Rechnung trägt. Bei planaren Molekülen kann davon ausgegangen werden, dass Beiträge zu β , die senkrecht aus der Molekülebene liegen, also entlang der x -Achse, sehr klein sind, was sich anhand der im vorherigen Abschnitt entwickelten störungstheoretischen Ausdrücken leicht erklären lässt. Die relevanten Tensorkomponenten enthalten nur nichtdipolare Beiträge, die ausschließlich von Produkten der Übergangsdipolmomente des Moleküls abhängig sind. Diese sind senkrecht zur Molekülebene als sehr klein anzusehen. Das bedeutet, dass Tensorkomponenten, die x als kartesischen Index enthalten, vernachlässigbar werden. Die z -Achse der Moleküle wird so gewählt, dass sie für C_{2v} -symmetrische Moleküle entlang der Hauptdrehachse liegt, während sie für D_{3h} -symmetrische Moleküle entlang einer der drei C_2 -Drehachsen liegt. Als Molekülebene ist somit immer die y - z -Ebene zu betrachten.

2.3.1 C_{2v} -symmetrische Moleküle

Die Symmetriebetrachtungen der Tensorkomponenten der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung können wie oben erwähnt durch die Forderung nach Invarianz der Tensorkomponenten bei Anwendung von Symmetrieoperationen erfolgen. Eine Alternative bietet die Analyse der störungstheoretischen Ausdrücke mittels irreduzibler Darstellung der enthaltenen Größen.^[46] Die Betrachtungen sollen hierbei auf den elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ beschränkt werden,

welcher der irreduziblen Darstellung A_1 angehört. Den Komponenten des Dipolmomentes sind im oben beschriebenen Hauptachsen-System dann die irreduziblen Darstellungen B_1 , B_2 und A_1 zuzuordnen. Für das Grundzustandsdipolmoment erhält man so trivialerweise nur eine von null verschiedene Komponente μ_z^g . Die Polarisierbarkeit erster Ordnung enthält nach Gl. (2.2.26) Produkte von Übergangsdipolmomenten der Form $\mu_r^{gj} \mu_s^{ig}$. Um nichtverschwindende Werte der Polarisierbarkeit zu erhalten muss das direkte Produkt $\Gamma_r \times \Gamma_s \subseteq A_1$ erfüllt sein. Dies ist nur möglich, wenn die beiden kartesischen Indizes r und s gleich sind, so dass es nur noch drei von Null verschiedene Tensorkomponenten gibt:

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}. \quad (2.3.1)$$

Die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung enthält Produkte der Form $\mu_r^{gk} \mu_s^{kj} \mu_t^{ig}$. Daraus folgt nach analogen Betrachtungen, wie für die Polarisierbarkeit erster Ordnung, dass von den 27 Tensorkomponenten nur noch 7 von Null verschieden sind:

$$\beta_{xxz} = \beta_{zxx}, \beta_{zxx}, \beta_{yyz} = \beta_{zyy}, \beta_{zyy}, \beta_{zzz}. \quad (2.3.2)$$

Die Gleichheit der Tensorkomponenten $\beta_{xxz} = \beta_{zxx}$, $\beta_{yyz} = \beta_{zyy}$ ist eine Konsequenz der intrinsischen Permutationssymmetrie des β -Tensors im zweiten und dritten Index. Die anderen verbleibenden Indizes sind im Allgemeinen nicht gleich, d.h. es liegt keine vollständige Permutationssymmetrie (Kleinman-Symmetrie^[48]) vor. Wie schon erwähnt, kann man bei planaren, konjugierten Molekülen Tensorkomponenten senkrecht zur Molekülebene vernachlässigen, so dass nur noch $\beta_{yyz} = \beta_{zyy}$, β_{zyy} , β_{zzz} als signifikante Komponenten übrig bleiben. Für diese erhält man als störungstheoretische Ausdrücke:

$$\beta_{zyy} = \sum_{l \neq g} \Delta \mu_z^{lg} (\mu_y^{lg})^2 \cdot {}^1\Omega^{(II)} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{zyy}^{(mlg)}, \quad (2.3.3)$$

$$\beta_{zyy} = \beta_{yyz} = \sum_{l \neq g} \mu_y^{lg} \Delta \mu_z^{lg} \mu_y^{lg} \cdot {}^2\Omega^{(II)} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{yyz}^{(mlg)}, \quad (2.3.4)$$

sowie:

$$\beta_{zzz} = \sum_{l \neq g} \Delta \mu_z^{lg} (\mu_z^{lg})^2 \left({}^1\Omega^{(ll)} + 2 {}^2\Omega^{(ll)} \right) + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{zzz}^{(mlg)}. \quad (2.3.5)$$

Gl. (2.3.5) enthält dabei nur z -polarisierte Anteile, während die senkrechten Anteile in den Gln. (2.3.3) und (2.3.4) beschrieben werden. Alle anderen Beiträge werden auf Grund der Symmetrie des Moleküls gleich null. Beim EFISHG Experiment kann man Linearkombinationen der oben angegebenen Größen durch Einstrahlen z - oder y -polarisierten Lichtes messen. Man erhält dann:

$${}^1\beta_z = \beta_{zyy} + \beta_{zzz}, \quad (2.3.6)$$

$${}^2\beta_z = \beta_{yzy} + \beta_{zzz}. \quad (2.3.7)$$

Diese beiden Linearkombinationen sind bei Vorliegen von Kleinman-Symmetrie offensichtlich gleich. Eine weitere Vereinfachung lässt sich dadurch erzielen, dass man in C_{2v} -symmetrischen Molekülen die Elektronenbanden immer in eine parallele oder senkrechte Bande eingeteilt werden kann. Für eine Parallelbande (Dipoländerung und Übergangsmoment parallel zur z -Achse, siehe Abb. 2.1) erhält man im Rahmen des Zwei-Niveau-Modells (ZNM)^[15, 16], d.h. es wird nur der Grund- und der Angeregte-Zustand betrachtet, folgenden Ausdruck:

$${}^1\beta'_z = {}^2\beta'_z = \beta'_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{zzz}(0; 0, 0) \cdot \Omega, \quad (2.3.8)$$

mit den Definitionen

$$\beta_{zzz}(0; 0, 0) = \frac{6\Delta\mu_z (\mu_z^{ag})^2}{(\hbar\omega_{ag})^2} = \beta_{zzz}^0, \quad (2.3.9)$$

$$\Omega = \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.3.10)$$

Ein typisches Beispiel für ein Molekül mit einer ausgeprägten Parallelbande, ein so genanntes eindimensionales Molekül, ist *para*-Nitoranilin (*pNA*), welches in Abb. 2.1 dargestellt ist.

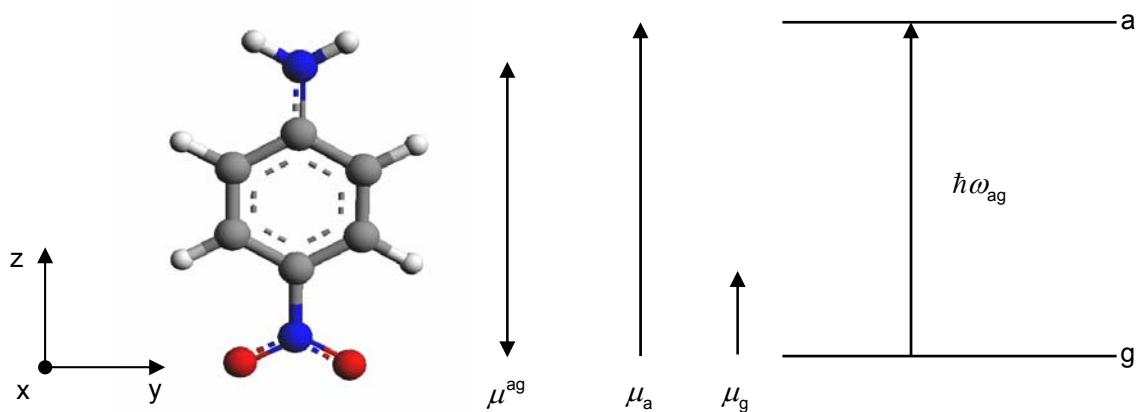


Abb. 2.1: Zwei-Niveau-Energieschema für pNA als typisches Beispiel eines eindimensionalen Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie.^[52, 53]

2.3.2 Mehrdimensionale Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie

Unter mehrdimensionalen Molekülen versteht man in der NLO solche, bei denen mehrere unterschiedlich polarisierte Übergänge zu der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung beitragen. Es handelt sich dabei um mehrfach Donor-Akzeptor-substituierte π -Systeme. Als Beispiel ist in Abb. 2.2 3,5-Dinitroanilin (3,5-DNA) aufgeführt.

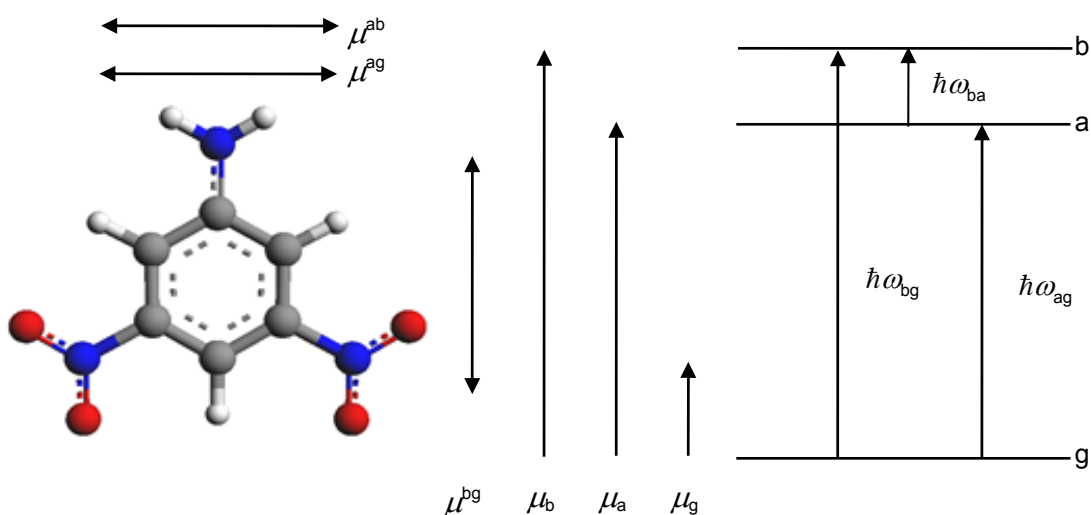


Abb. 2.2: Drei-Niveau-Energieschema für 3,5-DNA als typisches Beispiel eines mehrdimensionalen Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie.^[52, 53]

Der Grundzustand des Systems gehört, wie schon erwähnt, zur irreduziblen Darstellung A_1 . Der erste angeregte Zustand a soll zu B_2 und der zweite angeregte Zustand b zu A_1 gehören. Somit ist der Übergang $a \leftarrow g$ senkrecht, $b \leftarrow g$ parallel und $b \leftarrow a$ senkrecht polarisiert.

Für dieses Drei-Niveau-System tragen, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, sowohl dipolare Zwei-Niveau-, als auch nichtdipolare Drei-Niveau-Beiträge zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung bei. Für die Tensorkomponente β_{zzz} tragen nur dipolare Beiträge bei. Nichtdipolare Beiträge können nur dann auftreten, wenn mindestens zwei Übergänge gleicher Polarisation vorhanden sind. Man erhält für die z -Komponente der Polarisierbarkeit β :

$$\beta_{zzz} = \beta_{zzz}^{(\text{bg})} = \Delta\mu_z^{\text{bg}} (\mu_z^{\text{bg}})^2 \Omega^{(\text{bb})} = \Delta\mu_z^{\text{bg}} (\mu_z^{\text{bg}})^2 \frac{6\omega_{\text{bg}}^2}{\hbar^2 (\omega_{\text{bg}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{bg}}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.3.11)$$

Zu den drei verbleibenden Querkomponenten β_{zyy} und $\beta_{zyy} = \beta_{yyz}$ tragen sowohl dipolare als auch nichtdipolare Beiträge bei. Es gilt:

$$\beta_{zyy} = \beta_{zyy}^{(\text{ag})} + \beta_{zyy}^{(\text{bag})}, \quad (2.3.12)$$

mit

$$\beta_{zyy}^{(\text{ag})} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \cdot {}^1\Omega^{(\text{aa})} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \frac{2}{\hbar^2 (\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)}, \quad (2.3.13)$$

und

$$\beta_{zyy}^{(\text{bag})} = 2\mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ba}} \mu_y^{\text{ag}} \cdot {}^2\Omega^{(\text{ba})} = 2\mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ba}} \mu_y^{\text{ag}} \frac{2(\omega_{\text{bg}} \omega_{\text{ag}} + 2\omega^2)}{\hbar^2 (\omega_{\text{bg}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ag}}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.3.14)$$

Für die übrigen beiden Komponenten $\beta_{zyy} = \beta_{yyz}$ erhält man:

$$\beta_{zyy} = \beta_{zyy}^{(\text{ag})} + \beta_{zyy}^{(\text{bag})}, \quad (2.3.15)$$

mit

$$\beta_{zy}^{(\text{ag})} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \cdot {}^2\Omega^{(\text{aa})} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \frac{2(\omega_{\text{ag}}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2 (\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ag}}^2 - 4\omega^2)}, \quad (2.3.16)$$

und

$$\begin{aligned} \beta_{zy}^{(\text{bag})} &= \mu_y^{\text{ba}} \mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ag}} ({}^1\Omega^{(\text{ab})} + {}^2\Omega^{(\text{ab})}) \\ &= 2\mu_y^{\text{ba}} \mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ag}} \frac{\omega_{\text{ag}} \omega_{\text{bg}} (2\omega_{\text{bg}}^2 - 5\omega^2) + \omega^2 (\omega_{\text{bg}}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2 (\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{bg}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{bg}}^2 - 4\omega^2)}. \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

Wie die Gln. (2.3.12) und (2.3.15) zeigen, weisen die Zwei-Niveau-Beiträge der beiden unterschiedlichen Querkomponenten des β -Tensors unterschiedliche Dispersionsfunktionen auf. Während $\beta_{zy}^{(\text{ag})}$ eine Einphotonen-Resonanz aufweist, besitzt $\beta_{zy}^{(\text{bag})}$ eine Ein- und Zweiphotonenresonanz. Dies macht eine spektrale Trennung der beiden Beiträge möglich. In der Literatur sind bisher nur sehr eingeschränkte Untersuchungen zur Dispersion der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung in Lösung^[54-56] gegenüber der Gasphase^[57, 58] beschrieben. Dort wurde die Dispersion meist nur bei wenigen Wellenlängen untersucht, bzw. teilweise nur im Bereich der Einphotonen-Resonanz gemessen. Interessant wäre allerdings eine komplette spektrale Auflösung des Signals beim EFISHG-Experiment, um dadurch weitere Aussagen über die Gestalt des β -Tensors der untersuchten Moleküle zu erhalten.

Auch die Drei-Niveau-Beiträge zeigen unterschiedliches Dispersionsverhalten. Dieses ist gegenläufig zum Verhalten der Zwei-Niveau-Beiträge. Falls die angeregten Zustände energetisch nahe beieinander liegen und dadurch die Übergangskreisfrequenzen sehr ähnlich bzw. entartet werden, kann man eine mittlere Übergangskreisfrequenz definieren als $\omega_{\text{ag}} = \omega_{\text{bg}} = \bar{\omega}$. Ist zusätzlich das Produkt der Übergangsmomente ähnlich dem Produkt der Dipoldifferenz und des Übergangsmomentes, so gilt:

$$\beta_{zy} = \beta_{zy} = \beta_{yyz} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.3.18)$$

2.3.3 Moleküle mit D_{3h} -Symmetrie

Für ein Molekül, das zur Punktgruppe D_{3h} gehört, lässt sich ein ähnliches Drei-Niveau-Schema aufstellen wie für mehrdimensionale Moleküle der Punktgruppe C_{2v} . Allerdings ist dabei, wie in Abb. 2.3 dargestellt, zu beachten, dass die beiden ersten angeregten Zustände a und b energetisch entartet sind. Der Übergang in den Zustand c ist aus Symmetriegründen verboten.^[59]

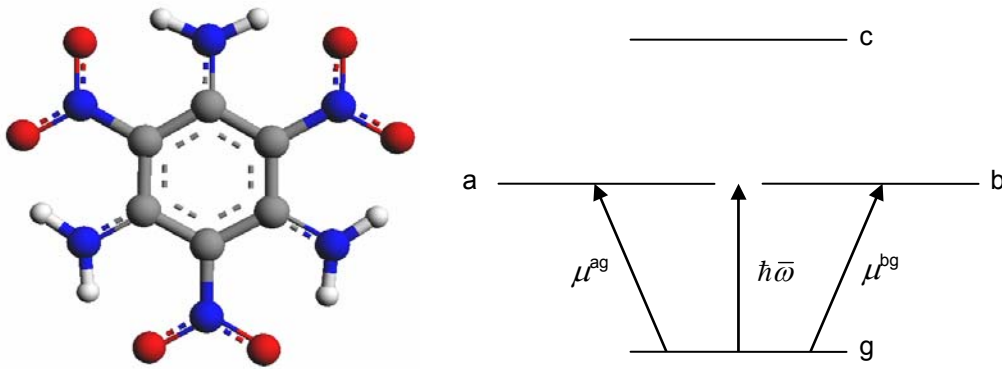


Abb. 2.3: Vier-Niveau-Energieschema für 3,5-Triamino-2,4,6-Trinitroanilin als typisches Beispiel eines mehrdimensionalen Moleküls mit D_{3h} -Symmetrie. Der Übergang in Zustand c ist aus Symmetriegründen verboten.^[53]

Man kann dann eine mittlere Übergangskreisfrequenz gemäß $\omega_{ag} = \omega_{bg} = \bar{\omega}$ definieren. Für die verschiedenen Tensorkomponenten erhält man:^[50]

$$\beta_{zzz} = \Delta\mu_z^{\text{bg}} (\mu_z^{\text{bg}})^2 \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)}, \quad (2.3.19)$$

$$\beta_{zyy} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \frac{2}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)} + \mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ba}} \mu_y^{\text{ag}} \frac{4(\bar{\omega}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)}, \quad (2.3.20)$$

$$\beta_{yzy} = \Delta\mu_z^{\text{ag}} (\mu_y^{\text{ag}})^2 \frac{2(\bar{\omega}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} + \mu_y^{\text{ba}} \mu_z^{\text{bg}} \mu_y^{\text{ag}} \frac{4}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.3.21)$$

Die Komponenten der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung lassen sich dann auf folgende Art darstellen:

$$\beta_{zzz} = -\beta_{zzy} = -\beta_{zyz} = -\beta_{yyz} = \mu^{\text{ag}} \mu^{\text{bg}} \mu^{\text{ba}} \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2 (\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)}. \quad (2.3.22)$$

Für Moleküle mit D_{3h} -Symmetrie ist die Einteilung in parallele und senkrechte Anteile nicht mehr sinnvoll. Die dipolaren und nichtdipolaren Anteile verhalten sich dann so, dass die oben genannte Bedingung für die verschiedenen Tensorkomponenten erfüllt ist.

2.4 Qualitative Trends zur Optimierung der Chromophore

Im vorhergehenden Kapitel wurden störungstheoretische Ausdrücke zur Beschreibung der Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung hergeleitet. In diesem Kapitel soll nun gezeigt werden, wie man mit Hilfe des einfachen Zwei-Niveau-Modells wertvolle Erkenntnisse im Bezug auf die Optimierung dieser Moleküleigenschaften erhalten kann.

Das einfachste Modell eines NLOphoren besteht aus einem Donor und einem Akzeptor, die durch ein π -System verbunden sind, so dass die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand, sowie das Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls, der z-Achse liegen. Verwendet man analog zu Mulliken^[60], Barzoukas^[61] und Oudar^[15, 16] ein Zweizentren-Modell, so lässt sich der Grund- und Anregungszustand des Moleküls jeweils durch nur ein MO beschreiben. Der Grundzustand soll hierbei zweifach besetzt sein (HOMO) und der angeregte Zustand (LUMO) durch Anregung einfach besetzt werden. Ein doppelt besetzter Anregungszustand muss nicht betrachtet werden, da für ihn das Übergangsdipolmoment in den Grundzustand gleich null ist und somit kein Beitrag zu β geleistet werden kann.

Es sollen an der elektronischen Anregung nur zwei MOs, das HOMO und LUMO, beteiligt sein. Diese MOs können durch Linearkombinationen von AOs konstruiert werden, mit dem Linearkombinationsparameter c mit $c \in [0,1]$, vergleichbar mit dem Parameter MIX, der von Barzoukas eingeführt wurde^[62]. Dann lassen sich die beiden beteiligten MOs wie folgt beschreiben:

$$\psi_g = c\phi_1 + \sqrt{1-c^2}\phi_2, \quad (2.4.1)$$

$$\psi_a = \sqrt{1-c^2}\phi_1 - c\phi_2, \quad (2.4.2)$$

c ist hierbei völlig unabhängig von der chemischen Natur der beiden Zentren 1 und 2. Er beschreibt lediglich das Ausmaß der Ladungsübertragung (*internal charge transfer*, ICT). Für $c^2 = 0$ ist das HOMO am Zentrum 2 lokalisiert, das LUMO an 1. Dies bedeutet, dass Zentrum 2 der Donor und 1 der Akzeptor ist. In diesem Zustand hat noch keine Ladungsübertragung

stattgefunden, es liegt also ein polyenartiger Zustand vor. Erhöht man die Donor/Akzeptor-Stärke, so erhöht sich auch der Wert von c .

$c^2 = 1$ stellt den umgekehrten Fall dar. Hier ist das HOMO an 1 lokalisiert. Dieses Zentrum wird nun zum Donor. Es hat eine vollständige Ladungsübertragung stattgefunden und man spricht von einem betainartigen Zustand.

Mit diesen MOs lässt sich nun ein vereinfachtes Übergangsdipolmoment und die Dipoldifferenz im Rahmen der Näherung der vernachlässigbaren differentiellen Überlappung (*zero differential overlap*, ZDO) bestimmen:

$$\mu_z^{\text{ag}} = \sqrt{2} \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_g \rangle, \quad (2.4.3)$$

$$\Delta\mu_z = \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_a \rangle - \langle \psi_g | \hat{\mu} | \psi_g \rangle \quad (2.4.4)$$

Setzt man nun die MOs aus Gln. (2.4.1) und (2.4.2) ein und verwendet für den Dipoloperator $\hat{\mu} = e \frac{l}{2}$, wobei l die Länge des π -Systems ist und e die Elementarladung, dann erhält man:

$$\mu_z^{\text{ag}} = \sqrt{2} elc \sqrt{1 - c^2}, \quad (2.4.5)$$

$$\Delta\mu_z = el(1 - 2c^2). \quad (2.4.6)$$

Diese Ausdrücke stellen sehr vereinfachte, jedoch nützliche Formulierungen für die elektronischen Eigenschaften eines Moleküls dar. Man erkennt sofort, dass das Übergangsdipolmoment für einen Wert von $c^2 = 0.5$ maximal wird, während hier die Dipoldifferenz gleich null ist. Die Dipoldifferenz besitzt zwei Maxima bei $c^2 = 0$ und 1, wobei sich lediglich das Vorzeichen der Dipoldifferenz ändert. Der Zusammenhang zwischen den relevanten molekularen Größen und c^2 ist in Abb. 2.4 wiedergegeben.

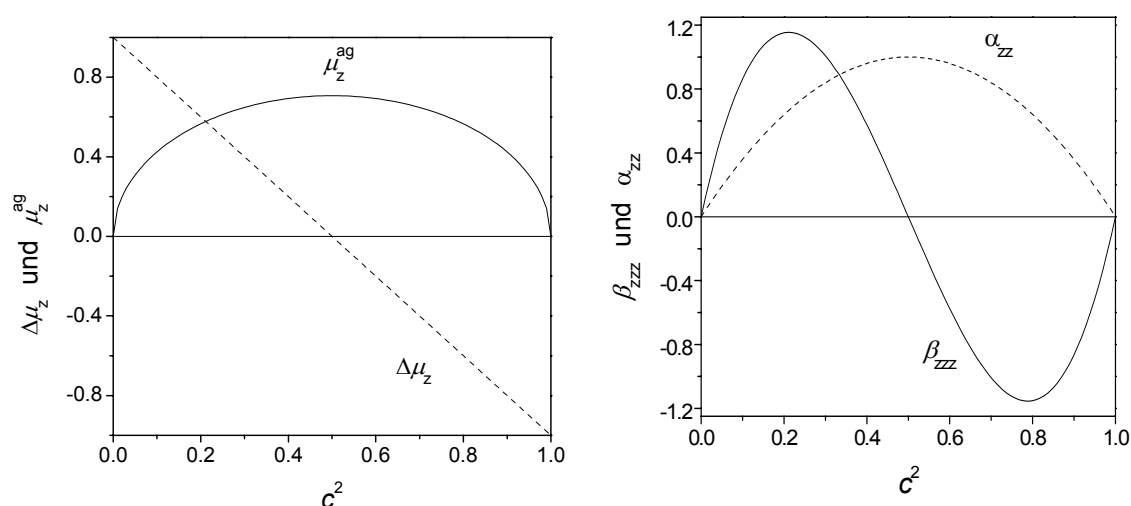


Abb. 2.4: links: μ_z^{ag} und $\Delta\mu_z$ in Einheiten von el , rechts: β_{zz} und α_{zz} in Einheiten von $(el)^3 / (\hbar\omega)^2$ bzw. $(el)^2 / (\hbar\omega)$

Es ist deutlich zu erkennen, dass es nicht möglich ist, sowohl das Übergangsdipolmoment, als auch die Dipoldifferenz zu maximieren. Zur Berechnung der Polarisierbarkeiten setzt man die Gl. (2.4.5) und (2.4.6) in Gl. (2.2.26) und in Gl. (2.3.9) ein. Beide Polarisierbarkeiten sind null bei $c^2 = 0$ und 1, da dort das Übergangsdipolmoment gleich null ist. Die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung hat noch eine weitere Nullstelle bei $c^2 = 0.5$. Hier ist die Dipoldifferenz gleich null. Man erkennt also deutlich, dass für die NLO-Antwort des Moleküls der ICT maßgeblich ist und nicht so sehr die Optimierung des Übergangsdipolmomentes. β erreicht betragsmäßig den größten Werte bei $c^2 = 0.211$ und 0.789 . Dieses Verhalten gilt für jede Art von eindimensionalen π -Systemen. Eine Optimierung der Moleküleigenschaften durch bloße Verlängerung der Konjugationslänge kann nicht erreicht werden. Diese ist in der Polarisierbarkeit nur als Parameter enthalten, kann aber nicht zur absoluten Maximierung dienen.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die beschriebenen qualitativen Trends nur als Richtlinien und nicht als allgemeingültige Gesetze gesehen werden können. Sie gelten nur, wenn auch das ZNM Gültigkeit besitzt, was nur für rein eindimensionale Chromophore der Fall sein kann. Dennoch ist der Resonanzparameter c ein wertvolles Hilfsmittel, um mit relativ einfachen Mitteln einen NLOphor bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften einzu-

ordnen und somit die weiteren synthetischen Schritte zur Optimierung des Chromophors vorgeben.

2.5 Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten in Lösung

Zur Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten in Lösung ist es erforderlich, die Anteile von Lösungsmittel und Gelöstem am NLO Antwortverhalten zu separieren. Man bedient sich hierbei eines Verfahrens der partiellen molaren Größen (PMG), das von Liptay^[63, 64] für Polarisierbarkeiten eingeführt wurde und von Wortmann^[46] auf das Gebiet der NLO erweitert wurde. Die PMG sind dabei analog zur chemischen Thermodynamik als intensive Größen aufzufassen, die aus der Änderung der makroskopischen Eigenschaften des Systems bei Änderung der Stoffmenge n_j des gelösten Stoffes zu extrapolieren sind.

Des Weiteren muss man das von außen angelegte Maxwell-Feld auf die am Ort des Moleküls herrschenden lokalen Felder korrigieren. Man erhält so genannte Modell-molare Größen MMG, die dann über eine Orientierungsmittelung und die Stoffmenge der gelösten Substanz auf deren molekulare Polarisierbarkeit direkt umgerechnet werden können.^[46] Zur Berechnung solcher MMG ist es notwendig, wohl definierte Modelle für lokale Felder zu verwenden wie sie in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

Die durch konzentrationsabhängige Messungen primär zugängliche Größe ist die makroskopische Gesamtpolarisierbarkeit n -ter Ordnung. Sie hängt direkt von der Suszeptibilität der untersuchten Lösung ab:

$$Z^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) V, \quad (2.5.1)$$

wobei mit V das Volumen der Phase bezeichnet wird. Die makroskopische Gesamtpolarisierbarkeit $Z^{(n)}$ stellt somit die korrespondierende extensive Größe zur Suszeptibilität dar. Sie setzt sich aus Beiträgen des Lösungsmittels (Index 1) und Gelöstem (Index 2) zusammen. Es gilt somit:

$$Z^{(n)} = n_1 Z_1^{(n)} + n_2 Z_2^{(n)}, \quad (2.5.2)$$

$$Z_J^{(n)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq J}} \quad \text{mit } J=1,2 \quad (2.5.3)$$

Die Größen $Z_J^{(n)}$ sind die zur makroskopischen Gesamtpolarisierbarkeit gehörenden partiell molaren Größen und werden als partiell molare Polarisierbarkeiten bezeichnet. Man erhält sie aus konzentrationsabhängigen Messungen der entsprechenden Suszeptibilität gemäß:

$$\chi^{(n)} = \frac{1}{\varepsilon_0 V} Z^{(n)} = \frac{1}{\varepsilon_0 V} (n_1 Z_1 + n_2 Z_2) = \frac{1}{\varepsilon_0} (c_1 Z_1 + c_2 Z_2). \quad (2.5.4)$$

Experimentell leichter handhabbar ist der Massenbruch des gelösten Stoffes: $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}}$. Er ist

das Verhältnis der Masse an gelöster Substanz zur Gesamtmasse der Phase. Durch einfache Umformungen erhält man:

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{Z_1^{(n)} (1 - w_2)}{M_1} + \frac{Z_2^{(n)} w_2}{M_2} \right) \quad (2.5.5)$$

mit den molaren Massen der Komponenten M_i und der Dichte der Lösung ρ . Experimentell bestimmt man die PMG durch Messen verschieden konzentrierter Lösungen und anschließender Extrapolation auf verschwindenden Massenbruch gemäß:

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} + w_2 \lim_{w_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \chi^{(n)} / \rho}{\partial w_2} \right)_{p,T,n_1} + \dots \quad (2.5.6)$$

Die mit * gekennzeichneten Größen sollen dabei Größen des reinen Lösungsmittels bedeuten. Mit Gl. (2.5.5) folgt:

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} + \left(\frac{Z_2^{(n)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.5.7)$$

Man kann also aus dem linearen Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Massenbruch die PMG bestimmen.

Analog zu den PMG werden die MMG als voneinander unabhängige Molekülbeiträge zum Antwortverhalten der Lösung eingeführt:

$$Z^{(n)} = \zeta_1^{(n)} n_1 + \zeta_2^{(n)} n_2. \quad (2.5.8)$$

Diese Gleichung ähnelt auf den ersten Blick sehr stark Gl. (2.5.2), die Aussage ist jedoch eine andere: Man verwendet hier Modell-Größen, die im jeweiligen Modell für lokale Felder unterschiedliche Werte annehmen und nicht direkt messbar sind. Sie stellen das mit der Avogadro-Konstante multiplizierte mittlere Antwortverhalten der beteiligten Moleküle dar und sind nicht mit den partiell molaren Polarisierbarkeiten gleich zu setzen. Man kann jedem Molekül der Phase ein Dipolmoment p_j zuordnen mit dem es zum Gesamtdipolmoment der Phase $P_j \cdot V$ beiträgt. Unter Verwendung von Gl. (2.5.1) erhält man dann analog zu Gl. (2.1.14) aus Gl. (2.5.8) die allgemeine Darstellung:

$$\zeta_{j\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \frac{N_A}{K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)} \frac{\partial^n}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \langle p_{j\mu}^{(n)} \rangle(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n), \quad (2.5.9)$$

wobei $\langle p_{j\mu}^{(n)} \rangle$ der Orientierungsmittelwert des molekularen Dipolmomentes ist. Die MMG ist aus den Messungen für die PMG zugänglich. Durch partielle Ableitung von Gl. (2.5.8) erhält man den Zusammenhang zwischen diesen Größen:

$$\zeta_2^{(n)} = Z_2^{(n)} - \left[n_1 \left(\frac{\partial \zeta_1^{(n)}}{\partial n_2} \right) + n_2 \left(\frac{\partial \zeta_2^{(n)}}{\partial n_2} \right) \right]. \quad (2.5.10)$$

Die PMG und die MMG sind nur dann gleich, wenn die partiellen Ableitungen nach der Stoffmenge des gelösten Stoffes gleich null sind.

Die modell-molaren Größen sind jedoch im Allgemeinen von der Stoffmenge des gelösten Stoffes abhängig. Diese Abhängigkeit wird durch eine Reihe von Modellvariablen ξ_k beschrieben. Diese können durch intensive Größen, wie z.B. die statische Permittivität oder den Brechungsindex der Phase dargestellt werden. Analog zu den PMG wird eine korrespondierende extensive Größe definiert:

$$\xi_k V = X_k = X_{k1} n_1 + X_{k2} n_2, \quad (2.5.11)$$

mit den partiell molaren Größen X_{kJ} , für die gilt:

$$X_{kJ} = \left(\frac{\partial X_k}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \xi_k V}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq j}}. \quad (2.5.12)$$

Man erhält demnach für die partielle Ableitung der Modell-Variablen nach der Stoffmenge

$$\left(\frac{\partial \xi_k}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} = \frac{1}{V} (X_{kJ} - \xi_k V_J), \quad (2.5.13)$$

mit dem partiellen Molvolumen V_J der Komponente J. Das partielle Molvolumen eines Stoffes ist durch konzentrationsabhängige Dichtemessungen zugänglich gemäß:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho^*} + \left(\frac{V_2^*}{M_2} - \frac{1}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.5.14)$$

Aus Gl. (2.5.8) und Gl. (2.5.10) erhält man mit Gl. (2.5.13) bei Extrapolation auf verschwindenden Massenbruch w_2 einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den PMG und den MMG:

$$\zeta_2^{(n)*} = Z_2^{(n)*} - \sum_k (X_{k2}^* - \zeta_k^* V_2^*) \chi^{(n)*} G_k^{(n)*}, \quad (2.5.15)$$

mit

$$G_k^{(n)*} = \frac{\varepsilon_0}{\zeta_1^{(n)*}} \left(\frac{\partial \zeta_1^{(n)}}{\partial \xi_k} \right)^*. \quad (2.5.16)$$

In Gl. (2.5.15) sind alle vorkommenden Größen bekannt bis auf die verschiedenen G -Faktoren, die im jeweiligen Modell für lokale Felder berechnet werden müssen.

2.6 Modelle zur Beschreibung lokaler Felder

Schon Anfang des letzten Jahrhunderts wurde festgestellt, dass sich Ergebnisse von Dipolmomentmessungen für die gleiche Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln signifikant unterscheiden. Um diese Diskrepanz zu beheben, entwickelte Onsager in seiner bahnbrechenden Arbeit^[65] eine Kontinuums-Theorie für lokale Felder am Ort des Moleküls. Diese unterscheiden sich signifikant vom mittleren Feld im Medium („Maxwell-Feld“). Wortmann und Bishop^[66] erweiterten diese Theorien auf die NLO, wobei man die unterschiedlichen Fourieramplituden der Felder berücksichtigen muss, die dort auftreten. Diese besitzen im Allgemeinen Feldstärken im Bereich von einigen 10^8 V m^{-1} für entsprechend dipolare Moleküle und sind erheblich größer als das von außen angelegte Maxwellfeld. Deshalb ist die Einführung konsistenter Feldkorrekturen ein großer Fortschritt für die Entwicklung der molekularen NLO, da bis zu diesem Zeitpunkt oft nicht oder falsch feldkorrigierte Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung publiziert wurden. Im Folgenden sollen die relevanten Feldmodelle, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben, vorgestellt und diskutiert werden.

2.6.1 Das Onsager-Modell lokaler Felder

Das Onsager-Modell ist ein Kontinuums-Modell. Das Lösungsmittel wird hierbei als isotropes, homogenes, dielektrisches Kontinuum angesehen. Das Molekül wird als Punktdipol approximiert, der sich in einem sphärischen oder ellipsoiden Hohlraum befindet. Das lokale Feld am Ort des Moleküls setzt sich dann aus einem Hohlraum- und einem Reaktionsfeld zusammen:

$$\mathbf{E}^L(t) = \mathbf{E}^H(t) + \mathbf{E}^R(t), \quad (2.6.1)$$

wobei ersteres durch Ladungen entsteht, die sich auf der Oberfläche des gedachten Hohlrums befinden und letzteres eine Antwort des Lösungsmittelkontinuums auf die Anwesenheit des gelösten Moleküls ist. Diese Antwort wird über das induzierte Dipolmoment beschrieben. Für

die NLO müssen die unterschiedlichen Fourieramplituden der beteiligten Felder berücksichtigt werden, so dass Gl. (2.6.1.) erweitert werden muss zu

$$\mathbf{E}^L(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} \left(\mathbf{E}^{L\Omega} e^{-i\Omega t} + (\mathbf{E}^{L\Omega})^* e^{i\Omega t} \right), \quad (2.6.2)$$

wobei eine Überlagerung monochromatischer Wellen als auftretendes Feld angenommen wird. Für die hier vorgestellten Experimente kommen nur Anteile mit $\Omega = 0, \omega, 2\omega$ in Frage. Für die Zerlegung des lokalen Feldes gilt dann:

$$\mathbf{E}^{L\Omega} = \mathbf{E}^{H\Omega} + \mathbf{E}^{R\Omega}. \quad (2.6.3)$$

Das Hohlraumfeld ist von der Anzahl der auf die Oberfläche des Hohlraums positionierten Ladungen und damit direkt vom von außen angelegten Feld abhängig, gemäß:

$$\mathbf{E}^{H\Omega} = \mathbf{f}^{H\Omega} \cdot \mathbf{E}^{\Omega} \quad (2.6.4)$$

Wie schon erwähnt, ist die für das Reaktionsfeld relevante Größe die durch das induzierte Dipolmoment hervorgerufene Polarisation des Mediums.

$$\mathbf{E}^{R\Omega} = \mathbf{f}^{R\Omega} \cdot \mathbf{p}^{\Omega} \quad (2.6.5)$$

$\mathbf{f}^{H\Omega}$ und $\mathbf{f}^{R\Omega}$ sind der Hohlraum- bzw. Reaktionsfeldtensor. Die einzelnen kartesischen Komponenten dieser Tensoren sind für einen ellipsoiden Hohlraum mit den Halbachsen a_x, a_y, a_z gegeben durch^[67, 68]:

$$f_r^{H\Omega} = f_r^H(-\Omega; \Omega) = \frac{\varepsilon^{\Omega}}{\varepsilon^{\Omega} - \kappa_r (\varepsilon^{\Omega} - 1)}, \quad (2.6.6)$$

$$f_r^{R\Omega} = f_r^R(-\Omega; \Omega) = \frac{3\kappa_r (1 - \kappa_r) (\varepsilon^{\Omega} - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a_x a_y a_z (\varepsilon^{\Omega} - \kappa_r (\varepsilon^{\Omega} - 1))}, \quad (2.6.7)$$

mit ε^Ω den relativen Permittivitäten des Lösungsmittels bei den verschiedenen Frequenzen Ω :

$$\varepsilon^\Omega = \chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) + 1, \quad (2.6.8)$$

und den Depolarisationsfaktoren:

$$\kappa_r = \frac{1}{2} a_x a_y a_z \int_0^\infty ds (s + a_r^2)^{-1} \left((s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2) \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.6.9)$$

die der Bedingung $\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z = 1$ genügen. Nimmt man einen sphärischen Hohlraum mit Radius a an, so lassen sich die Gln. (2.6.8) und (2.6.9) vereinfachen zu:

$$f^{\text{H}\Omega} = f_x^{\text{H}\Omega} = f_y^{\text{H}\Omega} = f_z^{\text{H}\Omega} = \frac{3\varepsilon^\Omega}{2\varepsilon^\Omega + 1}, \quad (2.6.10)$$

$$f^{\text{R}\Omega} = f_x^{\text{R}\Omega} = f_y^{\text{R}\Omega} = f_z^{\text{R}\Omega} = \frac{2(\varepsilon^\Omega - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^\Omega + 1)}, \quad (2.6.11)$$

$$\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \frac{1}{3}. \quad (2.6.12)$$

Um das Reaktionsfeld am Ort des Moleküls berechnen zu können, benötigt man, wie in Gl. (2.6.5) gezeigt, die Fourierkomponenten des induzierten Dipolmomentes. Dieses wird in erster Ordnung des induzierenden lokalen Feldes approximiert:

$$p^\Omega = \mu \delta^{\Omega 0} + \boldsymbol{\alpha}(-\Omega; \Omega) \cdot \mathbf{E}^{\text{L}\Omega} + \dots \quad (2.6.13)$$

mit dem statischen Grundzustandsdipolmoment μ und der Polarisierbarkeit erster Ordnung $\boldsymbol{\alpha}$ bei der Frequenz Ω . Das Kronecker-Delta δ wird hierbei für den statischen Fall gleich Eins, für jede andere Frequenz gleich Null.

Für den statischen Fall soll der Ausdruck für das lokale Feld berechnet werden. Einsetzen der Gln. (2.6.3) – (2.6.5) in Gl. (2.6.13) gibt:

$$\begin{aligned}
p_r^0 &= \mu_r + \alpha_{rr}(0;0)(E_r^{H0} + E_r^{R0}) \\
&= \mu_r + \alpha_{rr}(0;0)(f_r^{H0}E_r^0 + f_r^{R0}p_r^0) \\
&= F_r^{R0}\mu_r + \alpha_{rr}(0;0)F_r^{R0}f_r^{H0}E_r^0,
\end{aligned} \tag{2.6.14}$$

wobei folgende Kurznotation eingeführt wurde:

$$F_r^{R\Omega} = \frac{1}{1 - f_r^{R\Omega}\alpha_{rr}(-\Omega;\Omega)}, \text{ mit } \Omega=0. \tag{2.6.15}$$

Dies gilt für Moleküle, die ausreichend symmetrisch sind, d.h. bei denen die Halbachsen des Lösungsmittelhohlraums und die Achsen des Polarisierbarkeitsellipsoids zusammenfallen.

Durch Einsetzen von Gl. (2.6.14) in Gl. (2.6.5) erhält man einen Ausdruck für das statische Reaktionsfeld:

$$E_r^{R0} = f_r^{R0}F_r^{R0}\mu_r + f_r^{R0}\alpha_{rr}(0;0)F_r^{R0}f_r^{H0}E_r^0, \tag{2.6.16}$$

der sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: einem Anteil, der durch das permanente Dipolmoment des Moleküls bestimmt wird und einem Anteil, der vom induzierten Dipolmoment abhängig ist, das durch das von außen angelegte Feld induziert wird.

Für das gesamte statische, lokale Feld erhält man somit:

$$E_r^{L0} = f_r^{H0}E_r^0 + f_r^{R0}F_r^{R0}\mu_r + f_r^{R0}\alpha_{rr}(0;0)F_r^{R0}f_r^{H0}E_r^0. \tag{2.6.17}$$

Nach Zusammenfassen von Termen nach dem äußeren Feld erhält man:

$$E_r^{L0} = f_r^{R0}F_r^{R0}\mu_r + f_r^{H0}F_r^{R0}E_r^0 = E_r^{R\mu^0} + E_r^{Le0} \tag{2.6.18}$$

wobei $E_r^{R\mu^0}$ den durch das statische Dipolmoment μ^0 induzierten Anteil am Reaktionsfeld darstellt. E_r^{Le0} soll den vom äußeren Feld induzierten Anteil am lokalen Feld symbolisieren.

Analog ergeben sich für die lokalen Felder bei den Frequenzen ω und 2ω :

$$E_r^{L\omega} = f_r^{H\omega} F_r^{R\omega} E_r^\omega, \quad (2.6.19)$$

$$E_r^{L2\omega} = f_r^{R2\omega} p_r^{2\omega}, \quad (2.6.20)$$

wobei für die Frequenz 2ω in erster Näherung kein Hohlraumfeld angenommen wurde, da die frequenzverdoppelte Welle erst im Medium erzeugt wird. Neuere Arbeiten von Munn^[69] weisen jedoch darauf hin, dass auch das Hohlraumfeld, welches durch die zweite Harmonische erzeugt wird, berücksichtigt werden muss. Diese Korrekturen sollen in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden, da die Beiträge des Hohlraumfelds der Frequenz 2ω zum lokalen Feld durch die nichtlineare Polarisierung des Lösungsmittels induziert wird.^[69] Diese ist im Falle von Dioxan als sehr gering zu erachten. Zudem bietet diese Vorgehensweise eine größere Konsistenz zu früheren Arbeiten^[23, 46, 53, 70-72].

Mikroskopische Permittivitäten

Auch ohne ein von außen angelegtes elektrisches Feld gibt es im Lösungsmittel ein lokales Feld. Dieser Anteil wird im ersten Term von Gl. (2.6.18) beschrieben. Diesen Lösungsmiteleinfluss kann man durch Solvatochromie-Messungen feststellen. Die Solvatochromie bezeichnet den Einfluss des lokalen Feldes in Lösung auf die Übergangsenergie des gelösten Moleküls. Dieser Effekt wird durch die statische Permittivität des Lösungsmittels beschrieben. Bei solchen Experimenten wurde festgestellt, dass sich manche Lösungsmittel nicht gemäß ihrer statischen Permittivität verhalten, sondern dass es, insbesondere für Dioxan, deutliche Abweichungen gibt. Das abweichende Verhalten von Dioxan wurde dem nicht zu vernachlässigenden Quadrupolmoment des Moleküls zugeschrieben. Baumann^[73] gibt eine mikroskopische Permittivität für Dioxan mit $\varepsilon^m = 6$ bei einer makroskopischen Permittivität von $\varepsilon^0 = 2.209$ an.

Die Änderung der Permittivität muss nur im Reaktionsfeldtensor für den statischen Fall berücksichtigt werden:

$$f_r^{\text{R0}} = f_r^{\text{R}}(0;0) = \frac{3\kappa_r(1-\kappa_r)(\varepsilon^m-1)}{4\pi\varepsilon_0 a_x a_y a_z (\varepsilon^m - \kappa_r(\varepsilon^m-1))}, \quad (2.6.21)$$

und für das Onsager-Kugel-Modell:

$$f^{\text{R0}} = f_x^{\text{R0}} = f_y^{\text{R0}} = f_z^{\text{R0}} = \frac{2(\varepsilon^m-1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^m+1)}. \quad (2.6.22)$$

Die Komponenten des Reaktionsfeldtensors lauten dann:

$$F^{\text{R0}} = F_x^{\text{R0}} = F_y^{\text{R0}} = F_z^{\text{R0}} = \frac{1}{1 - \frac{2(\varepsilon^m-1)}{(2\varepsilon^m+1)} \frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3}}. \quad (2.6.23)$$

Da die mikroskopische Permittivität eine empirische Korrekturgröße darstellt, ist es nicht trivial, ihr eine entsprechende Modellvariable zuzuordnen. Da sie sich nur auf den Effekt des Moleküls auf die unmittelbare Lösungsumgebung beschränkt, ist sie nicht konzentrationsabhängig. Sieht man sie jedoch als zusammengesetzte Größe aus statischer makroskopischer Permittivität des Lösungsmittels und einem Korrekturterm $\Delta\varepsilon$ an, so ist es möglich, auch hier eine entsprechende Modellvariable zu definieren.

2.6.2 Das Onsager-Lorentz Modell

Für große Moleküle mit ausgedehntem π -System lassen sich oft nur schwierig vernünftige rechnerische Aussagen über absoluten Ausdehnung und Geometrie des Moleküls zu treffen. Es ist daher kompliziert, verlässliche Daten für die Halbachsen des Hohlraums zu erhalten, die zur Berechnung des lokalen Feldes im Onsager-Modell notwendig sind. Dabei müssten Annahmen gemacht werden, die dann zum sehr vereinfachenden Lorentz-Modell führen.

Eine qualitativ bessere Aussage über das lokale Feld liefert das Onsager-Lorentz-Modell, bei dem versucht wird, durch bekannte Daten des Lösungsmittels die Problematik der Hohlraumabmessungen zu umgehen.

Im Folgenden wird zunächst wieder vom Onsager–Kugel-Modell ausgegangen und dann die notwendigen Vereinfachungen eingeführt. Der Reaktionsfeldtensor für die Betrachtung der lokalen Felder am Ort des gelösten Moleküls ist nach Gl. (2.6.23) gegeben und lautet ausgeschrieben:

$$F^{R\Omega} = \frac{1}{1 - \frac{2(\varepsilon^\Omega - 1) \alpha_2(-\Omega; \Omega)}{(2\varepsilon^\Omega + 1) 4\pi\varepsilon_0 a_2^3}}. \quad (2.6.24)$$

Die mit „2“ indizierten Größen beschreiben hierbei das Polarisierbarkeitsvolumen des gelösten Moleküls. Diese Größe ist experimentell meist nur schwer zugänglich, so dass es sinnvoll ist, sie nach Möglichkeit durch bekannte Größen zu ersetzen. Verwendet man als Substitution das Polarisierbarkeitsvolumen des Lösungsmittels, ist dies mit Sicherheit für manche Moleküle eine grobe Näherung, ruft jedoch oftmals kleinere systematische Fehler als die Verwendung unsicherer Halbachsen oder Polarisierbarkeiten im Onsager-Ellipsoid-Modell hervor. Eine Verknüpfung mit makroskopisch messbaren Größen des Lösungsmittels bietet hier die Clausius-Mosotti-Beziehung^[67] zwischen makroskopischer Permittivität und Polarisierbarkeitsvolumen. Wobei man je nach Art des Lösungsmittels zwei Fälle unterscheiden muss:

Statische Felder in unpolaren Lösungsmitteln

Für unpolare Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, werden, wie schon erwähnt, mikroskopische Permittivitäten im Reaktionsfeldtensor verwendet. Das Polarisierbarkeitsvolumen des Moleküls kann durch das des Lösungsmittels ersetzt werden, und man erhält nach Clausius-Mosotti^[67]:

$$\frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{0*} - 1}{\varepsilon^{0*} + 2}. \quad (2.6.25)$$

Setzt man dies in den Reaktionsfeldfaktor ein, so erhält man:

$$F^{R0} = \frac{(2\varepsilon^m + 1)(\varepsilon^{0*} + 2)}{3(2\varepsilon^m + \varepsilon^{0*})}. \quad (2.6.26)$$

Für den allgemeinen PMG-MMG-Formalismus, wie er in Kap. 2.5 beschrieben wurde, benötigt man oft das Produkt aus Hohlraum- und Reaktionsfeldfaktor. Extrapoliert man auf verschwindenden Massenbruch w_2 des Gelösten, so erhält man:

$$f^{H0*} F^{R0*} = \frac{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{m*} + 1)(\varepsilon^{0*} + 2)}{(2\varepsilon^{m*} + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^{0*} + 1)}. \quad (2.6.27)$$

Für unpolare Lösungsmittel, die keine mikroskopische Permittivität, also keine Abweichung von der gewöhnlichen Solvatochromie, aufweisen, gilt $\varepsilon^{m*} = \varepsilon^{0*}$ und somit:

$$f^{H0*} F^{R0*} = \frac{\varepsilon^{0*} + 2}{3} = L^{0*}, \quad (2.6.28)$$

mit dem bekannten Lorentzfaktor L .^[67, 74]

Statische Felder in polaren Lösungsmitteln

Für polare Lösungsmittel müssen natürlich keine mikroskopischen Permittivitäten in Betracht gezogen werden, sondern man verwendet die makroskopische Permittivität des Lösungsmittels. Die Clausius-Mosotti-Gleichung gilt nur für optische Frequenzen, so dass gilt:

$$\frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{\infty*} - 1}{\varepsilon^{\infty*} + 2}, \quad (2.6.29)$$

wobei $\varepsilon^{\infty*} = (n^{\infty*})^2$ die auf statische Frequenz extrapolierte optische Permittivität des Lösungsmittels ist.^[67] Für den Reaktionsfeldfaktor erhält man dann:

$$F^{R0} = \frac{(2\varepsilon^0 + 1)(\varepsilon^{\infty*} + 2)}{3(2\varepsilon^0 + \varepsilon^{\infty*})}. \quad (2.6.30)$$

Das Produkt der Feldfaktoren wird:

$$f^{H0} F^{R0} = \frac{\varepsilon^0 (\varepsilon^{\infty*} + 2)}{2\varepsilon^0 + \varepsilon^{\infty*}}. \quad (2.6.31)$$

Extrapoliert man auf verschwindenden Massenbruch $w_2 \rightarrow 0$, muss man für die relative Permittivität ε^0 der Lösung die Permittivität ε^{0*} des Lösungsmittels einsetzen. Das Produkt reduziert sich hier nicht wie in Gl. (2.6.28) auf den einfachen Lorentzfaktor.

Optische Felder

Nach der Maxwell-Beziehung^[67] ist die Permittivität einer Lösung für optische Frequenzen mit ihrem Brechungsindex korreliert, so dass man $\varepsilon^{\Omega*} = (n^{\Omega*})^2$ schreiben kann. Einen analogen Zusammenhang wie die Clausius-Mosotti-Gleichung liefert die Lorenz-Lorentz-Gleichung:

$$\frac{\alpha(-\Omega; \Omega)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{\Omega*} - 1}{\varepsilon^{\Omega*} + 2} = \frac{(n^{\Omega*})^2 - 1}{(n^{\Omega*})^2 + 2}, \quad \Omega = \omega, 2\omega. \quad (2.6.32)$$

Man erhält so für den Reaktionsfeldfaktor im Onsager-Kugel-Modell:

$$F^{R\Omega} = \frac{(2\varepsilon^{\Omega} + 1)(\varepsilon^{\Omega*} + 2)}{3(2\varepsilon^{\Omega} + \varepsilon^{\Omega*})}, \quad \Omega = \omega, 2\omega. \quad (2.6.33)$$

Für das Produkt der relevanten Feldfaktoren erhält man dann:

$$f^{\text{H}\Omega} F^{\text{R}\Omega} = \frac{\varepsilon^{\Omega} (2\varepsilon^{\Omega} + 1)(\varepsilon^{\Omega^*} + 2)}{3(2\varepsilon^{\Omega} + \varepsilon^{\Omega^*})(2\varepsilon^{\Omega} + 1)}, \quad \Omega = \omega, 2\omega. \quad (2.6.34)$$

Im Grenzfall für verschwindenden Massenbruch des Gelösten erhält man:

$$f^{\text{H}\Omega^*} F^{\text{R}\Omega^*} = \frac{\varepsilon^{\Omega^*} + 2}{3} = L^{\Omega^*}, \quad \Omega = \omega, 2\omega, \quad (2.6.35)$$

was wiederum dem Lorentzfaktor entspricht.

2.7 Experimentelle Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten

Wie im vorherigen Kapitel dargestellt wurde, muss bei der Bestimmung von Größen in Lösung der Einfluss lokaler Felder berücksichtigt werden. In diesem Kapitel soll nun der generelle PMG-MMG-Formalismus zur Bestimmung von Polarisierbarkeiten in Lösung angewandt werden. Es werden die einzelnen PMG und MMG der verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Mikkelsen et al.^[75] weisen jedoch ausdrücklich darauf hin, dass solche in Lösung bestimmten Größen auch nach der Korrektur mit geeigneten lokalen Feldfaktoren noch erhebliche Abweichungen zu Rechnungen in der Gasphase aufweisen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind die Rechenmethoden so zu verändern, dass der Einfluss des Solvenz direkt bei der *ab initio* Methode berücksichtigt wird. In den letzten Jahren wurden hierzu verschiedene Verfahren entwickelt.^[75-78] Aus diesem Grund sei hier noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten Polarisierbarkeiten um Größen in Lösung handelt und diese als solche zu behandeln sind. Um die Größen nicht mit Indizes zu überfrachten, wurde auf den Index „sol“ (solute) für Größen in Lösung verzichtet. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Größen durch das in Lösung stets präsente statische Reaktionsfeld induzierte Anteile beinhalten.

2.7.1 Permittivitäts- und Refraktionsmessungen

Bei Permittivitäts- und Refraktionsmessungen wird die Probe einem statischen bzw. optischen elektrischen Feld ausgesetzt. Die Fourieramplitude der dadurch induzierten Polarisation lautet dann:

$$P_{\mu}^{(1)\Omega} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\Omega; \Omega) E_{\alpha}^{\Omega}, \quad \Omega = 0, \omega, \quad (2.7.1)$$

wobei sich die Frequenz Ω weit entfernt von Resonanzen befinden soll, so dass man die Suszeptibilität als reell annehmen kann. Für die Suszeptibilität erster Ordnung gilt dann:

$$\chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \varepsilon^\Omega - 1, \quad \Omega = 0, \omega, \quad (2.7.2)$$

mit den direkt gemessenen relativen Permittivitäten ε^0 , bzw. $\varepsilon^\omega = (n^\omega)^2$.

Analog zu Gl. (2.5.5) ist es mittels konzentrationsabhängiger Messungen möglich, die PMG des jeweiligen Experimentes zu bestimmen:

$$\frac{\varepsilon^\Omega - 1}{\rho} = \frac{\varepsilon^{\Omega^*} - 1}{\rho^*} + \left(\frac{Z_2^{(1)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\varepsilon^{\Omega^*} - 1}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.7.3)$$

Die MMG dieser Grundzustandsmessungen ist vom Orientierungsmittelwert des molekularen Dipolmomentes abhängig:

$$\zeta_{j\mu\alpha}^{(1)}(-\Omega; \Omega) = N_A \frac{\partial}{\partial E_\alpha^\Omega} \langle p_{j\mu}^{(1)\Omega} \rangle. \quad (2.7.4)$$

Die Fourierkomponenten des Dipolmomentes p erhält man aus Gl. (2.6.13) unter Verwendung der lokalen Felder nach Gln. (2.6.18) und (2.6.19) im Onsager Modell:

$$p_{jr}^\Omega = F_r^{R0} \mu_{jr} \delta^{\Omega 0} + f_r^{H\Omega} F_r^{R\Omega} \alpha_{jr}(-\Omega; \Omega) E_r^\Omega = \bar{\mu}_{jr} \delta^{\Omega 0} + \bar{\alpha}_{jr}(-\Omega; \Omega) E_r^\Omega. \quad (2.7.5)$$

Der Überstrich soll andeuten, dass es sich hierbei um effektive Größen in Lösung handelt, während die molekularen Größen ohne Überstrich durch die lokalen Felder korrigiert sind. Diese Größen sind, wie schon im ersten Abschnitt des Kapitels erwähnt, nicht mit Werten für die Polarisierbarkeit des freien Moleküls zu verwechseln.

Die Ausdrücke für den benötigten Orientierungsmittelwert des Dipolmomentes wurden bereits in den Arbeiten von Wortmann und Matschiner^[46, 53] hergeleitet. Es sollen hier nur die Endergebnisse wiedergegeben werden:

$$\langle p_{j\mu}^{(1)0} \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{kT} \bar{\mu}_j \cdot \bar{\mu}_j + sp[\bar{\alpha}_j(0;0)] \right) \delta_{\mu\alpha} E_\alpha^0, \quad (2.7.6)$$

$$\langle P_{j\mu}^{(1)\omega} \rangle = \frac{1}{3} sp [\bar{\alpha}_j(-\omega; \omega)] \delta_{\mu\alpha} E_\alpha^\omega. \quad (2.7.7)$$

Der doppelte Überstrich in Gl. (2.7.6) soll bedeuten, dass es sich hierbei um eine Größe handelt, die aus der Energiemittelung über das externe Maxwell-Feld eingeführt wurde. Diese sind dann mit einem zusätzlichen statischen Hohlraumfaktor zu korrigieren, während einfach überstrichene Größen lediglich mit dem statischen Reaktionsfeldfaktor zu korrigieren sind. Einsetzen in Gl. (2.7.4) liefert den Zusammenhang zwischen MMG und den molekularen Größen:

$$\zeta_j^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \zeta_{jzz}^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \frac{1}{3} N_A \left(\frac{1}{kT} \bar{\mu}_j \cdot \bar{\mu}_j \delta^{\Omega 0} + sp [\bar{\alpha}_j(-\Omega; \Omega)] \right) \quad (2.7.8)$$

Zur Berechnung der MMG aus den PMG der Grundzustandsmessungen muss auf verschwindende Konzentration an Gelöstem extrapoliert werden. Man erhält dann nach Gl. (2.5.15) folgenden Zusammenhang:

$$\zeta_2^{(1)*} = Z_2^{(1)*} - \left(Z_2^{(1)*} - \varepsilon_0 \chi^{(1)*} V_2^* \right) \chi^{(1)*} G_{\varepsilon^\Omega}^{(1)*} \quad (2.7.9)$$

und für die G -Faktoren:

$$G_{\varepsilon^\Omega}^{(1)*}(-\Omega; \Omega) = \frac{1}{\zeta_1^{(1)*}(-\Omega; \Omega)} \left(\frac{\partial \zeta_1^{(1)}(-\Omega; \Omega)}{\partial \varepsilon^\Omega} \right)^* \quad (2.7.10)$$

wobei als Modellvariable $\xi_k = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^\Omega - 1)$ gewählt wurde. Die Berechnung der G -Faktoren soll der Gegenstand des folgenden Abschnittes sein.

G-Faktoren für Refraktionsmessungen

Zur Bestimmung der G -Faktoren ist es notwendig, die in Gl. (2.7.10) beschriebenen partiellen Ableitungen zu bilden. Für die Refraktionsmessungen sind dies:

$$\begin{aligned}
G_{\varepsilon^{\omega}}^{(1)*} &= \frac{1}{f^{\text{H}\omega^*}} \left(\frac{\partial f^{\text{H}\omega}}{\partial \varepsilon^{\omega}} \right)^* + \frac{1}{F^{\text{R}\omega^*}} \left(\frac{\partial F^{\text{R}\omega}}{\partial \varepsilon^{\omega}} \right)^* \\
&= \frac{1}{\varepsilon^{\omega^*} (2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} + \frac{3f^{\text{R}\omega^*} \alpha_1(-\omega; \omega) F^{\text{R}\omega^*}}{(\varepsilon^{\omega^*} - 1)(2\varepsilon^{\omega^*} + 1)}.
\end{aligned} \tag{2.7.11}$$

Um die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels zu ersetzen, verwendet man wiederum die Lorenz-Lorentz-Beziehung Gl. (2.6.32) und erhält:

$$G_{\varepsilon^{\omega}}^{(1)*} = \frac{1}{\varepsilon^{\omega^*} (2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{\omega^*} - 1)}{3\varepsilon^{\omega^*} (2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} = \frac{1}{3\varepsilon^{\omega^*}} = \frac{1}{3(n^{\omega^*})^2}. \tag{2.7.12}$$

Es ist wichtig, wie von Matschiner in seiner Dissertation angemerkt^[53], zuerst die partiellen Ableitungen durchzuführen und dann die Ersetzung nach der Lorenz-Lorentz-Beziehung zu machen. Die umgekehrte Vorgehensweise liefert falsche Ergebnisse für die G -Faktoren.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Berechnung der G -Faktoren immer im Onsager-Kugel-Modell. Da man auf verschwindenden Massenbruch extrapoliert um die MMG zu berechnen, stehen in den Feldfaktoren nur noch die Permittivitäten der reinen Lösungsmittel. Das Onsager-, Onsager-Lorenz- oder Lorenz-Modell liefert somit immer identische Werte für die G -Faktoren der Refraktionsmessung. Eine Unterscheidung zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln ist für die Refraktionsmessungen nicht notwendig, wird aber für die nachfolgend vorgestellten Permittivitätsmessungen wichtig.

G-Faktoren der Permittivitätsmessungen

Für unpolare Lösungsmittel lautet die MMG nach Gl. (2.7.8):

$$\zeta_1^{(1)}(0;0) = \frac{1}{3} N_A f^{\text{H}0} F^{\text{R}0} sp[\alpha_1(0;0)]. \tag{2.7.13}$$

Zu berechnen sind die partiellen Ableitungen der MMG. Es gilt also folgenden Ausdruck zu berechnen:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{f^{H0*}} \left(\frac{\partial f^{H0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* + \frac{1}{F^{R0*}} \left(\frac{\partial F^{R0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* \quad (2.7.14)$$

Es muss nun zwischen unpolaren Lösungsmitteln mit mikroskopischer Permittivität, unpolaren Lösungsmitteln und polaren Lösungsmitteln unterschieden werden.

Für unpolare Lösungsmittel erhält man mit dem Hohlraumfeldfaktor aus Gl. (2.6.10) und dem Reaktionsfeldfaktor aus Gl. (2.6.23) folgenden kompakten Ausdruck:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{3\varepsilon^{0*}}, \quad (2.7.15)$$

wobei $\varepsilon^{m*} = \varepsilon^0$ verwendet und die Polarisierbarkeit nach der Differentiation durch die Clausius-Mosotti-Beziehung ersetzt wurde.

Wird ein unpolares Lösungsmittel mit mikroskopischer Permittivität verwendet, wie z.B. Dioxan, kann die mikroskopische Permittivität nicht mehr durch die relative statische Permittivität des Lösungsmittels ersetzt werden, sondern es muss, um die erforderliche Differentiation nach ε^0 durchführen zu können, folgende Ersetzung gemacht werden:

$$\varepsilon^{m*} = \varepsilon^{0*} + \Delta\varepsilon, \quad (2.7.16)$$

wobei $\Delta\varepsilon$ ein Korrekturterm zur relativen Permittivität sein soll. Nach Differentiation kann man wiederum die statische Polarisierbarkeit erster Ordnung des Lösungsmittels mittels der Clausius-Mosotti-Beziehung ersetzen. Man erhält:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{0*} - 1)}{(2\varepsilon^{m*} + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^{m*} + 1)}. \quad (2.7.17)$$

Für unpolare Lösungsmittel ohne mikroskopische Permittivität geht Gl. (2.7.17) in Gl. (2.7.15) über.

Für polare Lösungsmittel verwendet man nach Gl. (2.7.8.) folgende MMG:

$$\zeta_1^{(1)}(0;0) = \frac{1}{3} N_A f^{H0} F^{R0} \left(\frac{1}{kT} F^{R0} \mu_1^2 + sp[\alpha_1(0;0)] \right), \quad (2.7.18)$$

und erhält nun für den G-Faktor^[46]:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{3f^{R0*} \alpha_1(0;0) F^{R0*}}{(\varepsilon^{0*} - 1)(2\varepsilon^{0*} + 1)} \quad (2.7.19)$$

$$+ \frac{f^{H0*} f^{R0*} \alpha_1(0;0) (F^{R0*})^3}{(\varepsilon^0 - 1)^2 (2\varepsilon^{0*} + 1)} \frac{N_A \mu_1^2}{\varepsilon_0 V_1^* kT}.$$

Ersetzen der Polarisierbarkeit durch die Clausius-Mosotti-Beziehung für polare Lösungsmittel Gl. (2.6.29) und Verwenden der Onsager-Gleichung für dipolare Flüssigkeiten^[46, 67] führt zu:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{\varepsilon^{\infty*}}{\varepsilon^{0*} (\varepsilon^{\infty*} + 2\varepsilon^{0*})} + \frac{2(\varepsilon^{\infty*} - 1)(\varepsilon^{0*} - \varepsilon^{\infty*})}{(\varepsilon^{\infty*} + 2\varepsilon^{0*})^2 (\varepsilon^{0*} - 1)}. \quad (2.7.20)$$

2.8 Optische Absorptionsmessungen

Für optische Absorptionsmessungen ist die relevante Fourierkomponente der Polarisation gegeben durch:

$$P_{\mu}^{(1)\omega} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\alpha}^{\omega} \quad (2.8.1)$$

Die Messungen werden im Resonanzbereich durchgeführt, so dass die Suszeptibilität als komplexe Größe zu betrachten ist. Für ein isotropes Medium besitzt die Suszeptibilität wie in Gl. (2.1.5) beschrieben nur eine Komponente.

Bei der Absorptionsmessung wird üblicherweise die Abschwächung der Lichtintensität eines Probenstrahlenganges relativ zu einem Referenzstrahlengang gemessen. Man erhält daraus nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$I(d) = I(0) 10^{-\varepsilon c_2 d}, \quad (2.8.2)$$

wobei $I(d)$ die Intensität der Strahlung nach Durchtritt durch eine absorbierende Probe der optischen Weglänge d , $I(0)$ die Intensität des Strahles vor Probendurchtritt und ε der molare, dekadische Absorptionskoeffizient ist. Dieser hängt direkt mit der Suszeptibilität der Probe zusammen:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\omega} = \frac{1}{\ln(10) n^{\omega*} c_0 \varepsilon_0} \operatorname{Im} \left[\zeta_2^{(1)*}(-\omega; \omega) \right], \quad (2.8.3)$$

oder unter Verwendung der in der Spektroskopie üblicheren Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c_0}$:

$$\frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} = \frac{2\pi}{\ln(10) n^{\tilde{\nu}*} \varepsilon_0} \operatorname{Im} \left[\zeta_2^{(1)*}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu}) \right]. \quad (2.8.4)$$

Außerdem gilt nach Gl. (2.7.8) auch:

$$\operatorname{Im}\left[\zeta_2^{(1)}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})\right] = \frac{1}{3} N_A s p \left[\operatorname{Im} \bar{\alpha}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu}) \right] \quad (2.8.5)$$

Aus störungstheoretischen Rechnungen erhält man für den Imaginärteil der Polarisierbarkeit erster Ordnung:

$$\operatorname{Im}\left[\bar{\alpha}_{rs}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})\right] = \frac{\pi}{hc_0} \left(\mu_{rs}^{\text{ag}} \bar{\mu}_{rs}^{\text{ag}} \right) s(\tilde{\nu}_{\text{ag}} - \tilde{\nu}), \quad (2.8.6)$$

mit der normierten Bandenfunktion s und dem Übergangsdipolmoment μ_{rs}^{ag} bzw. dem effektiven Übergangsdipolmoment $\bar{\mu}_{rs}^{\text{ag}}$.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf das Übergangsdipolmoment kann meist vernachlässigt werden. Das effektive Übergangsdipolmoment und das Übergangsdipolmoment des freien Moleküls unterscheiden sich nur durch den Brechungsindex des Lösungsmittels.^[53] Setzt man nun Gl. (2.8.6) und Gl. (2.8.5) in Gl. (2.8.4) ein, so kann man durch Integration der Absorptionsbande das elektronische Übergangsdipolmoment eines Moleküls bestimmen:

$$I_A = \int_{\text{Bande}} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A}{3 \ln(10) hc_0 \varepsilon_0} |\mu^{\text{ag}}|^2 = \frac{1}{3} S |\mu^{\text{ag}}|^2, \quad (2.8.7)$$

mit der integralen Absorption I_A und der spektroskopischen Konstanten $S = 2.9356 \cdot 10^{60} \text{ mol}^{-1} \text{ C}^{-2}$.

2.8.1 Untersuchung von CT-Komplexen

Für die Untersuchung von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (EDA-Komplexen), bzw. Charge-Transfer-Komplexen (CT-Komplexen) hat sich die UV/Vis-Spektroskopie als Methode der Wahl erwiesen.^[79, 80] Untersucht wird hierbei das Gleichgewicht zwischen freiem Donor und Akzeptor und dem gebildeten Komplex:



Für die Gleichgewichtskonstante gilt dann:

$$K_c^{AD} = \frac{[AD]}{[D][A]} = \frac{[AD]}{([D_0] - [AD])([A_0] - [AD])}, \quad (2.8.9)$$

wobei die Konzentrationen der Spezies durch eckige Klammern symbolisiert werden. Der Index null bedeutet die Einwagekonzentration und beinhaltet sowohl die Konzentration der freien Spezies als auch die der komplexierten Moleküle. Durch Umformen erhält man:

$$\frac{[A_0]}{[AD]} = \frac{1}{K_c^{AD}} \cdot \frac{1}{[D_0]} + \frac{[A_0]}{[D_0]} + 1 - \frac{[AD]}{[D_0]}. \quad (2.8.10)$$

Geht man davon aus, dass in dem untersuchten Bereich nur der Komplex AD absorbiert, dann kann man für die optische Dichte des Komplexes schreiben:

$$a = \varepsilon^{AD} \cdot [AD], \quad (2.8.11)$$

mit ε^{AD} dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten des Komplexes bei einer bestimmten Wellenlänge. Setzt man dies in Gl. (2.8.10) ein, so erhält man:

$$\frac{[A_0]}{a} = \frac{1}{K_c^{AD} \varepsilon^{AD}} \cdot \frac{1}{[D_0]} + \frac{[A_0]}{[D_0] \varepsilon^{AD}} + \frac{1}{\varepsilon^{AD}} - \frac{[AD]}{\varepsilon^{AD} [D_0]}. \quad (2.8.12)$$

Geht man nun davon aus, dass man den Donor im erheblichen Überschuss einsetzt, so dass $[D_0] \gg [A_0]$ gilt, erhält man aus Gl. (2.8.12) die bekannte Gleichung nach Benesi und Hildebrand:^[81]

$$\frac{[A_0]}{a} = \frac{1}{K_c^{AD} \varepsilon^{AD}} \cdot \frac{1}{[D_0]} + \frac{1}{\varepsilon^{AD}}. \quad (2.8.13)$$

Trägt man also die Einwaagekonzentration des Akzeptors geteilt durch die optische Dichte der Lösung gegen die reziproke Einwaagekonzentration des Donors auf, so sollte ein linearer Zusammenhang bestehen. Aus dem Achsenabschnitt bestimmt man dann den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε^{AD} des Komplexes und aus der Steigung dessen Gleichgewichtskonstante K_c^{AD} .

2.9 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung wird der Einfluss eines von außen angelegten Feldes auf das Absorptionsverhalten einer Lösung bestimmt. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten durch ein äußeres Feld ist, in Analogie zum Kerr-Effekt, bei dem der Einfluss eines äußeren Feldes auf den Brechungsindex bestimmt wird, ein Prozess dritter Ordnung. Die relevante Fourierkomponente der Polarisation ist:

$$P_{\mu}^{\omega} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\alpha}^{\omega} + \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0. \quad (2.9.1)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass es sich bei der Lösung um ein isotropes Medium handelt, und dadurch alle Suszeptibilitäten gerader Ordnung aus Symmetriegründen keinen Beitrag liefern. Der erste Term in Gl. (2.9.1) beschreibt die im vorherigen Kapitel beschriebene Absorption des eingestrahltten Lichtes, der zweite Term den quadratischen Einfluss des angelegten statischen Feldes auf die Absorption. Dieser Einfluss ist klein, kann jedoch mit geeigneter Messmethodik untersucht werden (siehe Kap. 2.4).

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, eine effektive, vom statischen Feld abhängige Suszeptibilität erster Ordnung zu definieren, für die gilt:

$$\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega; E^0) = \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) + 3 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \dots \quad (2.9.2)$$

Da es sich bei der EOAM um einen resonanten Prozess handelt, sind alle auftretenden Suszeptibilitäten als komplexe Größen zu betrachten. Der Faktor drei vor der Suszeptibilität dritter Ordnung tritt wegen der dreifachen Entartung gegenüber der Vertauschbarkeit der Frequenzargumente auf. Um Messungen mit geeigneten Signalgrößen durchführen zu können, sind, wie bei der normalen Absorptionsmessung, Konzentrationen im Bereich von lediglich einigen 10^{-5} - 10^{-6} mol m⁻³ notwendig. Das bedeutet, dass man aus den Messungen direkt die auf verschwindenden Massenbruch extrapolierte MMG erhält und keine PMG einführen muss, da das Lösungsmittel als transparent erachtet werden kann. Die Messgröße des EOAM-

Experimentes ist die Suszeptibilität dritter Ordnung, die man in Gl. (2.9.2) direkt durch die entsprechenden MMG ersetzen kann:

$$\operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega; E^0) = \operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) + 3 \operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \dots, \quad (2.9.3)$$

woraus folgt:

$$\operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega; E^0) - \operatorname{Im} \zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) \frac{1}{3E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0}. \quad (2.9.4)$$

Hieraus lässt sich sofort der Zusammenhang zwischen der MMG und der von Liptay^[82] eingeführten Messgröße L ersehen:

$$L_{\mu\alpha\beta\gamma}^{\omega}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{\varepsilon^E(\omega) - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \frac{1}{(E^0)^2}. \quad (2.9.5)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.8.3) erhält man für den Zusammenhang dieser beiden Größen:

$$\frac{L_{\mu\alpha\beta\gamma}^{\omega}(-\omega; \omega, 0, 0) \varepsilon(\omega)}{\omega} = \frac{3}{\ln(10) n^{\omega*} c_0 \varepsilon_0} \operatorname{Im} \zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0). \quad (2.9.6)$$

$\operatorname{Im} \zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ ist ein Tensor dritter Stufe und besitzt in isotropen Medien lediglich zwei verschiedene Tensorkomponenten $\operatorname{Im} \zeta_{2zzzz}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ und $\operatorname{Im} \zeta_{2zzxx}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$.

Für eine homogene elektronische Bande kann L folgendermaßen dargestellt werden^[83]:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = Dr + \frac{1}{6} Es + Frt + Gst + Hru + Isu, \quad (2.9.7)$$

wobei L hier, wie in der Spektroskopie üblich, in Abhängigkeit von der Wellenzahl dargestellt wurde.

Die Funktionen r und s beschreiben den Einfluss des Winkels φ zwischen der Polarisationssebene des Lichts und der Richtung des angelegten Feldes:

$$r(\varphi) = \frac{1}{5}(2 - \cos^2 \varphi), \quad (2.9.8)$$

$$s(\varphi) = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \varphi - 1). \quad (2.9.9)$$

Der Winkel φ wird beim EOAM-Experiment zwischen den Positionen $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ variiert, so dass man verschiedene Komponenten von L erhalten kann. Die Funktionen t und u beinhalten die erste und zweite Ableitung des Absorptionsspektrums nach der Wellenzahl:

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{hc_0} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right), \quad (2.9.10)$$

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c_0^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right). \quad (2.9.11)$$

Die elektrooptischen Koeffizienten D bis I werden durch multilineare Regression der Messwerte für parallele ($\varphi = 0^\circ$) und senkrechte ($\varphi = 90^\circ$) Polarisation bestimmt.

Der Zusammenhang mit den molekularen Größen ergibt sich wie folgt^[84, 85]:

$$D = \frac{1}{kT} \mathbf{R}^{(1)} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g + S^{(1)}, \quad (2.9.12)$$

$$E = \frac{1}{k^2T^2} \left(3(\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g)^2 - (\bar{\boldsymbol{\mu}}^g)^2 \right) + \frac{1}{kT} \left(3(\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\alpha}}^g \cdot \mathbf{m}) - sp(\bar{\boldsymbol{\alpha}}^g) \right) + \frac{3}{kT} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g + 3S^{(2)}, \quad (2.9.13)$$

$$F = \frac{1}{kT} (\bar{\boldsymbol{\mu}}^g \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}}) + \frac{1}{2} sp(\Delta \bar{\boldsymbol{\alpha}}) + \mathbf{R}^{(1)} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}}, \quad (2.9.14)$$

$$G = \frac{1}{kT} (\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g) (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}}) + \frac{1}{2} (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{m}) + \frac{1}{2} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}}, \quad (2.9.15)$$

$$H = (\Delta \bar{\boldsymbol{\mu}})^2, \quad (2.9.16)$$

$$I = (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}})^2. \quad (2.9.17)$$

Die enthaltenen Größen sind:

$\bar{\boldsymbol{\mu}}^g$: Effektives Dipolmoment des Moleküls im Grundzustand

$\bar{\boldsymbol{\alpha}}^g$: Effektive Polarisierbarkeit erster Ordnung des Moleküls im Grundzustand

\mathbf{m} : Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipolmomentes im molekülfesten Koordinatensystem

$\Delta \bar{\boldsymbol{\mu}} = \bar{\boldsymbol{\mu}}^a - \bar{\boldsymbol{\mu}}^g$: Effektive Dipoldifferenz des Moleküls im Angeregten- und Grundzustand

$\Delta \bar{\boldsymbol{\alpha}} = \bar{\boldsymbol{\alpha}}^a - \bar{\boldsymbol{\alpha}}^g$: Differenz der Effektiven Polarisierbarkeiten erster Ordnung im Angeregten- und im Grundzustand.

Die Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ sowie die Skalare $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ beschreiben die Feldabhängigkeit des Übergangsdipolmomentes.

$$S^{(1)} = |\mu^{\text{ag}}|^{-2} \left[sp(\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{\text{ag}} \cdot \boldsymbol{\alpha}^{\text{ag}}) + \mu^{\text{ag}} \cdot {}^1\boldsymbol{\beta}^{\text{ag}} \right], \quad (2.9.18)$$

$$S^{(2)} = |\mu^{\text{ag}}|^{-2} \left[sp^2(\boldsymbol{\alpha}^{\text{ag}}) + sp(\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{\text{ag}} \cdot \boldsymbol{\alpha}^{\text{ag}}) + 2\mu^{\text{ag}} \cdot {}^2\boldsymbol{\beta}^{\text{ag}} \right], \quad (2.9.19)$$

$$\mathbf{R}^{(1)} = 2|\mu^{\text{ag}}|^{-2} \tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{\text{ag}} \cdot \mu^{\text{ag}}, \quad (2.9.20)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2|\mu^{\text{ag}}|^{-2} \left[\boldsymbol{\alpha}^{\text{ag}} + sp(\boldsymbol{\alpha}^{\text{ag}}) \mathbf{1} \right] \cdot \mu^{\text{ag}}. \quad (2.9.21)$$

Die mit Tilde gekennzeichneten Größen stellen eine Matrixtransponierung dar. ${}^1\beta^{\text{ag}}$ und ${}^2\beta^{\text{ag}}$ sind Vektorteile der Übergangspolarisierbarkeit zweiter Ordnung:

$${}^1\beta_r^{\text{ag}} = \sum_s \beta_{\text{rSS}}^{\text{ag}} \quad ; \quad {}^2\beta_r^{\text{ag}} = \sum_s \beta_{\text{srs}}^{\text{ag}}. \quad (2.9.22)$$

Die so erhaltenen effektiven Größen müssen mittels eines geeigneten mikroskopischen Modells in Größen des freien Moleküls umgerechnet werden.

Im Onsager-Lorentz-Modell werden dabei folgende Feldfaktoren verwendet:

$$\bar{\mu}_r^g = f_r^{\text{H0}} F_r^{\text{gR0}} \mu_r^g, \quad (2.9.23)$$

$$\bar{\alpha}_{\text{rr}}^g = (f_r^{\text{H0}})^2 F_r^{\text{gR0}} \alpha_{\text{rr}}^g, \quad (2.9.24)$$

$$\Delta \bar{\mu}_r = f_r^{\text{H0}} F_r^{\text{aR}\omega} F_r^{\text{gR0}} (F_r^{\text{gR}\omega})^{-1} \Delta \mu_r + (f_r^{\text{H0}})^{-1} f_r^{\text{R0}} \Delta \bar{\alpha} \mu_r^g, \quad (2.9.25)$$

$$\Delta \bar{\alpha}_{\text{rr}} = (f_r^{\text{H0}})^2 F_r^{\text{aR}\omega} (F_r^{\text{gR0}})^2 (F_r^{\text{gR}\omega})^{-1} \Delta \alpha_{\text{rr}}. \quad (2.9.26)$$

Die EOAM bietet außerdem die Möglichkeit, die Lage des Übergangsdipolmomentes relativ zum Grundzustandsdipolmoment zu ermitteln. Hierzu verwendet man folgende Linearkombinationen:

$$L_p = 6(L(\varphi = 0^\circ, \tilde{\nu}) - 3L(\varphi = 90^\circ, \tilde{\nu})) = E - 6D, \quad (2.9.27)$$

$$L_s = 6(L(\varphi = 90^\circ, \tilde{\nu}) - 2L(\varphi = 0^\circ, \tilde{\nu})) = -E. \quad (2.9.28)$$

Dies bedeutet, dass man im Fall einer Parallelbande (Übergangsdipol parallel zum Grundzustandsdipol) für die Linearkombination L_p einen konstanten positiven Wert von $E-6D$, während man bei Senkrechtbanden für L_s einen konstanten Wert von $-E$ erhält.

2.10 Feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISHG)

Bei der feldinduzierten Frequenzverdopplung wird durch ein von außen angelegtes statisches Feld E^0 die Isotropie des Mediums zum Teil aufgehoben. An diesen induzierten Anisotropien kann es zu kohärenter Frequenzverdopplung des eingestrahnten optischen Feldes E^ω in Vorwärtsrichtung kommen.

Die für diesen Prozess relevante Fourierkomponente ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} P_\mu^{2\omega} &= P_\mu^{(2)2\omega}(-2\omega; \omega, \omega) + P_\mu^{(3)2\omega}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_\alpha^\omega E_\beta^\omega + \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^\omega E_\gamma^0. \end{aligned} \quad (2.10.1)$$

Definiert man analog zu Gl. (2.9.2) eine effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung, so erhält man:

$$\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega; E^0) = 3 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_\gamma^0, \quad (2.10.2)$$

wobei wiederum Suszeptibilitäten gerader Ordnung auf Grund der Isotropie des Mediums nicht zur feldinduzierten Frequenzverdopplung beitragen können.

Im Gegensatz zur EOAM wird bei der in diesem Abschnitt vorgestellten Messmethode der EFISHG nicht in Resonanz gemessen, so dass alle auftretenden Suszeptibilitäten als reell angenommen werden können. Durch Symmetriebetrachtungen kann die Anzahl von Tensorkomponenten der Suszeptibilität dritter Ordnung erheblich reduziert werden. Für ein isotropes Medium bleiben lediglich die beiden Komponenten $\chi_{ZXZX}^{(3)}$ und $\chi_{ZZZZ}^{(3)}$ übrig, die aus Messungen bei zwei unterschiedlichen Polarisierungen der Grundwelle resultieren. Hierbei soll Z die Richtung des angelegten statischen Feldes sein und X dazu senkrecht liegen.

Die Suszeptibilität des EFISHG Experimentes ist nach Gl. (2.1.14) mit $K = \frac{3}{2}$ gegeben durch:

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0) = \frac{2}{3\varepsilon_0} \frac{\partial^3 P_\mu^{(3)2\omega}}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} \quad (2.10.3)$$

Die zum Suszeptibilitätstensor korrespondierende PMG ist:

$$Z_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} V = n_1 Z_{1\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} + n_2 Z_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} \quad (2.10.4)$$

mit der partiell molaren Polarisierbarkeit der Komponente $J = 1, 2$:

$$Z_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{2}{3} \frac{\partial^3}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} \left(\frac{\partial (P_\mu^{(3)2\omega} V)}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{i \neq J}} \quad (2.10.5)$$

Beim EFISHG-Experiment muss man die Propagation zweier unterschiedlicher Wellen im Medium betrachten. Zum einen wird eine Fundamentalwelle mit der Frequenz ω eingestrahlt, die den Wellenvektor $k^\omega = k^0 n^\omega$ besitzt und sich somit mit einer Phasengeschwindigkeit $c^\omega = \frac{\omega}{k^\omega} = \frac{\omega}{k^0 n^\omega}$ durch das Medium bewegt. Die frequenzverdoppelte Welle bewegt sich analog mit der Phasengeschwindigkeit $c^{2\omega} = \frac{\omega}{k^{2\omega}} = \frac{\omega}{k^0 n^{2\omega}}$. Durch die Dispersion des Brechungsindex bewegt sich die frequenzverdoppelte Welle langsamer durch das Medium. Auf Grund dieser Ausgangssituation handelt es sich bei der EFISHG um eine nichtphasenanangepasste Technik und es kommt zu einem ständigen Energieaustausch zwischen Fundamentalwelle und zweiter Harmonischen. Um diesen Energieaustausch zu quantifizieren, müssen die Maxwellgleichungen für die EFISHG-Zelle gelöst werden unter besonderer Berücksichtigung der Randbedingungen an den verschiedenen Grenzflächen.

Als Lösung der Wellengleichung in der EFISHG-Zelle erhält man folgenden Ausdruck für die frequenzverdoppelte Strahlung:^[5]

$$E^{2\omega}(Y) = E^{2\omega+}(Y) + E^{2\omega-}(Y) + \check{E}^{2\omega+}(Y), \quad (2.10.6)$$

wobei das „+“ eine sich in Vorwärtsrichtung fortbewegende Welle, während das „-“ eine sich in entgegengesetzter Richtung bewegendes Welle kennzeichnen. Die Parabel über dem letzten Summanden soll andeuten, dass es sich hierbei um eine gebundene Welle handelt, die sich mit der Phasengeschwindigkeit der ersten Harmonischen bewegt. Explizit erhält man:

$$E^{2\omega^+}(Y) = E^{2\omega^+} \exp(ik^{2\omega}Y) \approx E^{2\omega^+} \exp(ik^{2\omega}Y) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^{2\omega}Y\right), \quad (2.10.7)$$

$$E^{2\omega^-}(Y) = E^{2\omega^-} \exp(-ik^{2\omega}Y) \approx E^{2\omega^-} \exp(-ik^{2\omega}Y) \exp\left(\frac{1}{2}\alpha^{2\omega}Y\right), \quad (2.10.8)$$

$$\check{E}^{2\omega^+}(Y) = \check{E}^{2\omega^+} \exp(-2K^\omega Y) \approx \check{E}^{2\omega^+} \exp(i2k^\omega Y) \exp(-\alpha^\omega Y), \quad (2.10.9)$$

dabei wurde der Zusammenhang zwischen dem komplexen Wellenvektor und dem natürlichen Absorptionskoeffizienten ausgenutzt $K^\omega \approx k^\omega + \left(\frac{i}{2}\right)\alpha^\omega$.

Da man beim EFISHG-Versuch nur frequenzverdoppelte Strahlung in Vorwärtsrichtung beobachtet, gilt $E^{2\omega^-}(Y) = 0$. Des Weiteren erhält man mit der Anfangsbedingung $E^{2\omega}(0) = 0$ aus Gl. (2.10.6) den Zusammenhang $E^{2\omega^+}(0) = -\check{E}^{2\omega^+}(0)$, bzw. $E^{2\omega^+} = -\check{E}^{2\omega^+}$. Die Amplitude der gebundenen Welle ist:

$$\begin{aligned} \check{E}^{2\omega^+} &= 2k_0^2 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) (E^{\omega^+})^2 (4K_\omega^2 - K_{2\omega}^2)^{-1} \\ &= -2k_0^2 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) (E^{\omega^+})^2 \left[(k_\Sigma + i\alpha_\Sigma)(\Delta k + i\Delta\alpha) \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (2.10.10)$$

mit den Abkürzungen

$$k_\Sigma = k^{2\omega} + 2k^\omega = 2k_0(n^{2\omega} + n^\omega) = \frac{4\pi}{\lambda_0}(n^{2\omega} + n^\omega), \quad (2.10.11)$$

$$\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega = 2k_0(n^{2\omega} - n^\omega) = \frac{4\pi}{\lambda_0}(n^{2\omega} - n^\omega), \quad (2.10.12)$$

$$\alpha_\Sigma = \frac{1}{2}\alpha^{2\omega} + \alpha^\omega, \quad (2.10.13)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}\alpha^{2\omega} - \alpha^\omega. \quad (2.10.14)$$

Setzt man diese Amplitude in Gl. (2.10.7) ein, so erhält man unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen den komplexen Amplituden folgenden Ausdruck für die zyklisch gemittelte Irradianz am Ort Y :

$$I^{2\omega}(Y) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 n^{2\omega} |E^{2\omega}(Y)|^2 = AF(Y), \quad (2.10.15)$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{32k_0^4 n^{2\omega}}{\varepsilon_0 c_0 (n^\omega)^2} \left| \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) \right|^2 (I^{\omega+}(0))^2 \left[(k_\Sigma^2 + \alpha_\Sigma^2) (\Delta k^2 + \Delta \alpha^2) \right], \quad (2.10.16)$$

$$\begin{aligned} F(Y) &= \frac{1}{2} \exp(-\alpha_\Sigma Y) \left[\cosh(\Delta \alpha Y) - \cos(\Delta k Y) \right] \\ &= \exp(-\alpha_\Sigma Y) \left[\sinh^2\left(\frac{1}{2} \Delta \alpha Y\right) + \sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta k Y\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.10.17)$$

$I^{\omega+}$ ist die Irradianz der in Vorwärtsrichtung laufenden Fundamentalwelle.

Man erkennt in Gl. (2.10.17), dass es zu einer kontinuierlichen Einschnürung der Intensität der zweiten Harmonischen durch Absorptionsverluste kommt. Sind diese nicht präsent, erhält man einen ständigen Energieaustausch zwischen der ersten und zweiten Harmonischen über die Weglänge Y . Dies rührt von der Phasenfehlانpassung Δk her. Diese kann auf folgende Weise durch eine Kohärenzlänge ausgedrückt werden:

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_0}{4(n^{2\omega} - n^\omega)}. \quad (2.10.18)$$

l_c gibt den Abstand zwischen einem Maximum und einem Minimum der Intensität der zweiten Harmonischen wieder. Mit der Vereinfachung

$$D = \frac{4n^{2\omega}}{(n^\omega)^2 (n^\omega + n^{2\omega})^2} \approx \frac{1}{n^3} \quad (2.10.19)$$

erhält man schließlich für die Amplitude:

$$A = \frac{8 |I^{\omega^+}(0)|^2}{\varepsilon_0 c_0 \lambda_0^2} \left| \frac{\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) l_c}{n^{3/2}} \right|^2 \quad (2.10.20)$$

und für F

$$F(Y) = \sin^2 \left(\frac{\pi Y}{2l_c} \right). \quad (2.10.21)$$

Die Funktion F beschreibt den mit der Weglänge variierenden Transport von Energie aus der Fundamentalwelle in die frequenzverdoppelte Welle und zurück. Es entstehen sog. „Maker Fringes“.^[41]

Für die Frequenzverdopplung in der EFISHG-Zelle müssen unterschiedliche Grenzschichten berücksichtigt werden, an denen Frequenzverdopplung stattfinden kann: Luft/1. Glasschicht/Lösung/2. Glasschicht/Luft. Hierbei sollen die beiden Glasschichten als äquivalent angenommen werden, da sie Teil einer einzigen Glasplatte sind und diese als homogen anzusehen ist. Deshalb sind für den Nettoanteil an der Frequenzverdopplung nur die Grenzflächen 1.Glasschicht/Lösung (bzw. Eichquarz) und Lösung (bzw. Eichquarz)/2. Glasschicht zu berücksichtigen. Bei Wortmann^[46] findet man die aus den verschiedenen Anschlussbedingungen an den Grenzflächen folgenden Amplituden der freien und gebundenen frequenzverdoppelten Wellen. Setzt man diese in die vereinfachten Ausdrücke aus den Gln. (2.10.20) und (2.10.21) ein, so erhält man:

$$I_{G2}^{2\omega^+}(Y) = \frac{8 |I_{G1}^{\omega^+}|^2}{\varepsilon_0 c_0 \lambda_0^2} \left| \frac{\chi_L^{(2)}}{(n_L)^{3/2}} - \frac{\chi_G^{(2)}}{(n_G)^{3/2}} \right|^2 \sin^2 \left(\frac{\pi Y}{2l_{cl}} \right), \quad (2.10.22)$$

wobei L das Lösungsmittel indiziert und G das Zellglas. Ist die effektive Suszeptibilität des Zellglases bekannt, so kann man durch Messen gegen einen Eichquarz die effektive Suszeptibilität der Lösung erhalten. Durch Umrechnen mittels der statischen Feldamplitude erhält man gemäß Gl. (2.10.2) die Suszeptibilität dritter Ordnung der Lösung. Gemäß dem allgemeinen PMG Formalismus lässt sich aus konzentrationsabhängigen Messungen eine partielle molare Polarisierbarkeit bestimmen:

$$\frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}}{\rho} = \frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\rho^*} + \left(\frac{Z_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.10.23)$$

Unter Verwendung der Gln. (2.5.8) und (2.5.9) lässt sich eine MMG der EFISHG Messung definieren:

$$\zeta_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{2N_A}{3} \frac{\partial^3}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} \langle P_{J\mu}^{(3)2\omega} \rangle. \quad (2.10.24)$$

Durch Extrapolation auf verschwindenden Massenbruch des Gelösten erhält man nach den Gln. (2.5.15) und (2.5.16) für die MMG des EFISHG-Experimentes:

$$\zeta_2^{(3)*} = Z_2^{(3)*} - \sum_{\Omega} \left(Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega) - \varepsilon_0 (\varepsilon^{\Omega*} - 1) V_2^* \right) \chi^{(3)*} G_{\varepsilon^\Omega}^{(3)*}, \quad (2.10.25)$$

mit

$$G_{\varepsilon^\Omega}^{(3)*}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{\varepsilon_0}{\zeta^{(3)*}(-2\omega; \omega, \omega, 0)} \left(\frac{\partial \zeta^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)}{\partial \varepsilon^\Omega} \right)^*. \quad (2.10.26)$$

Um aus der MMG die gesuchten molekularen Größen berechnen zu können, ist es wie bei den Refraktionsmessungen notwendig, den Orientierungsmittelwert des induzierten Dipols zu berechnen. Für diesen erhält man:^[53]

$$\begin{aligned} \langle P_{J\mu}^{(3)2\omega} \rangle &= \frac{1}{120} E_\alpha^\omega E_\beta^\omega E_\gamma^0 \frac{1}{kT} \left[\bar{\mu}_J \cdot (3^2 \bar{\beta}_J - {}^1 \bar{\beta}_J) + (3^2 \bar{\gamma}_J - {}^1 \bar{\gamma}_J) (\delta_{\mu\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\mu\beta} \delta_{\alpha\gamma}) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{kT} \right) \bar{\mu}_J \cdot (2^1 \bar{\beta}_J - {}^2 \bar{\beta}_J) + (2^1 \bar{\gamma}_J - {}^2 \bar{\gamma}_J) 2 (\delta_{\mu\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \right]. \end{aligned} \quad (2.10.27)$$

Damit folgt aus Gl.(2.10.24) für die beiden nicht verschwindenden Tensorelemente der MMG:

$$\zeta_{JZXXZ}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{1}{90} \left(\frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (2^1 \bar{\beta}_J - {}^2 \bar{\beta}_J) + (2^1 \bar{\gamma}_J - {}^2 \bar{\gamma}_J) \right), \quad (2.10.28)$$

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0) = \frac{1}{90} \left(\frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (2^2 \bar{\beta}_J + {}^1 \bar{\beta}_J) + (2^2 \bar{\gamma}_J + {}^1 \bar{\gamma}_J) \right). \quad (2.10.29)$$

Das Labor-Koordinatensystem ist dabei so gewählt, dass die Fundamentalwelle und die frequenzverdoppelte Welle sich in positiver Y -Richtung ausbreiten. Die Fundamentalwelle ist in Z - oder X -Richtung polarisiert, während die zweite Harmonische immer in Z -Richtung polarisiert ist. Die Auswertung des EFISHG-Experimentes kann in guter Näherung unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeit dritter Ordnung γ durchgeführt werden, da diese nur sehr wenig zur MMG beiträgt. Sie kann jedoch durch temperaturabhängige Messungen vom Beitrag der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung separiert werden.^[13, 86] Das Dipolmoment wird wie in Abschn. 2.8 beschrieben durch EOA-Messungen bestimmt.

Die Linearkombinationen der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung lauten für das EFISHG-Experiment

$${}^1 \bar{\beta}_{Jr} = \sum_s \bar{\beta}_{Jr(ss)}, \quad (2.10.30)$$

$${}^2 \bar{\beta}_{Jr} = \sum_s \bar{\beta}_{Js(rs)} = \sum_s \bar{\beta}_{Js(sr)}. \quad (2.10.31)$$

Die Klammerung soll die Vertauschbarkeit der beiden letzten Indizes anzeigen. Wird fern jeder Resonanz des Moleküls gemessen, so liegt Kleinman-Symmetrie vor und alle Indizes sind vertauschbar. Die beiden Linearkombinationen werden dann äquivalent:

$${}^1 \bar{\beta}_{Jr} = {}^2 \bar{\beta}_{Jr} = {}^v \bar{\beta}_{Jr}, \quad (2.10.32)$$

so dass mit polarisierten EFISHG Messungen das Vorhandensein von Kleinman-Symmetrie nachgewiesen werden kann. Die MMG sind nicht mehr voneinander unabhängig und vereinfachen sich zu:

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)} = 3\zeta_{JZXXZ}^{(3)} = \frac{1}{30} N_A \left(\frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot {}^v \bar{\beta}_J \right) \quad (2.10.33)$$

Der einfache und doppelte Überstrich soll wiederum die verschiedenen effektiven Größen in Lösung kennzeichnen. Diese müssen mittels eines geeigneten Modells in molekulare Größen umgerechnet werden.

Das einfachste Modell zur Berechnung der Feldfaktoren für das EFISHG-Experiment ist das Lorentz-Modell. Aus Gl. (2.10.33) folgt dann:

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)} = 3\zeta_{JZXXZ}^{(3)} = \frac{1}{30} L^{2\omega} (L^\omega)^2 L^0 N_A \left(\frac{1}{kT} \mu_j \cdot {}^v \beta_j \right). \quad (2.10.34)$$

Nach Gl. (2.10.26) folgt für die G -Faktoren:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{L^{0*}} \left(\frac{\partial L}{\partial \varepsilon^0} \right)^* = \frac{1}{3L^{0*}} = \frac{1}{\varepsilon^{0*} + 2}, \quad (2.10.35)$$

$$G_{\varepsilon^\omega}^{(3)*} = \frac{1}{L^{\omega*}} \left(\frac{\partial L}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* = \frac{2}{3L^{\omega*}} = \frac{2}{\varepsilon^{\omega*} + 2}, \quad (2.10.36)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*} = \frac{1}{L^{2\omega*}} \left(\frac{\partial L}{\partial \varepsilon^{2\omega}} \right)^* = \frac{1}{3L^{2\omega*}} = \frac{1}{\varepsilon^{2\omega*} + 2}. \quad (2.10.37)$$

Verwendet man das Onsager Modell, so erhält man für Gl. (2.10.34):

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)} = 3\zeta_{JZXXZ}^{(3)} = \frac{1}{30} F^{R2\omega} (f^{H\omega} F^{R\omega})^2 f^{H0} F^{R0} N_A \left(\frac{1}{kT} \mu_j \cdot {}^v \beta_j \right) \quad (2.10.38)$$

Für die G -Faktoren berechnet man unter Berücksichtigung der mikroskopischen Permittivität für unpolare Lösungsmittel:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{f^{H0*}} \left(\frac{\partial f^{H0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* + \frac{1}{F^{R0*}} \left(\frac{\partial F^{R0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* = \frac{1}{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{3f^{R0} \alpha_1(0;0) F^{R0*}}{(\varepsilon^{m*} - 1)(2\varepsilon^{m*} + 1)}, \quad (2.10.39)$$

$$G_{\varepsilon^\omega}^{(3)*} = \frac{2}{f^{H\omega*}} \left(\frac{\partial f^{H\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* + \frac{2}{F^{R\omega*}} \left(\frac{\partial F^{R\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* = \frac{2}{\varepsilon^{\omega*} (2\varepsilon^{\omega*} + 1)} + \frac{6f^{R\omega} \alpha_1(-\omega; \omega) F^{R\omega*}}{(\varepsilon^{\omega*} - 1)(2\varepsilon^{\omega*} + 1)}, \quad (2.10.40)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*} = \frac{1}{F^{R2\omega*}} \left(\frac{\partial F^{R2\omega}}{\partial \varepsilon^{2\omega}} \right)^* = \frac{3f^{R2\omega} \alpha_1(-2\omega; 2\omega) F^{R2\omega*}}{(\varepsilon^{2\omega*} - 1)(2\varepsilon^{2\omega*} + 1)}. \quad (2.10.41)$$

Diese G -Faktoren enthalten zum einen die mittleren Polarisierbarkeiten des Lösungsmittels bei allen auftretenden Frequenzen, zum anderen geht der Wechselwirkungsradius des Moleküls direkt in die Reaktionsfeldfaktoren ein. Daher ist es sinnvoll, wie schon in Abschn. (2.6.2) beschrieben, im statischen Fall das Polarisierbarkeitsvolumen durch die Clausius-Mosotti und im optischen Fall durch die Lorenz-Lorentz-Beziehung zu ersetzen. Für den statischen Fall erhält man so:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{0*} - 1)}{(2\varepsilon^{m*} + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^{m*} + 1)}, \quad (2.10.42)$$

oder für Lösungsmittel ohne mikroskopische Permittivität:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{3\varepsilon^{0*}}. \quad (2.10.43)$$

Für die optischen Feldfaktoren erhält man in beiden Fällen:

$$G_{\varepsilon^\omega}^{(3)*} = \frac{2}{3\varepsilon^{\omega*}}, \quad (2.10.44)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*} = \frac{2(\varepsilon^{2\omega} - 1)}{3\varepsilon^{2\omega*} (2\varepsilon^{2\omega*} + 1)}. \quad (2.10.45)$$

Für polare Lösungsmittel treten lediglich im statischen Fall Unterschiede zu den unpolaren Lösungsmitteln auf. Die allgemeine Vorgehensweise ist in Abschn. (2.6.2) beschrieben. Man erhält für den G -Faktor:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0*} (2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{\infty*} - 1)}{(2\varepsilon^{0*} + \varepsilon^{\infty*})(2\varepsilon^{0*} + 1)}. \quad (2.10.46)$$

2.11 Hyper Rayleigh-Streuung

Bei der Hyper Rayleigh-Streuung handelt es sich im Gegensatz zur EFISHG um einen inkohärenten Streuprozess. Die Streuung der Fundamentalwelle findet wie bei der Rayleigh-Streuung in alle Richtungen statt. Die Intensität der frequenzverdoppelten Streustrahlung ist jedoch nicht linear, sondern quadratisch von der Intensität der Fundamentalwelle abhängig. Es findet eine rein elastische Wechselwirkung mit der Elektronenhülle statt, so dass keine Seitenbanden, wie sie für die Raman-Streuung typisch wären, zu erwarten sind.

Bei der HRS wird kein statisches Feld zur Polung des Mediums verwendet, so dass die Lösung isotrop bleibt. In einem solchen System sollte, wie schon in Abschn. 2.1.2 diskutiert, keine Frequenzverdopplung stattfinden. Der Prozess der HRS beruht auf einer Fluktuation der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$. Dies bricht lokal die Symmetrie des Mediums und eine Frequenzverdopplung ist möglich. Die Effizienz des Prozesses ist jedoch sehr gering und nur ca. jedes 10^{12} -te Photon geht den Prozess der Frequenzverdopplung ein. Der Vorteil dieser Methode ist, dass man alle Moleküle charakterisieren kann, die sich in ausreichender Menge lösen lassen.

Für die Intensität der frequenzverdoppelten Streustrahlung erhält man:^[70, 87]

$$J^{2\omega} = C_{\text{HRS}} N \left\langle \left| \bar{\beta} \cdots e^{2\omega} e^{\omega} e^{2\omega} \right|^2 \right\rangle (I^{\omega})^2, \quad (2.11.1)$$

mit den Polarisationsvektoren e^{ω} der Fundamental-, bzw. $e^{2\omega}$ der frequenzverdoppelten Welle. Die Proportionalitätskonstante C_{HRS} enthält unter anderem apparative Parameter, so dass sie nach jeder Neujustage neu bestimmt werden muss. Die eckigen Klammern bedeuten wiederum eine Orientierungsmittelung, auf die später zurückzukommen ist.

Auch für die HRS ist es möglich, den gewohnten PMG-MMG Formalismus zu verwenden wie es erstmals von Glania durchgeführt wurde.^[70] Verwendet man jedoch eine Eichsubstanz, die im gleichen Lösungsmittel gelöst ist wie die zu untersuchende Probe, lässt sich der Formalismus deutlich vereinfachen. Das primäre Messsignal der HRS ist:

$$S^{2\omega} = C_q (S^\omega)^2. \quad (2.11.2)$$

In den Proportionalitätsfaktor C_q gehen dabei neben der gesuchten Nichtlinearität der Lösung auch verschiedene apparative Parameter ein, so dass man sinnvollerweise aufteilt in:

$$C_q = \frac{U}{F_{\text{kal}}}. \quad (2.11.3)$$

Die Kalibrierkonstante F_{kal} enthält dabei alle apparativen Eigenschaften, die durch Kalibriermessungen gegen eine Substanz bekannter Nichtlinearität bestimmt werden können. Die eigentliche Messgröße ist somit die Größe U , die nur noch die Nichtlinearität der Lösung und die Stoffmenge enthält. Für sie kann man den bekannten PMG-MMG Formalismus anwenden, wenn man mit

$$P = C_q F_{\text{kal}} V = UV = n_1 P_1 + n_2 P_2 \quad (2.11.4)$$

eine entsprechende extensive Größe definiert, die zu der PMG Z analog ist. Man erkennt sofort, dass U hier den Platz der vorher verwendeten Suszeptibilitäten einnimmt. Analog zu diesen kann man durch konzentrationsabhängige Messungen den Wert für die PMG bei Extrapolation auf verschwindenden Massenbruch des Gelösten erhalten:

$$\frac{C_q}{\rho} = \frac{C_q^*}{\rho^*} + w_2 \lim_{w_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial (C_q \rho^{-1})}{\partial w_2} \right)_{p,T,n_1} + \dots, \quad (2.11.5)$$

$$\frac{C_q}{\rho} = \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left(\frac{P_2^*}{F_{\text{kal}} M_2} - \frac{C_q^*}{\rho^*} \right) w_2. \quad (2.11.6)$$

Für viele Messungen ist der Beitrag des Lösungsmittels sehr klein. Dies gilt vor allem auch für das Standardlösungsmittel dieser Arbeit, 1,4-Dioxan. In solchen Fällen lässt sich der PMG-MMG-Formalismus umgehen, da die Korrekturen sehr klein werden. Man erhält dann aus Gl. (2.11.5) direkt die entsprechende MMG:

$$\pi_2^* = F_{\text{kal}} M_2 \left(\frac{C_q^*}{\rho^*} + \left(\frac{\partial(C_q \rho^{-1})}{\partial w_2} \right)^* \right) = F_{\text{kal}} \left(M_2 \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left(\frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)^* \right). \quad (2.11.7)$$

Üblicherweise ist der Achsenabschnitt bei der Auftragung von C_q gegen c_2 wesentlich kleiner als die Steigung, bzw. wird durch das Teilen durch die Dichte und das Multiplizieren mit der molaren Masse vernachlässigbar klein. Der Ausdruck aus Gl. (2.11.7) lässt sich dann weiter vereinfachen zu:

$$\pi_2^* = F_{\text{kal}} \left(\frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)^* = N_A \langle \bar{\beta}_2^2 \rangle. \quad (2.11.8)$$

Setzt man dies nun ins Verhältnis zur Kalibriermessung, so erhält man als Bestimmungsgleichung für den Orientierungsmittelwert:

$$\frac{\pi_{2,\text{Sub}}^*}{\pi_{2,\text{kal}}^*} = \frac{\left(\frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)_{\text{Sub}}^*}{\left(\frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)_{\text{kal}}^*} = \frac{\langle \bar{\beta}_2^2 \rangle_{\text{Sub}}}{\langle \bar{\beta}_2^2 \rangle_{\text{kal}}}. \quad (2.11.9)$$

Verwendet man zusätzlich ein einfaches Modell für die lokale Feldkorrektur, wie z.B. das Lorentz-Modell, so dass die Feldfaktoren nur Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels enthalten, gestaltet sich die Auswertung des HRS-Experimentes recht einfach. Die verwendeten Feldfaktoren kürzen sich dann heraus und man erhält aus (2.11.9) direkt den Orientierungsmittelwert der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung der gelösten Substanz.

2.11.1 Orientierungsmittelwert des HRS-Experimentes

Um den Orientierungsmittelwert des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung berechnen zu können, müssen Produkte aus Polarisationsvektoren der Fundamental- und der frequenzverdoppelten Welle und der effektiven Polarisierbarkeit zweiter Ordnung berechnet werden. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Fundamentalwelle in Z-Richtung polarisiert ist und

sich in X -Richtung ausbreitet. Den Rotationsmittelwert kann man dann auf folgende Weise ausdrücken:^[53]

$$\begin{aligned} \langle \bar{\beta}^2 \rangle &= \left\langle \left| \bar{\beta} \cdots e^{2\omega} e^\omega e^{2\omega} \right|^2 \right\rangle_\tau = \left\langle \left| \bar{\beta}_{\mu_1 \alpha_1 \beta_1} \bar{\beta}_{\mu_2 \alpha_2 \beta_2} \right| \right\rangle_\tau \left(e^{2\omega} \right)^* e_{\alpha_1}^\omega e_{\beta_1}^\omega e^{2\omega} \left(e_{\alpha_2}^\omega \right)^* \left(e_{\beta_2}^\omega \right)^* \\ &= \left\langle \mathbf{R}_{\mu_1 \tau_1} \mathbf{R}_{\alpha_1 s_1} \mathbf{R}_{\beta_1 t_1} \mathbf{R}_{\mu_2 \tau_2} \mathbf{R}_{\alpha_2 s_2} \mathbf{R}_{\beta_2 t_2} \right\rangle_\tau \bar{\beta}_{\tau_1 s_1 t_1} \bar{\beta}_{\tau_2 s_2 t_2} \left(e^{2\omega} \right)^* e_{\alpha_1}^\omega e_{\beta_1}^\omega e^{2\omega} \left(e_{\alpha_2}^\omega \right)^* \left(e_{\beta_2}^\omega \right)^* . \end{aligned} \quad (2.11.10)$$

Dabei bezeichnen griechische Buchstaben kartesische Koordinaten im raumfesten Koordinatensystem, lateinische Buchstaben die Koordinaten im molekülfesten Koordinatensystem. Die Produkte aus Richtungskosinussen $\left\langle \mathbf{R}_{\mu_1 \tau_1} \mathbf{R}_{\alpha_1 s_1} \mathbf{R}_{\beta_1 t_1} \mathbf{R}_{\mu_2 \tau_2} \mathbf{R}_{\alpha_2 s_2} \mathbf{R}_{\beta_2 t_2} \right\rangle_\tau$ können durch 15x15 Matrizen von ganzen Zahlen ausgedrückt werden, die mit 3x15 Matrizen von Kronecker-Deltas multipliziert werden.^[88]

Für parallele, d.h. Detektion in Z -Richtung, erhält man:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (8A + 8B + 2C + 4D + 8E), \quad (2.11.11)$$

für senkrechte Detektion berechnet man:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} (-4A - 4B + 6C + 12D - 4E), \quad (2.11.12)$$

wobei der erste Index für die Polarisationsrichtung der Fundamentalwelle und der zweite für die Polarisation der frequenzverdoppelten Welle steht. Im Einzelnen enthalten die verschiedenen Terme folgende molekulare Informationen:

$$A = {}^2\bar{\beta} \cdot {}^1\bar{\beta}, \quad (2.11.13)$$

$$B = {}^2\bar{\beta} \cdot {}^2\bar{\beta}, \quad (2.11.14)$$

$$C = {}^1\bar{\beta} \cdot {}^1\bar{\beta}, \quad (2.11.15)$$

$$D = \bar{\beta}_{ijk} \cdot \bar{\beta}_{ijk}, \quad (2.11.16)$$

$$E = \bar{\beta}_{ijk} \cdot \bar{\beta}_{jik}. \quad (2.11.17)$$

Die beiden ersten Terme beinhalten die schon aus dem Kapitel über die EFISHG-Messungen aus den Gln.(2.10.30) und (2.10.31) bekannten Linearkombinationen ${}^1\bar{\beta}$ und ${}^2\bar{\beta}$. Bei der Berechnung der Terme in den Gln. (2.11.16) und (2.11.17) ist die Einstein-Summenkonvention zu beachten, d.h. es wird über gleiche Indizes summiert. Die Terme $A - C$ spielen nur für Moleküle eine Rolle, die einen vektoriellen Charakter aufweisen können. Für alle anderen Moleküle wird aus Symmetriegründen das HRS-Antwortverhalten von den Termen D und E bestimmt.

Daraus ergeben sich allgemeine Gleichungen für die Tensorkomponenten von β . Diese sind in der Arbeit von Glania^[70] zu finden und sollen hier nicht noch einmal wiedergegeben werden. Vielmehr ist es wichtig, diese allgemeinen Ausdrücke an die Symmetrien der verwendeten Moleküle anzupassen. In dieser Arbeit wurden Moleküle von C_s -, C_{2v} - und D_{3h} -Symmetrie untersucht. Zunächst sollen planare Moleküle der Symmetrie C_{2v} diskutiert werden. Für diese erhält man nach analogen Symmetriebetrachtungen wie in Abschn. 2.3.1 folgende Orientierungsmittelwerte:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (24\bar{\beta}_{zy}^2 + 24\bar{\beta}_{zy}\bar{\beta}_{zyy} + 6\bar{\beta}_{zyy}^2 + 24\bar{\beta}_{zy}\bar{\beta}_{zzz} + 12\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 30\bar{\beta}_{zzz}^2), \quad (2.11.18)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} (16\bar{\beta}_{zy}^2 - 12\bar{\beta}_{zy}\bar{\beta}_{zyy} + 18\bar{\beta}_{zyy}^2 - 12\bar{\beta}_{zy}\bar{\beta}_{zzz} + 8\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 6\bar{\beta}_{zzz}^2). \quad (2.11.19)$$

Die Orientierungsmittelwerte sind mit allen Termen $A - E$ zu bilden, da Moleküle von C_{2v} -Symmetrie eindeutig einen vektoriellen Charakter der Polarisierbarkeit zulassen.

Handelt es sich um Moleküle, die nur eine signifikante Tensorkomponente β_{zzz} aufweisen, so vereinfachen sich die Gln. (2.11.18) und (2.11.19) erheblich und man erhält:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{30}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2 = \frac{1}{7} \bar{\beta}_{zzz}^2, \quad (2.11.20)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{6}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2 = \frac{1}{35} \bar{\beta}_{zzz}^2. \quad (2.11.21)$$

Diese Ausdrücke gelten in dieser Form auch für Moleküle mit C_s -Symmetrie, da diese auch einen vektoriellen Charakter aufweisen können.

Das Verhältnis der Orientierungswerte aus paralleler und senkrechter Detektion wird als Depolarisationsverhältnis bezeichnet:

$$\rho_{ZX}^{ZZ} = \frac{\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ}}{\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX}}. \quad (2.11.22)$$

Man erkennt sofort aus den Gln. (2.11.20) und (2.11.21), dass, falls das Molekül nur eine signifikante Tensorkomponente besitzt, ein Depolarisationsverhältnis von fünf resultiert. Für alle anderen Fälle gibt es Abweichungen von diesem Wert, was ausführlich in den Arbeiten von Glania und Matschiner diskutiert wurde.^[53, 70]

Für planare Moleküle mit D_{3h} -Symmetrie gibt es nur noch eine zu betrachtende Tensorkomponente, da alle nicht verschwindenden Komponenten voneinander abhängig sind gemäß: $\bar{\beta}_{zzz} = -\bar{\beta}_{zzy} = -\bar{\beta}_{zyz} = -\bar{\beta}_{yyz}$ (siehe Abschn. 2.3.3). Solche Moleküle besitzen auf Grund ihrer Symmetrie kein Dipolmoment. Dies bedeutet, dass die Terme $A - C$ nicht beitragen können. Der Orientierungsmittelwert wird dann ausschließlich aus D und E gebildet. Man erhält folgende kompakte Ausdrücke für die Tensorkomponente der effektiven Polarisierbarkeit zweiter Ordnung:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{48}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2, \quad (2.11.23)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{32}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2. \quad (2.11.24)$$

Hieraus ergibt sich ein Wert für das Depolarisationsverhältnis von $\rho_{ZX}^{ZZ} = 1.5$, falls es sich um ein Molekül mit reiner D_{3h} Symmetrie handelt. Jegliche Verzerrung des Moleküls führt zu einer Abweichung von diesem Wert. Er kann als Grenzwert der Berechnungen für Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie betrachtet werden, wenn für diese zusätzlich die oben genannten Abhängigkeiten der einzelnen Tensorkomponenten gelten.

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sollen zunächst die verwendeten Substanzen und Lösungsmittel vorgestellt werden. Im Folgenden wird auf die verwendeten Messtechniken eingegangen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf den Aufbau der Apparatur zur EFISHG/HRS-Messung gelegt werden. Diese wurde im Rahmen der Promotion wieder aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen. Zum Abschluss wird kurz auf die durch Absorption und Fluoreszenz aufgetretenen Probleme bei den EFISHG- und HRS-Messungen eingegangen.

3.1 Vorstellung der verwendeten NLOphore und Lösungsmittel

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chromophore lassen sich in mehrere Gruppen einteilen. Es wurden sowohl eindimensionale Chromophore (Abb. 3.1) als auch Chromophore mit dreizähliger Symmetrie (Abb. 3.2) untersucht. Letztere sind von besonderem Interesse, da sie keine ausgeprägte Solvatochromie aufweisen. Ionische Chromophore (Abb. 3.3) bilden eine Gruppe von Farbstoffen, die wegen ihrer guten Eignung zur Kristallzüchtung für die praktische Anwendung von Interesse sind. Die beiden untersuchten CT-Komplexe (Abb. 3.4) sollen nicht zur Optimierung der NLO-Eigenschaften der Moleküle dienen, sondern zeigen eindrucksvoll, wie ein nichtlineares Antwortverhalten durch intermolekulare Wechselwirkungen entstehen kann.

Die Chromophore **1**, **2** und **4** wurden von Prof. A. El-Khawaga von der Universität Assiut, Ägypten synthetisiert. Chromophor **3** wurde, um die Reihe zu komplettieren, von Dr. G. Archetti in unserem Arbeitskreis synthetisiert. Substanzen **5** - **10** wurden im Arbeitskreis Meier von Dr. B. Mühling synthetisiert. Die Synthese dieser sog. OPVs (**5,6**) und OPEs (**7-10**) sind in der Literatur beschrieben.^[89, 90] Die Substanzen **11** - **14** wurden im Arbeitskreis Wolff in Heidelberg von Dr. B. Traber synthetisiert.^[91, 92] Die ionischen Chromophore **15** und

16 wurden von Prof. G. Musumarra aus Sizilien zur Verfügung gestellt. Ihre Synthese ist ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[93, 94] Substanz **17** wurde von Prof. T. Kolev von der Universität Sofia hergestellt. Es handelt sich hierbei um ein Derivat des bekannten DAST Farbstoffes(4-*N,N*-Dimethylamino-4'-*N'*-methyl-stilbazolium-tosylat).^[95-97] Durol **18**, Hexamethylbenzol **19** und *para*-Benzochinon **18**, **19** wurden von der Firma Merck bezogen.

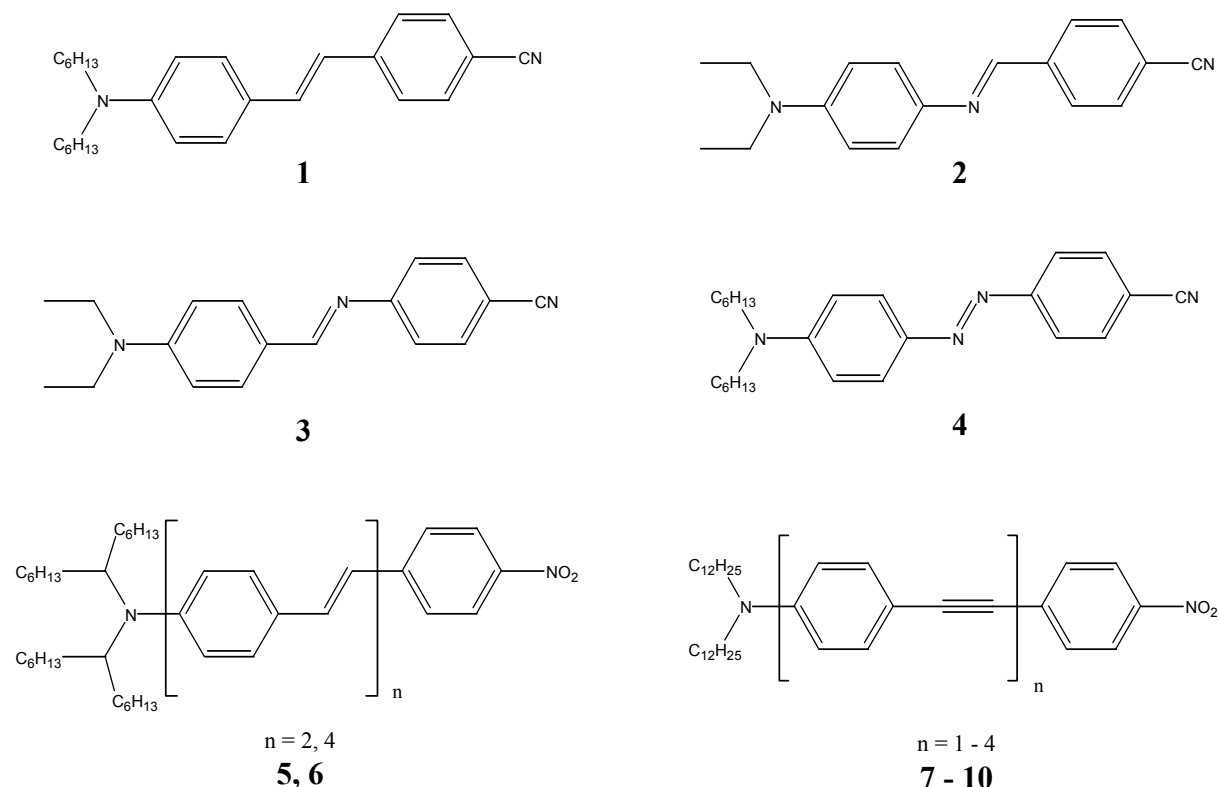


Abb. 3.1 : Strukturformeln der untersuchten 1D-Chromophore.

Als Lösungsmittel wurden 1,4-Dioxan, Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Lösungsmittel 1,4-Dioxan und Toluol waren vom Reinheitsgrad p.A. und wurden von der Firma Merck bezogen. Sie wurden über Natrium getrocknet und vor dem Experiment frisch destilliert. Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, und Tetrachlorkohlenstoff wurden von der Firma Merck mit dem Reinheitsgrad Uvasol bezogen. Die Lösungsmittel müssen, um für die durchgeführten Experimente geeignet zu sein, die verwendeten Substanzen in geeigneten Mengen lösen. Des Weiteren müssen sie sowohl im Bereich der Fundamental- als auch der frequenzverdoppelten Welle transparent sein. Außerdem sollten elektrische Überschlüge auf die Elektroden während der Messungen vermieden werden. Daher wurden die EOA-Messungen nur in Toluol, Dioxan und nur im Aus-

nahmefall von Substanz **6** in Chloroform durchgeführt. Für die EFISHG-Messungen eignet sich hingegen auch Dichlormethan, da hier die Spannung nur in kurzen Pulsen angelegt wird. 1,4-Dioxan ist besonders für NLO-Untersuchungen geeignet, da es selbst nur ein sehr kleines NLO - Signal besitzt.

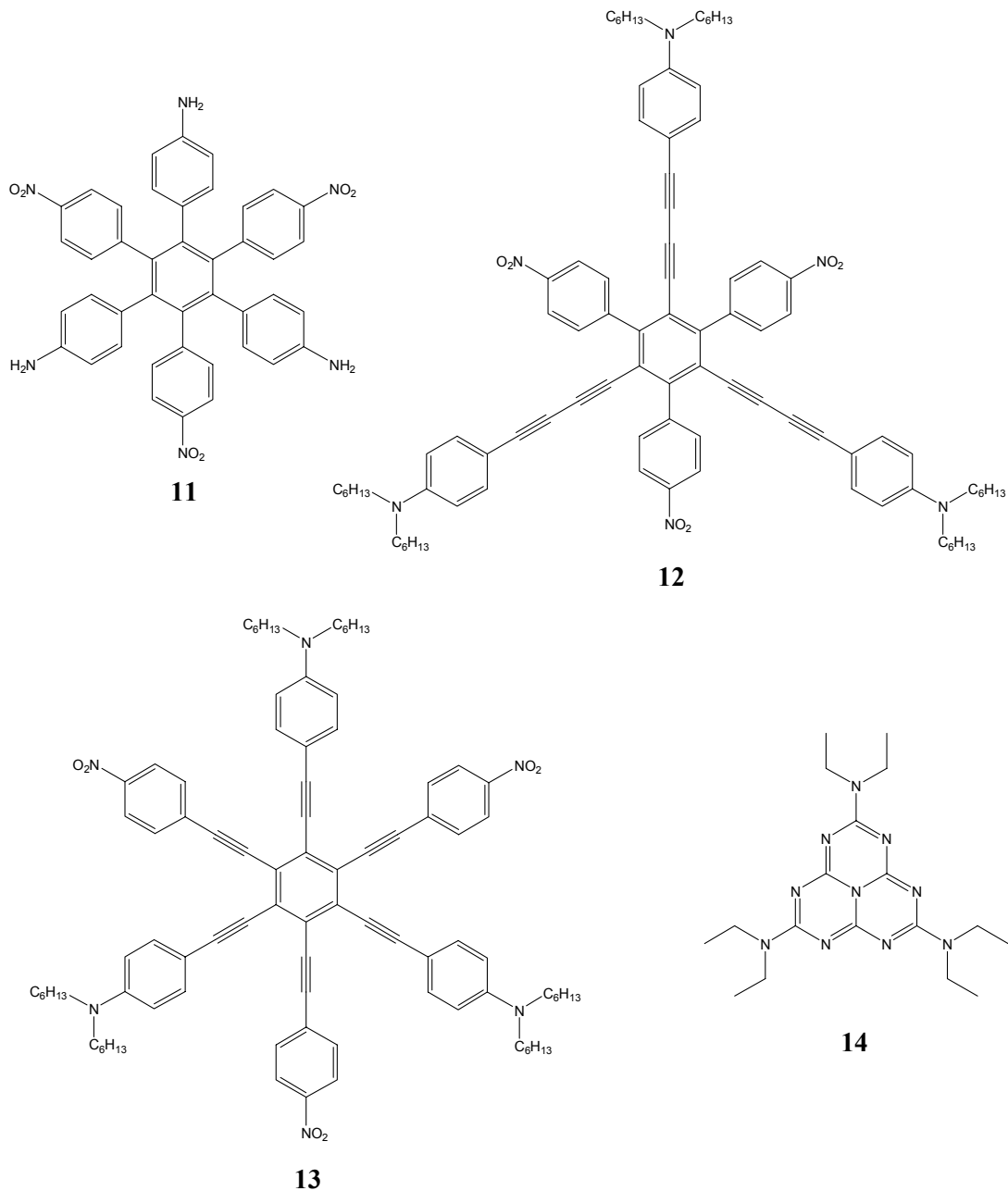


Abb. 3.2 : Strukturformeln der untersuchten Chromophore mit dreizähliger Symmetrie.

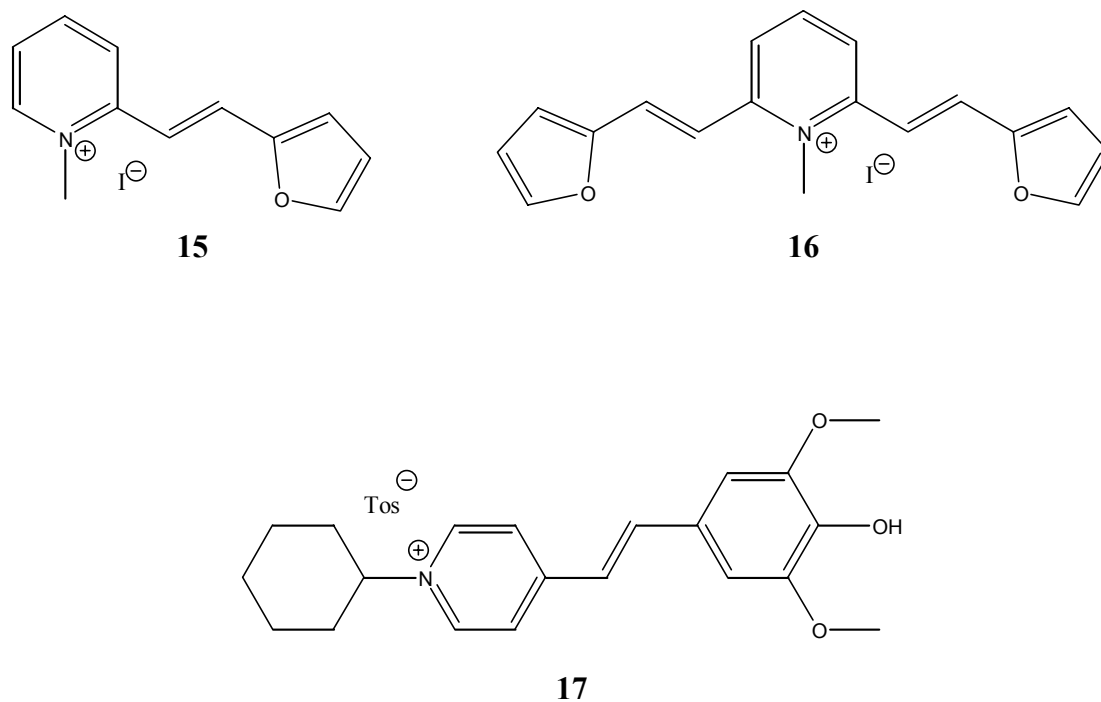


Abb. 3.3 : Strukturformeln der untersuchten ionischen Chromophore.

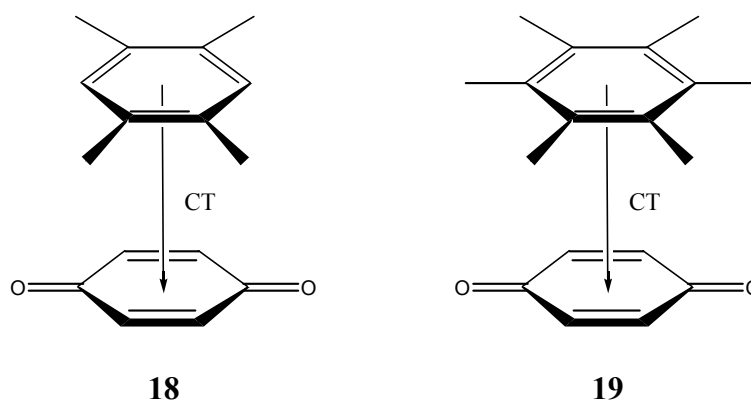
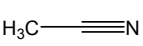
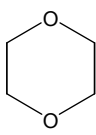
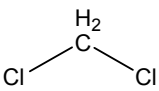
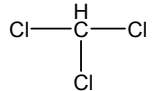
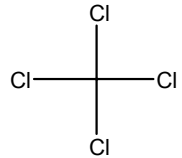
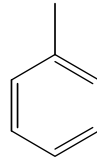


Abb. 3.4 : Struktur der untersuchten CT-Komplexe.

In Tab. 3.1 sind die wichtigsten Daten der verwendeten Lösungsmittel zusammengefasst. Alle Messungen wurden bei 298 K durchgeführt, was Konsistenz zu früheren Messungen gewährleistet.^[46, 53, 70]

Tab. 3.1: Wichtige physikalische Daten zu den verwendeten Lösungsmitteln bei 298K.^[98]

	Acetonitril	Dioxan	Dichlormethan	Chloroform	Tetrachlormethan	Toluol
Struktur						
$M / \text{g mol}^{-1}$	41.05	88.11	84.93	119.38	153.82	92.14
$\rho / \text{kg cm}^{-3}$	782.2	1027.97	1316.78	1479.70	1584.36	862.19
n_D^{25}	1.34163	1.42025	1.42115	1.44293	1.45739	1.49413
ϵ^{0*}	35.94	2.209	8.93	4.806	2.23790	2.3807
ϵ^{m*}	–	6.000	–	–	–	–

3.2 Dichte- und Refraktionsmessungen

Die Dichte- und Refraktionsmessungen dienen zur Bestimmung der PMG erster Ordnung gemäß Abschn. 2.7.1. Von jeder Substanz werden mindestens 4 Lösungen untersucht. Der Bereich des Massenbruchs liegt bei den Dichte- und Refraktionsmessungen bei 0.36 - 1.45 %. Standardmäßig wurden die für die EFISHG-Messungen verwendeten Lösungen anschließend auch für die Dichte- und Refraktionsmessungen verwendet. Dadurch kann ein zusätzlicher Fehler durch erneutes Einwiegen der Substanzen vermieden werden. Separate Konzentrationsreihen werden nur für Substanzen notwendig, die sich als nicht langzeitstabil in Lösung erweisen.

Die Dichtemessungen werden mit einem Gerät der Firma Paar KG durchgeführt. Hierbei handelt es sich um das Dichtemessgerät des Typs DMA 60 in Kombination mit der externen Messzelle DMA 602. Die Probenlösung wird bei dieser Messmethode in ein U-Rohr eingebracht, welches dann in Schwingung versetzt wird. Die Messgröße ist die Schwingungsrate. Das Gerät wird vorher durch eine Kalibriermessung mit Luft und destilliertem Wasser geeicht. Die Reinigung des Gerätes erfolgt durch Spülen mit destilliertem Aceton und nachfolgendem Ausblasen mit Druckluft. Nach jeder Messung wird die Schwingungsrate für die Luftmessung überprüft. Bei der Messung wird jeweils die Differenz zwischen der Dichte der vermessenen Lösung und der des reinen Lösungsmittels ermittelt. Man benötigt ein Probenvolumen von ca. 2 ml.

Zur Refraktionsmessung wird ein Gerät des Typs ABBEMAT der Firma Dr. Kernchen GmbH verwendet. Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589$ nm durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine LED, deren Spektrum durch einen Interferenzfilter auf diese Wellenlänge eingestellt wird. Das Messprisma besteht aus einem synthetischen Saphir, dessen Hell-Dunkel-Grenze durch 1024 Photodioden bestimmt wird. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt durch die Messung von Luft und destilliertem Wasser. Die Temperierung wird über denselben externen Thermostat realisiert, der auch bei der Dichtemessung verwendet wird, so dass die gleiche Messtemperatur bei paralleler Versuchsdurchführung gewährleistet ist. Das Gerät arbeitet mit einer maximalen Auflösung von $2 \cdot 10^{-5}$ Skalenteilen. Es wird ein Probenvolumen von ca. 1 ml benötigt.

3.3 Optische Absorptionsmessungen

Die optischen Absorptionsmessungen im UV/Vis-Bereich werden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Typ Lambda 900) durchgeführt. Zur Extinktionsmessung benutzt man zylindrische Quarzküvetten mit 3 cm Schichtdicke. Die erhaltenen Spektren dienen der Bestimmung der benötigten Ableitungen für die EOAM. Die Schichtdicke ist so gewählt, dass sie mit der optischen Weglänge der beim EOAM-Experiment verwendeten Messzelle übereinstimmt. So kann die Extinktion auf einen für diese Messung geeigneten Wert ($E = 1.0 - 1.5$) eingestellt werden. Für die Messungen vor und nach dem EFISHG-Experiment müssen auf Grund der hohen Konzentration (bis $1 \cdot 10^2 \text{ mol m}^{-3}$) Küvetten mit Schichtdicken von 0.01 bzw. 0.001 cm Schichtdicke verwendet werden. Die Schrittweite beträgt 0.2 nm, die Spaltbreite 1 nm.

Zur Herstellung der benötigten Lösungen ist eine sehr genaue Waage notwendig, da es sich hierbei um Einwaagen im Bereich von unter 100 μg handelt. Hierfür wurde eine Mikrowaage der Firma Sartorius vom Typ SC 2 verwendet. Die Genauigkeit der Einwaagen beträgt $\pm 0.2 \mu\text{g}$. Die Lösungsmittelmenge wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt mit einer Präzisionswaage der Firma Sartorius Typ BP210D. Die Fehlertoleranz liegt hierbei bei 10 %.

3.4 Elektrooptische Absorptionsmessungen

Da der Aufbau der EOAM-Anlage schon ausführlich in früheren Arbeiten von Baumann^[73, 99] und Glania^[23] beschrieben wurde, soll nur ein kurzer Überblick über die einzelnen bei der Messung verwendeten Komponenten gegeben werden. Im Wesentlichen entspricht der Aufbau der EOAM-Apparatur einem Spektrometer, bei dem es möglich ist, eine definierte Hochspannung an die Messzelle anzulegen. Die Messzelle selbst entspricht einem Kondensator mit eingebauten Zellfenstern. Den Aufbau im Einzelnen zeigt Abb. 3.5.

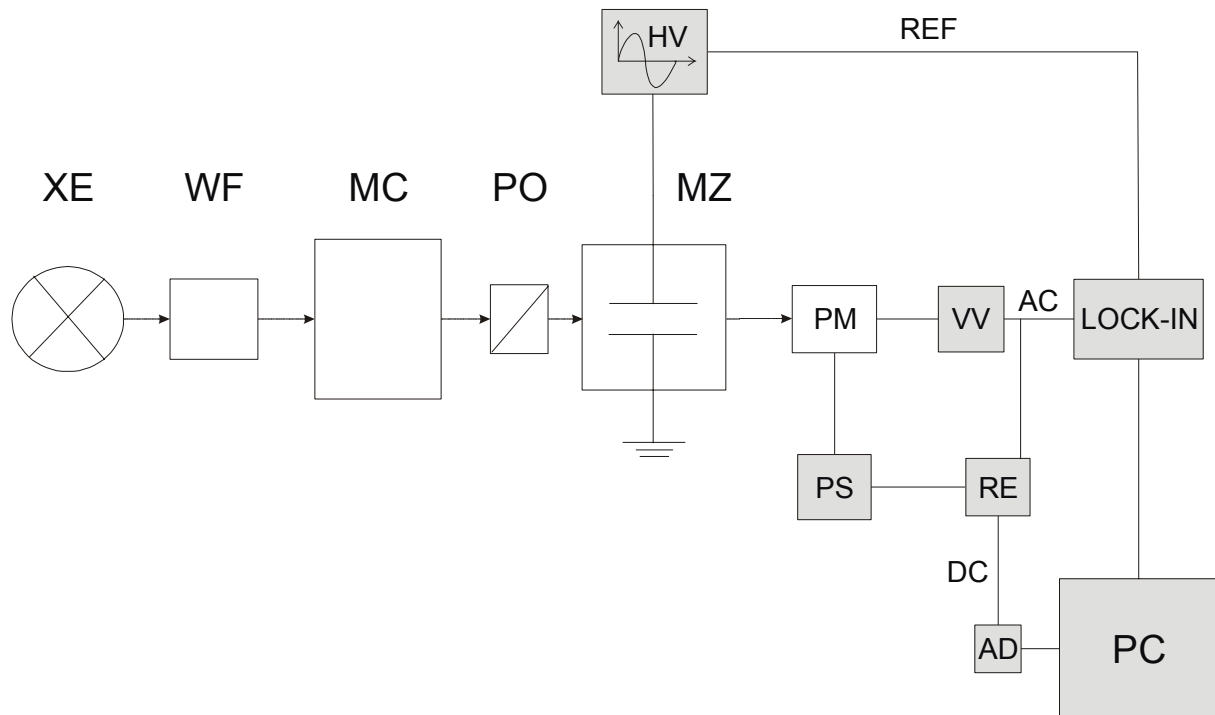


Abb. 3.5 : Aufbau der Apparatur zur Durchführung elektrooptischer Absorptionsmessungen:

XE: Xenonhochdrucklampe, **WF**: Wärmefilter, **MC**: Monochromator, **PO**: Polarisator, **MZ**: Messzelle, **HV**: Hochspannungsversorgung, **PM**: Photomultiplier, **VV**: Vorverstärker, **LOCK-IN**: Lock-in-Verstärker, **PS**: Photomultiplierspannungsversorgung, **RE**: Regeleinheit für **PS**, **AD**: Analog-Digital-Wandler, **PC**: Personal-Computer mit IEEE-488 Schnittstellenkarte.

Das für die Messung benötigte Licht wird durch eine Xenonhochdrucklampe **XE** (Oriol Instruments, Modell 60000) erzeugt. Der Wärmefilter **WF** dient zum Schutz des Prismenmonochromators **MC** (Zeiss MM 12). Mit dem Monochromator wird während der Messung die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes verändert. Die Messung erfolgt standardmäßig in Abständen von 5 bzw. 10 nm. Der Polarisator **PO** liefert linear polarisiertes Licht und dient zum Wechseln der Polarisationssebene zwischen 0° und 90° . Die Messzelle besteht im Wesentlichen aus einem Plattenkondensator mit einem Elektrodenabstand von etwa 3 mm. Bei den Elektroden handelt es sich um polierte vernickelte Messingelektroden. Die durchstrahlte Schichtdicke der Zelle beträgt 30 mm. Die Zelle wird mittels eines Thermostaten (Lauda, Ecoline 200) auf 298 K temperiert. Die Hochspannungsquelle **HV** enthält als Hauptbestandteile ein Hochspannungsnetzgerät (Heinzinger, HN 60000) und einen Funktionsgenerator (Volt-

raft, FG 1617). Der Funktionsgenerator liefert das Referenzsignal (**REF**) für den Lock-in-Verstärker (EG&G, S 208). Die Gleichhochspannung wird bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel auf $U_G = 11000$ V, die Wechselhochspannung auf $U_W = 9277$ V eingestellt. Die Detektion des optischen Signals erfolgt mit dem Photomultiplier **PM** (Hamamatsu R 928). Dieser wird durch eine Spannungsquelle **PS** (FUG, MCN 14-1250) gespeist, welche durch die Regeleinheit **RE** auf die für die Messung optimale Spannung eingestellt wird. Der Photomultiplier wandelt den Photonenstrom des einfallenden Lichtes in ein Spannungssignal um. Dieses Signal wird durch den Vorverstärker **VV** verstärkt, außerdem trennt der **VV** mittels eines Tiefpassfilters das Signal in ein moduliertes und ein unmoduliertes Spannungssignal auf. Das Gleichspannungssignal dient zur Steuerung der Regeleinheit. Diese liefert ein dem Eingangssignal proportionales Ausgangssignal P_0 , welches über einen Analog-Digital-Wandler **AD** dem **PC** (IBM, 55 SX) zugeführt wird. Das Wechselspannungssignal dient als Eingangssignal für den Lock-in-Verstärker. Dieser ermöglicht es, durch Vorgabe einer bestimmten Referenzfrequenz ein Signal aus einem um ein Vielfaches stärkeren Hintergrundrauschen herauszufiltern und dieses dann zu verstärken. Das Ausgangssignal des Lock-in-Verstärkers wird dann durch eine IEEE-488 Karte dem PC zugeführt. Hier wird der Quotient aus dem Gleichspannungssignal P_0 und dem modulierten Signal P_ω ermittelt, grafisch ausgegeben und gespeichert.

Um die EOAM-Anlage zu verwenden, muss vor der eigentlichen Messung eine Kalibriermessung mit einer Substanz (*p*-Amino-*p'*-nitro-biphenyl) durchgeführt werden, für die die L Werte bei verschiedenen Wellenlängen bekannt sind.^[100] Aus diesen Messungen kann dann die Apparatekonstante C gemäß folgender Gleichung ermittelt werden:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = C \frac{P_\omega}{P_0 E U_G U_W} \quad (3.4.1)$$

wobei E in diesem Fall die Extinktion der Lösung ist. Die Konstante C wird dann als feste Größe in das Messprogramm eingetragen. Sie enthält implizit wichtige apparative Größen wie den Elektrodenabstand und muss deshalb regelmäßig überprüft werden.

3.5 Feldinduzierte Frequenzverdopplung

Die in dieser Arbeit verwendete EFISHG/HRS-Anlage wurde von Prof. Wortmann in seiner Habilitationsschrift, bzw. von C. Glania und R. Matschiner in ihren Promotionsarbeiten ausführlich diskutiert.^[46, 53, 70] Es soll deshalb hier nur ein kurzer Überblick über den Aufbau gegeben werden, der auf dem Protokoll zur nichtphasenangepassten Frequenzverdopplung in organischen Lösungen von Levine und Bethea beruht.^[11, 13]

Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 3.6 skizziert. Zur EFISHG wird ein Laser mit hoher Leistung bei optimalem Strahlprofil benötigt. In dieser Arbeit wird ein mittels einer Pockelszelle gütegeschalteter **Nd:YAG**-Laser der Firma Lumonics vom Typ HY 200 benutzt. Der Laser arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm und einer Frequenz von 20 Hz. Durch ein eingebautes Etalon wird eine Modenfixierung des Lasers erreicht. Das Strahlprofil entspricht TEM_{00} , die Pulslänge beträgt 10 ns und die Pulsenergie 60 mJ. Die Pulse sind horizontal zur Tischplatte polarisiert, sie werden nach Passieren des ersten Spiegels **S** durch eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte in die Vertikale gedreht, so dass das Licht im Bezug zum elektrischen Feld parallel polarisiert ist. Die Position der ersten $\lambda/2$ -Platte wurde mit einem Folienpolarisator überprüft und dann fixiert. Der Strahlteiler **ST** verteilt ca. 30% der Energie auf den Referenzstrahlengang. Der Filter **F** filtert Anteile von sichtbarem Licht aus dem Strahlengang die durch Artefakte der Blitzlampenstrahlung entstehen können. Die schwach fokussierende Linse **L1** fokussiert den Strahl auf den Referenzquarzkristall **REF**. Der harmonische Strahlteiler **HST** trennt die erste Harmonische (groß unterbrochene rote Linie) von der frequenzverdoppelten Welle ab. Die Fundamentalwelle wird dann mittels einer Glasplatte **GP** auf den Energiemesskopf **EM1** (Laser Precision RM 6600 mit pyroelektrischen Messköpfen RjP-735) umgeleitet (s_R^ω). Der Abschwächer **A** dient zum Schutz des Messkopfs und muss nicht genauer spezifiziert werden, da die absolute Energie keine Messgröße ist. Die frequenzverdoppelte Welle wird durch zwei Abschwächer auf ein detektierbares Maß reduziert. Auch diese Abschwächer müssen nicht genau spezifiziert werden, da die gemessene Irradianz ($s_R^{2\omega}$) nur relativ in das Messsignal eingeht. Die zweite Harmonische wird dann mittels eines Photo-

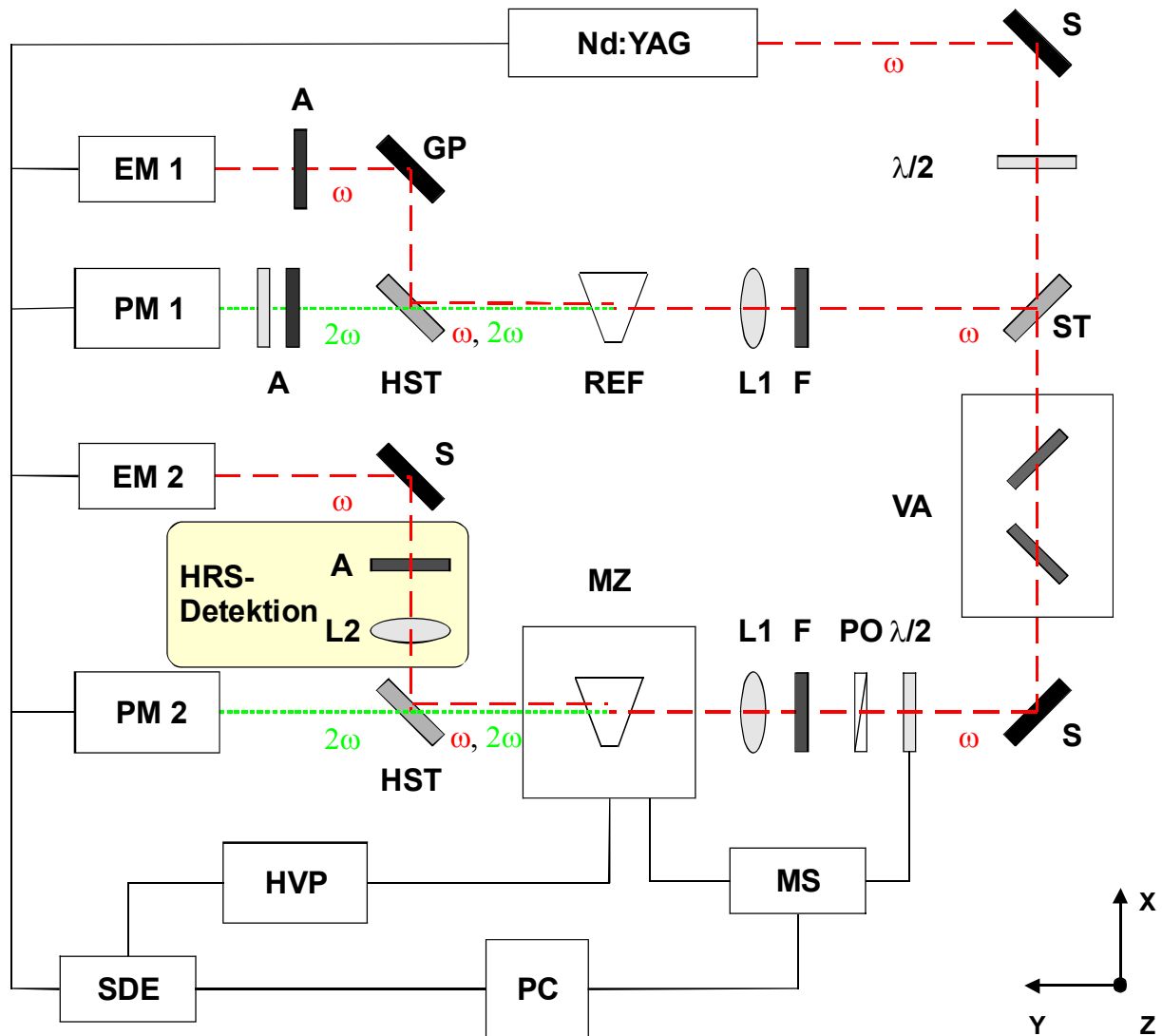


Abb. 3.6 : Aufbau der EFISHG-Anlage.

Nd:YAG: Laser, **S**: Spiegel, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, **ST**: Strahlteiler, **F**: Filter zur Blockierung sichtbaren Lichts, **VA**: variabler Abschwächer, **PO**: Glan-Laser-Polarisator, **L1**: Linse, **REF**: Referenzkristall, **MZ**: Messzelle, **HST**: harmonischer Strahlteiler, **L2**: Linse kleinerer Brennweite, **A**: Abschwächer, **GP**: Glasplatte, **PM**: Photomultiplier, **EM**: Energiemesskopf, **SDE**: Synchronisations- und Detektionseinheit, **HVP**: Hochspannungspulser, **PC**: Personal Computer mit IEEE 488-Schnittstellenkarte, **MS**: Motorsteuerung.

Bei den Optiken handelt es sich um spezielle vergütete Hochleistungsoptiken der Firma Newport für die Verwendung bei der Arbeit mit YAG-Lasern.

multipliers **PM1** (THORN-EMI, 9893B), der mit einem Interferenzfilter und einem IR-Block-Filter ausgestattet ist, detektiert. Im Probenstrahlengang wird die Fundamentalwelle durch den variablen Abschwächer **VA** auf ungefähr 12 % der eingestrahlten Energie reduziert. Der Abschwächer besteht aus einer beschichteten Glasplatte, die Teile des Lichts blockt und einer zweiten Glasplatte, die den leichten, durch die erste Platte erzeugten, Strahlversatz korrigiert. Nach Reflektion am Spiegel **S** passiert die Welle eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einen Glan-Laser-Polarisator **PO**. Diese Anordnung kann zur Regulierung der Energie der Fundamentalwelle benutzt werden. Der Filter **F** soll auch hier Anteile von sichtbarem Licht eliminieren. Die Linse **L1** fokussiert den Strahl in die Messzelle **MZ**. Die Messzelle besteht aus zwei MACOR-Platten, die eine Glasplatte mit einer keilförmigen Aussparung, die das Probenvolumen bildet, einschließen. Der Keilwinkel beträgt 0.971° , die Keillänge 63 mm, die zentrale Breite 2.5 mm. Die Dicke der Glasplatte beträgt 2 bis 2.5 mm. Ober- und unterhalb der Aussparung befinden sich zwei Elektroden, die ein möglichst homogenes Feld gewährleisten. Der Abstand der Elektroden kann durch Vermessen des Außenabstands der Elektrodenenden ermittelt werden. Der Abstand liegt normalerweise im Bereich von 2.7 bis 3.2 mm, je nach Quelleigenschaften der verwendeten Dichtungsringe und der Art des verwendeten Lösungsmittels. Die Messzelle ist auf einem motorisch angetriebenen Verschiebetisch montiert, der die verschiedenen Messpositionen präzise anfahren kann. Die Kontrolle des Antriebs wird durch eine Motorsteuerung (OWIS, DC-Motorcontoller 200) realisiert. An die Elektroden wird mittels eines Hochspannungspulsers **HVP** (Cober, 605 P) eine Spannung von 7 bis 10 kV, bei einer Frequenz von 20 Hz und einer Pulsdauer von 15 μs , angelegt. Der weitere Verlauf des Strahlgangs ist, mit Ausnahme einer weiteren Linse **L2**, analog zum Referenzstrahlengang. Diese dient zur Fokussierung des Strahls in die Hyper-Rayleigh-Streuung Messzelle. Die Reflektion des Strahls wird hier durch einen Spiegel realisiert (s_p''). Das frequenzverdoppelte Signal $s_p^{2\omega}$ wird durch den Photomultiplier **PM2** detektiert (Ausstattung analog **PM1**). Hier ist es nicht notwendig, während der Probenmessung einen Abschwächer in den Strahlengang einzubringen. Dieser wird nur bei der Messung mit der Referenzmesszelle, die an Stelle eines Probenvolumens ein Quarzkeil gleicher Größe in einer isorefraktiven Flüssigkeit (Methylcyclohexan) enthält, benötigt. Die Transmission dieses Abschwächers muss bekannt sein und wurde mittels des UV/Vis-Spektrometers bestimmt ($T = 7.1624 \cdot 10^{-5}$).

Einen wichtigen Teil der Anlage bildet die Synchronisations- und Detektionseinheit. Sie besteht im wesentlichen aus einem Delaygenerator (SI-Spectroscopy Instruments, DG535) und einem Boxcar-System (SRS, SR 245, SR 250), das mit mehreren Integrator-Einheiten

und einem Computerinterface ausgestattet ist. Der Delay-Generator übernimmt die Ansteuerung des Lasers, des Energiemessers und des Hochspannungspulsers. Die Schaltfrequenz dieser Geräte wird einheitlich auf 20 Hz gesetzt. Das Delay für den Hochspannungspulser ist so eingestellt, dass der Laserpuls im Plateaubereich des Hochspannungspulses die Messzelle erreicht. Die Boxcar-Integratoren werden durch den Pockelszellentrigger des Lasers geschaltet. Die Integration erfolgt in einem Fenster von 50 ns Breite. Um die Detektion zu optimieren, ist es möglich, dem Boxcar intern eine bestimmte zeitliche Verzögerung vorzugeben. Hierbei kann man das Delay für Proben- und Referenzstrahlengang getrennt optimieren, was auf Grund der unterschiedlichen Kabellängen notwendig wird. Es wird standardmäßig über 300 Pulse gemittelt, es ist aber möglich, bis zu 1000 Pulse auszuwerten.

Die einzelnen Messungen werden mit Hilfe des angeschlossenen PCs durchgeführt. Hierbei werden alle Geräte durch eine IEEE-488 Karte angesteuert. Der Ablauf der Messung ist ein Wechsel zwischen einer Messung mit der Referenzzelle und der Probenzelle. Dabei wird als relative Messgröße das Signal S detektiert:

$$S_P^{2\omega}(Y) = \left(\frac{S_P^{2\omega}(Y)}{S_R^{2\omega}} \right) \left(\frac{S_R^\omega}{S_P^\omega} \right)^2, \quad P = L, Q, \quad (3.5.1)$$

$L = \text{Lösung}, Q = \text{Quarz}.$

Die Größe Y ist die optische Weglänge, welche aus der von der Motorsteuerung **MS** gelieferten Verschiebung des Verstelltischs und aus den Abmessungen des Probenvolumens mittels einfacher trigonometrischer Überlegungen berechnet werden kann. Man verwendet die relative Größe $S_P^{2\omega}$, da durch Quotientenbildung vorhandene Fluktuationen in der Laserenergie herausgemittelt werden. Dies führt zu einer wesentlichen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.^[72] Nach Gl. (2.10.22) folgt für die periodische Weglängenabhängigkeit dieser Größe:

$$S_P^{2\omega}(Y) = C \left(A_P \sin^2 \left(\frac{\pi Y}{2l_{cP}} \right) + B_P \right). \quad (3.5.2)$$

Es werden Probenlösungen mit fünf verschiedenen Konzentrationen vermessen. Eine typische EFISHG-Messung zeigt Abb. 3.7.

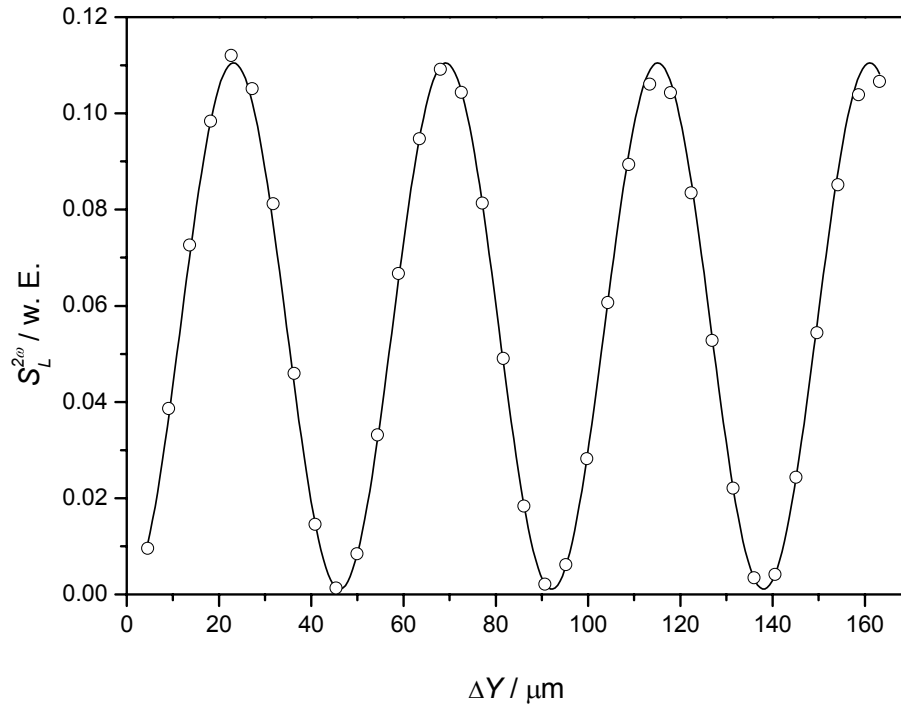


Abb. 3.7: EFISHG Messdaten und Regression einer Messung einer 2.4%-igen pNA-Lösung in Dioxan.

Die Auswertung des Messsignals erfolgt zunächst durch multilineare Regression. Diese liefert dann die Amplitude A_p , die Kohärenzlänge l_c und das Offset B_p . Das Offset entsteht zum einen durch die nicht punktförmige Gestalt des Strahls und zum anderen durch die leicht gewinkelte Oberfläche am Auftreffpunkt. Dies führt dazu, dass man nicht die maximal mögliche Amplitude A_p^0 erhält, sondern die Amplitude A_p . Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wurde von Wortmann wie folgt angegeben.^[46]

$$A_p^0 = A_p + 2B_p = \left(\frac{A_p}{F_p} \right) = \frac{A_p}{1 - G/l_{cP}^2}. \quad (3.5.3)$$

G ist eine vom Winkel des Zellkeils abhängige Größe, die durch Messungen von verschiedenen Lösungsmitteln zu $G = 12.5 \pm 0.8 \mu\text{m}^2$ bestimmt wurde.^[72]

Für die korrigierten Amplituden ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$A_L^0 = F_L A_L C = \left(\frac{\chi_L^{(2)} l_{cL}}{(n_L)^2} - \frac{\chi_G^{(2)} l_{cG}}{(n_G)^2} \right)^2, \quad (3.5.4)$$

$$A_Q^0 = F_Q A_Q C = \left(\frac{\chi_Q^{(2)} l_{cQ}}{(n_Q)^2} \right)^2. \quad (3.5.5)$$

Die Daten für den Referenzquarz sind aus der Literatur bekannt, wobei verschiedene Werte für die Größe $\chi^{(2)} = 2d_{11}$ angegeben werden: Levine^[101, 102] $d_{11} = 0.33$ pm/V (aus theoretischen Rechnungen innerhalb der Bändertheorie), Miller und Savage^[103] $d_{11} = 0.34$ pm/V (experimentell), Roberts^[104] und Bosshard^[105] $d_{11} = 0.30$ pm/V (experimentell) und Kurtz^[106] $d_{11} = 0.5$ pm/V. Da in früheren Arbeiten dieses Arbeitskreises der Wert von Kurtz verwendet wurde,^[46, 53, 70, 72] wird aus Konsistenzgründen auch in dieser Arbeit der angegebene Wert benutzt.

Die Kohärenzlänge von Quarz ist $l_c = 20.65$ μm , die Brechzahl $n_Q = 1.541$.^[106] Mit diesen Größen ist es möglich, aus der Referenzmessung die Apparatekonstante C zu bestimmen. Löst man Gl. (3.5.4) nach $\chi_L^{(2)}$ auf und verwendet Gl. (2.10.2), so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\chi_L^{(3)}}{(n_L)^2} &= \left(\frac{\chi_G^{(3)} l_{cG}}{(n_G)^2} \pm \frac{(A_L^0 C)^{\frac{1}{2}}}{3E^0} \right) \frac{1}{l_{cL}} \\ &= \left(\frac{\chi_G^{(3)} l_{cG}}{(n_G)^2} \pm \left(\frac{A_L^0}{A_Q^0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\chi_Q^{(2)} l_{cQ}}{(n_Q)^2} \frac{d}{3U} \right) \frac{1}{l_{cL}}, \end{aligned} \quad (3.5.6)$$

wobei für die Konstante C der Ausdruck, den man durch Umstellen von Gl. (3.5.5) erhält eingesetzt wurde. d bezeichnet den Elektrodenabstand, U die angelegte Hochspannung (Umformung $E^0 = U/d$) und E^0 das statische elektrische Feld.

Um die Auswertung nach Gl. (3.5.6) durchzuführen, müssen die Spezifikationen des verwendeten Zellglases bekannt sein. Diese wurden von Krämer^[72] durch Messen verschiedener reiner Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlormethan und Toluol) erhalten. Sie sind in Tab. 3.2 festgehalten:

Tab. 3.2 : NLO-Daten zu den zur Verfügung stehenden Zellgläsern.

Zellmaterial	$\chi_G^{(2)} l_{cG} (n_G)^{-\frac{3}{2}} / 10^{-26} \text{ m}^3 \text{ V}^{-2}$
Opt. Spezialglas (K5)	0.52 ± 0.04
Quarzglas	0.40 ± 0.03

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Zellgläser aus Quarz verwendet, die von der Firma Hellma angefertigt wurden.

3.5.1 Absorptionskorrektur bei der EFISHG

Da einige der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Substanzen eine nicht zu vernachlässigende Absorption bei 532 nm zeigen, ist es notwendig für diese Substanzen eine Absorptionskorrektur durchzuführen. Für solche Systeme kann man nicht mehr davon ausgehen, dass die in Kap. 2.10 gemachten Vereinfachungen bezüglich der Transparenz der Lösungen weiterhin gültig sind. Vielmehr muss Gl. (3.5.2) ein weiterer Faktor hinzugefügt werden, der die Absorption der Fundamental- und der zweiten Harmonischen Welle berücksichtigt. Gl. (3.5.2) wird dann erweitert zu:

$$S_L^{2\omega}(Y) = C \left(A_L e^{-\alpha_{\Sigma L} Y} \left(\sinh^2 \left(\frac{1}{2} \Delta \alpha_L Y \right) + \sin^2 \left(\frac{1}{2} \Delta k_L Y \right) \right) + B_L \right), \quad (3.5.7)$$

wobei $\alpha_{\Sigma L}$ die Summe und $\Delta \alpha_L$ die Differenz der natürlichen Absorptionskoeffizienten für Fundamental- und frequenzverdoppelte Welle sind. Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungen zeigen keine Absorption bei der Wellenlänge der Fundamentalwelle (1064 nm), so dass sich nach den Gln. (2.10.13) und (2.10.14) folgender Zusammenhang ergibt:

$\alpha_{\Sigma L} = \Delta \alpha_L = \frac{\alpha_L^{2\omega}}{2}$. Nach Einsetzen und trigonometrischer Umformung erhält man schließlich:

$$S_L^{2\omega}(Y) = C \left(\frac{A_L}{2} e^{-\frac{\alpha_L^{2\omega} Y}{2}} \left(\cosh \left(\frac{\alpha_L^{2\omega} Y}{2} \right) - \cos(\Delta k_L Y) \right) + B_L \right). \quad (3.5.8)$$

Gl. (3.5.8) zeigt zum einen eine Dämpfung der Amplitude A_L , was zu einer Einschnürung der Höhe der „Maker-Fringes“ führt, zum anderen wird durch den cosh-Term eine Erhöhung des Signaloffsets wiedergegeben. Dies entspricht den tatsächlich gemessenen Signalen für solche Substanzen. In Abb. 3.8 ist dies für Substanz 4 wiedergegeben.

Man erkennt deutlich einen sehr stark von null verschiedenen Offset und die Abnahme der Amplitudenhöhe. Alle absorbierenden Substanzen wurden mittels Gl. (3.5.8) ausgewertet, so dass konsistente Werte erhalten werden konnten.

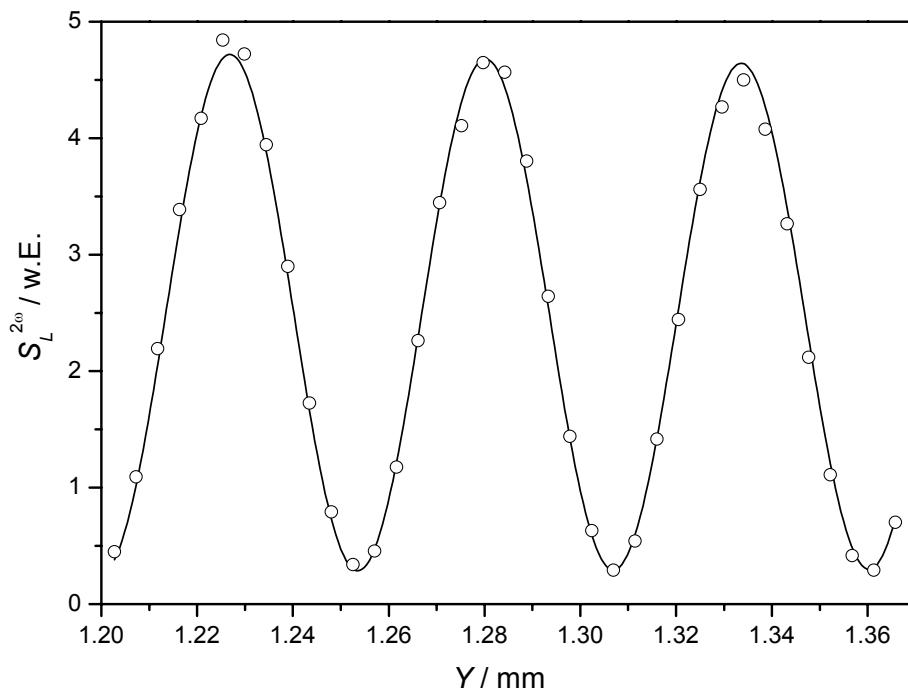


Abb. 3.8 : Weglängenabhängigkeit des Messsignals für Substanz 4 in Dioxan. Die Anpassung der Messdaten erfolgt mit Gl. (3.5.8).

3.6 Hyper Rayleigh-Streuung

Die Detektionseinheit für die Hyper Rayleigh-Streuung ist wie in Abb. 2.6 gezeigt in den Strahlengang der EFISHG-Apparatur integriert. Der genaue Aufbau dieses Apparaturteils ist in den Arbeiten von Glania und Matschiner ausführlich beschrieben.^[53, 70] Er beruht auf der ursprünglich von Clays und Persooms vorgestellten Messanordnung.^[107] Da die HRS in dieser Arbeit wieder aufgebaut, justiert und erfolgreich in Betrieb genommen wurde soll hier trotzdem eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus gegeben werden. Zum besseren Verständnis ist eine Vergrößerung des in Abb. 2.6 mit „HRS-Detektion“ gekennzeichneten Bereichs in Abb. 3.9 dargestellt.

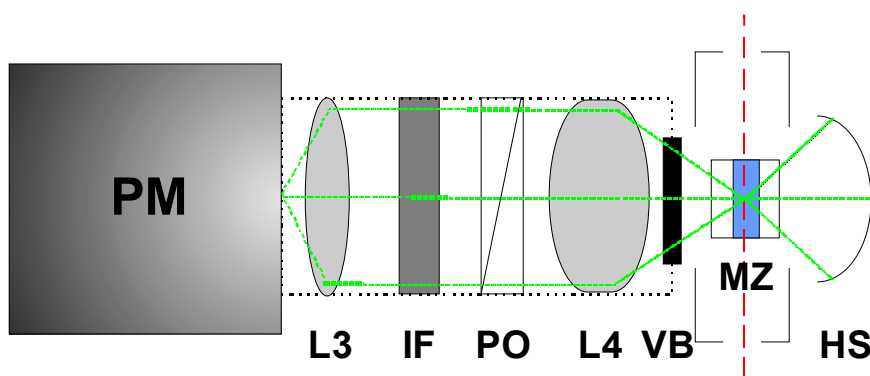


Abb. 3.9 : HRS-Detektionseinheit. Vergrößerte Darstellung aus Abb. 2.6.

PM: Photomultiplier; **L3**: Bikonvex Linse; **L4**: asphärische Linse; **IF**: Interferenzfilter; **PO**: Folienpolarisator; **VB**: Variable Blende; **MZ**: Messzelle; **HS**: Sphärischer Hohlspiegel.

Als Messzelle **MZ** für das HRS Experiment dient eine herkömmliche rechteckige Fluoreszenzküvette aus optischem Spezialglas der Firma Hellma, mit opt. Weglängen von 10 mm für die Anregung und ca. 2 mm für die dazu senkrechte Emission. Sie bietet den Vorteil, dass die gestreute Strahlung senkrecht zur Einstrahlrichtung einen möglichst kurzen Weg aus der Kü-

vette zurücklegen muss. So können Reabsorptionen durch die Probenlösung minimiert werden. Die inkohärent in der Messzelle gestreute Strahlung der Fundamentalwelle wird möglichst effizient durch einen Hohlspiegel eingefangen und unter einem festen Detektionswinkel betrachtet. Zur Bestimmung eines korrekten Depolarisationsverhältnisses ist es notwendig, mit variablem Blendendurchmesser zu arbeiten. Die variable Blende **VB** ermöglicht dies für Blendendurchmesser von 7, 10, 13, 17, 20, 22, 30 und 40 mm. Die große asphärische Linse **L4** mit einer Brennweite von 43 mm dient zur weitgehenden Parallelisierung der gestreuten frequenzverdoppelten Strahlung. Der Polarisator **PO** ermöglicht eine Detektion sowohl parallel als auch senkrecht zur Streuebene. Somit können die in den Gln. 2.11.18 und 2.11.19 beschriebenen Linearkombinationen der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung ausgewertet werden. Der Interferenzfilter **IF** dient zum einen zur Unterdrückung von störender Streustrahlung mit Frequenzen, die nicht im Bereich der zweiten Harmonischen liegen, zum anderen ist durch die Variation der Bandbreite der Interferenzfilter eine Separation von HRS und Multiphotonen-Fluoreszenz möglich. Die spektrale Charakteristik des Fluoreszenzsignals ist auf Grund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes wesentlich breiter als das HRS-Signal. Es stehen Interferenzfilter mit 1, 3 und 10 nm Bandbreite zur Verfügung. Liegt keine Verunreinigung des Signals durch Fluoreszenz vor, wird standardmäßig mit dem 3 nm Interferenzfilter gemessen, da dieser die besten Transmissionswerte für die Wellenlänge der zweiten Harmonischen besitzt. Die Filtercharakteristika sind der Arbeit von Matschiner zu entnehmen.^[53] Die verschiedenen Transmissionswerte der Filter werden für die unterschiedlichen Messungen berücksichtigt.

Die Linse **L3** mit einer Brennweite von 89 mm fokussiert schließlich das Streulicht auf die Kathode des Photomultipliers **PM** der Firma Burle vom Typ C31034-02. Es handelt sich dabei um einen sehr empfindlichen Photomultiplier, der es ermöglicht, einzelne Photonen zu detektieren (single-photon-counting). Um die Anzahl an thermischen Elektronen möglichst klein zu halten, wird die Photomultiplerröhre in einer Kühlkammer der Firma Scientific Research thermoelektrisch auf -30 °C gekühlt. Die hohe Empfindlichkeit des Detektors ist notwendig, da es sich beim HRS-Prozess um einen sehr ineffektiven Prozess zur SHG handelt. Im Mittel wird nur jedes 10^{12} te Photon der Fundamentalwelle in den Frequenzverdopplungsprozess einbezogen.

Mittels der in Abb. 3.6 gezeigten Kombination aus motorisierter $\lambda/2$ Platte und Glan-Laser-Polarisator ist es möglich, die Energie im Probenstrahlengang in kleinen Schritten zu

variieren. Das Verhältnis zwischen Energie im Proben- und Referenzstrahlengang $\frac{S_P^\omega}{S_R^\omega}$ wird dabei von 6.0 bis $5 \cdot 10^{-2}$ variiert. Für instabilere Proben ist es auch möglich, alle Einstellungen zwischen 0 und 100% der Fundamentalenergie als Startwert zu wählen. Eine weitere Regulierung ist durch den variablen Abschwächer VA gewährleistet. Diese Option spielt vor allem in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln eine Rolle, da bei hohen Laserenergien während der Messungen eine Schwarzfärbung an den Küvettenfenstern beobachtet wurde. Diese Schwärzung führt bei weiterer Lasereinwirkung zur Zerstörung der Probe und in seltenen Fällen zur Zerstörung der Küvette. Der Grund für diese Verfärbung konnte bislang nicht geklärt werden, vor allem die Messungen an den CT-Komplexen **18** und **19** wurden dadurch jedoch erheblich erschwert.

Primäres Messsignal bei der HRS ist das Verhältnis aus den Signalen des Proben- und Referenzstrahlenganges:

$$S_P^{2\omega}(s^\omega) = \left\langle \frac{S_P^{2\omega} S_R^\omega}{S_R^{2\omega} S_P^\omega} \right\rangle, \quad (3.6.1)$$

mit den Signalen der ersten bzw. zweiten Harmonischen s^ω bzw. $s^{2\omega}$. Das Messsignal wird für jede Energieeinstellung durch Mittelung über 300 Laserpulse bestimmt. Es ist möglich über bis zu 1000 Pulse zu mitteln. Zur Auswertung wird dann der in Gl. (3.6.1) gegebene Quotient gegen das Verhältnis der Fundamentalenergien aufgetragen. Liegt keine Verunreinigung des Signals durch Fluoreszenz oder andere Störsignale vor, dann ergibt sich ein rein quadratischer Zusammenhang, wie in Abb. 3.10 für **1** dargestellt gemäß:

$$S_P^{2\omega} = C_q (S^\omega)^2, \quad \text{mit } S^\omega = \frac{S_P^\omega}{S_R^\omega}. \quad (3.6.2)$$

Aus der quadratischen Regression erhält man den Fitparameter C_q . Trägt man diesen gegen die Konzentration der Probe auf, ergibt sich im Falle nicht absorbierender Lösungen ein linearer Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden kann man dann durch Vergleich mit einer Kalibriergeraden von pNA im selben Lösungsmittel den Orientierungsmittelwert der Polarisierbarkeit 2. Ordnung direkt bestimmen. Durch Verwenden des gleichen Lösungsmittels werden bei Anwendung einfacher lokaler Feldmodelle (siehe Abschn. 2.6.2) Feldkorrekturen

überflüssig, da sich sämtliche Feldfaktoren bei der Quotientenbildung nach Gl. (2.11.9) weg kürzen. In Tab. 3.3 sind alle für die Auswertung wichtigen Daten der Kalibriersubstanz *p*NA zusammengefasst.

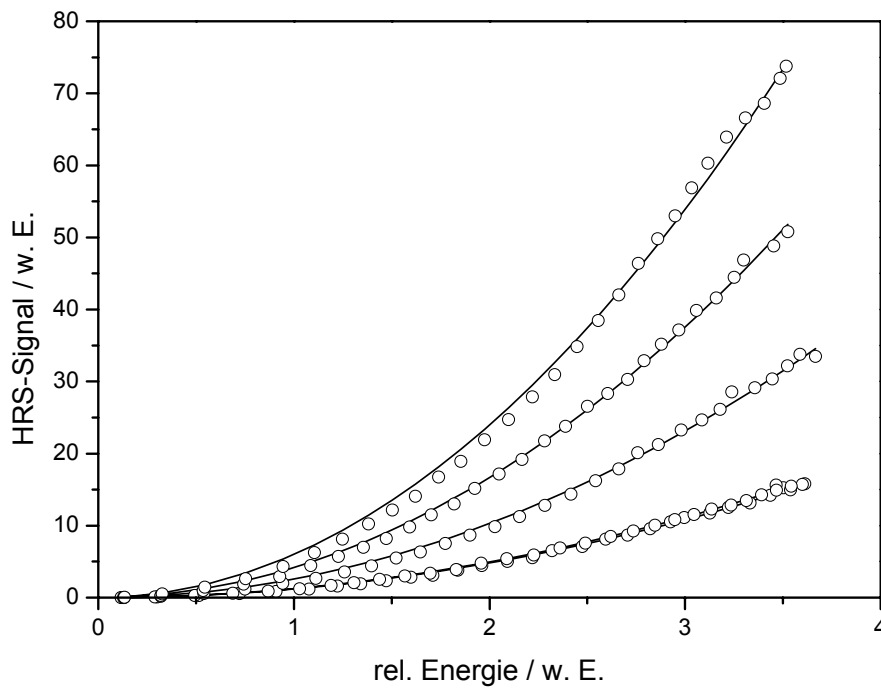


Abb. 3.10: $S^{2\omega}$ als Funktion der Fundamentalenergie für **1** in Dioxan.

$$c = 4.9, 8.7, 15.5, 25.7, 35.5 \text{ mol m}^{-3}.$$

Tab. 3.3: Molekulare Daten der Kalibriersubstanz *p*NA in 1,4-Dioxan.^[30]

λ_{max} / nm	354
ϵ_{max} / m ² mol ⁻¹	1585
β_{zz} / 10 ⁻⁵⁰ C m ³ V ⁻²	27 ± 3
$\langle \beta^2 \rangle_{\text{zz}}$ / 10 ⁻¹⁰⁰ C ² m ⁶ V ⁻⁴	107 ± 35

Die meisten Substanzen wurden in Dioxan untersucht. Lediglich die ionischen Substanzen **15** - **17** wurden in Acetonitril und die CT-Komplexe **18** und **19** in Tetrachlormethan gemessen. Die Substanzen **5** - **10** konnten auf Grund einer zu starken Fluoreszenzanteils nicht in der HRS gemessen werden. Ein Beispiel für ein typisches Fluoreszenzspektrum dieser Substanzreihen zeigt Abb. 3.11.

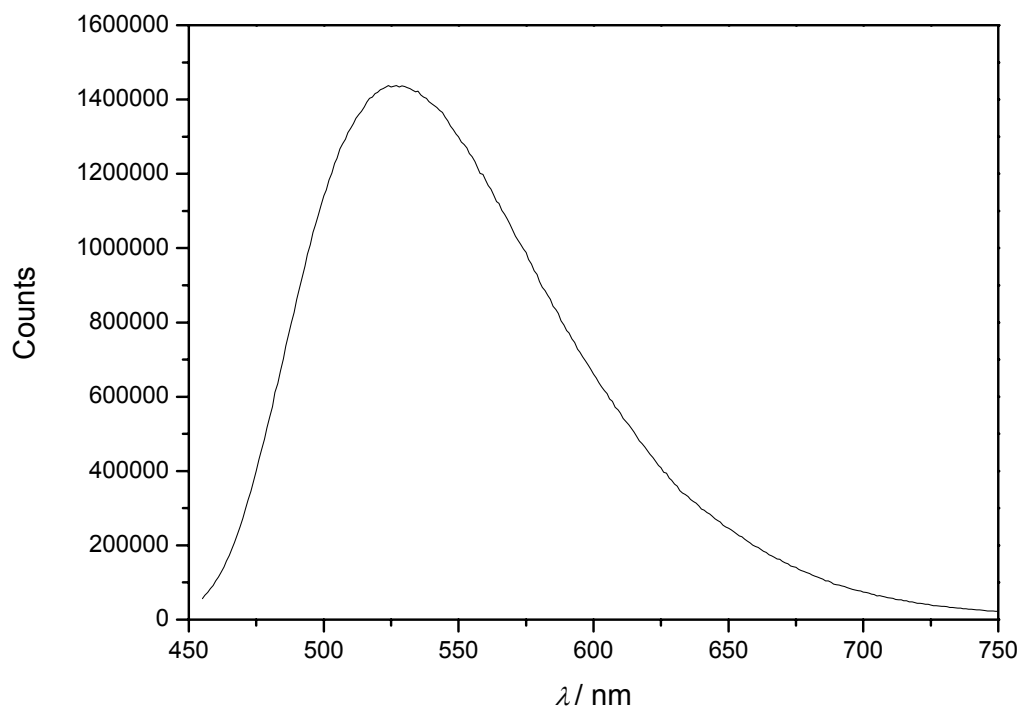


Abb. 3.11: Fluoreszenzspektrum von **6** in 1,4-Dioxan.

Da das Fluoreszenzmaximum dieser Substanz fast genau mit der Wellenlänge der zweiten harmonischen übereinstimmt, ist es nicht möglich wie in den früheren Arbeiten von Glania und Matschiner^[53, 70] beschrieben, den Fluoreszenzanteil durch Extrapolation auf verschwindende Bandbreite des Interferenzfilters vom HRS-Signal abzutrennen. Es ist nicht realisierbar, derart große Fluoreszenzanteile mit den in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Techniken zu unterdrücken. Clays und Persoons schlagen eine effektivere Art der Fluoreszenzunterdrückung bei der HRS vor.^[108] Diese beruht auf der Demodulation des Fluoreszenzsignals. Das Messen dieser Demodulation als Funktion der Modulationsfrequenz sowie die Phasenverschiebung des Fluoreszenzsignals gegenüber dem HRS-Signal erlaubt eine nahezu vollständige Elimination des Fluoreszenzanteils. Die Laserpulse müssen hierfür allerdings kürzer als die

Fluoreszenzlebensdauer sein, die für gewöhnlich im ns-Bereich liegt. Dies ist für unser verwendetes Lasersystem nicht der Fall.

Einen weiteren störenden Einfluss auf die HRS-Messung hat die Absorption der frequenzverdoppelten Welle. Dies ist im besonderen Maße für die Chromophore der Reihe **1 - 4**, bzw. **11 - 13** relevant. Im folgenden Abschnitt wird nun eine Methode zur Absorptionskorrektur bei der HRS beschrieben.

3.6.1 Absorptionskorrektur bei der HRS

Für den Fall, dass die vorliegende Probenlösung eine merkliche Absorption der frequenzverdoppelten Welle zeigt, wird es notwendig einen zusätzlichen Faktor in Gl. (2.11.2) einzufügen. Da es sich um einen Absorptionsprozess handelt, liegt es nahe einen Korrekturfaktor gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes einzuführen. Aus Gl. (2.11.2) folgt dann:

$$S_p^{2\omega} = C_q (S^\omega)^2 10^{-\varepsilon c_2 d}, \quad (3.6.3)$$

mit dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizient ε bei der Wellenlänge 532 nm, der Konzentration c und der Schichtdicke d . Da eine direkte Korrektur der gemessenen Daten unzureichend ist zieht man die zusätzliche Konzentrationsabhängigkeit in den quadratischen Fitkoeffizienten C_q und modifiziert somit Gl. (2.11.7) zu:

$$C_q = C_q^* + c_2 \left(\frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right) \cdot 10^{-\varepsilon c_2 d} \quad (3.6.4)$$

Abb. 3.12 zeigt eine auf diese Weise korrigierte Anpassung für **13** in Dioxan.

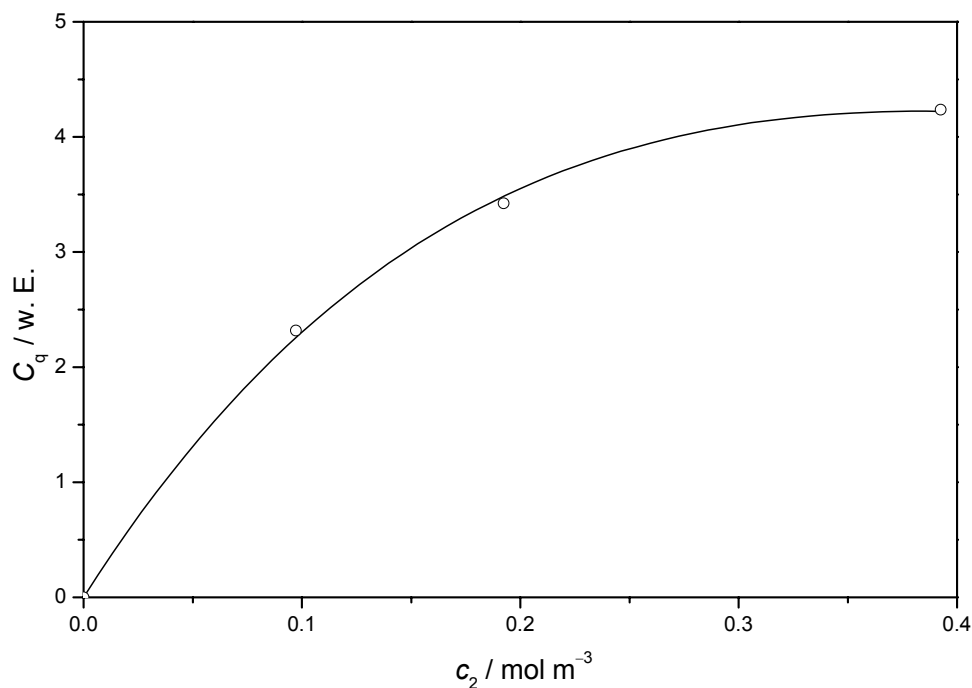


Abb. 3.12 : Messwerte und Regressionskurve gemäß Gl. (3.6.4) für 13 in 1,4-Dioxan. Auf Grund des recht großen Absorptionskoeffizienten mussten kleine Konzentrationen gemessen werden. Man erhält trotz dieser Einschränkung sehr gute Signal/Rausch-Verhältnisse und eine gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Für alle weiteren schwach absorbierenden Substanzen wurde auf die gleiche Art und Weise vorgegangen. Es ist wichtig bei Messungen mit absorbierenden Proben den sphärischen Hohlspiegel abzudecken. Die Strahlung, die von diesem Spiegel in die Probe zurück reflektiert wird, durchläuft das Probenvolumen ungefähr eineinhalb Mal, so dass man hier nicht mehr von einer streng definierten optischen Weglänge sprechen kann. Um diese Schwierigkeiten bei der Anpassung der Messdaten zu vermeiden, wurde ein Signalverlust durch das Abdecken des Spiegels in Kauf genommen. Die Signalstärke war durchweg groß genug um aussagekräftige Messungen durchführen zu können.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorgestellten Messmethoden dargestellt. Dabei werden die Moleküle nach steigender Komplexität vorgestellt. Wobei zuerst die eindimensionalen, dann die Chromophore mit dreizähliger Symmetrie und dann die ionischen Chromophore diskutiert werden. Die untersuchten Charge-Transfer-Komplexe erhalten hierbei eine Sonderstellung, da sie nicht im Hinblick auf die Optimierung der NLO-Eigenschaften untersucht wurden sondern wegen ihrer Fähigkeit, durch rein intermolekulare Wechselwirkung eine Nichtlinearität in Lösung zu erzeugen.

Sowohl die Chromophore mit dreizähliger Symmetrie, die ein verschwindend kleines Dipolmoment besitzen, als auch die ionischen Chromophore können nicht mittels der EOAM oder EFISHG untersucht werden. Sie wurden ausschließlich mittels UV/Vis und HRS charakterisiert.

4.1 Eindimensionale Chromophore

Eindimensionale Chromophore stellen die Prototypen der NLOphore dar. Sie sind im Wesentlichen Analoga zum Standardmolekül *pNA*, die entweder durch Konjugationsverlängerungen oder neue Donor-Akzeptor-Muster in ihrer Effizienz gesteigert werden sollten. Ein großer Nachteil solcher Systeme war dabei, dass eine Steigerung der Effizienz stets mit einem Verlust an Transparenz einherging. In den folgenden Abschnitten werden neue eindimensionale Chromophore vorgestellt, die auf Grund ihrer Struktur viel versprechende Kandidaten für die Anwendung in der NLO sein können.

4.1.1 Chromophore mit unterschiedlichen π -Brücken

Die von Prof. El-Khawaga synthetisierte Reihe von Chromophoren unterscheidet sich weder durch ihre Konjugationslänge, noch besitzen die Chromophore unterschiedliche Donoren, bzw. Akzeptoren. Vielmehr sollte mit dieser Substanzreihe der Einfluss der konjugierenden Einheit auf die NLO-Eigenschaften solcher Farbstoffe untersucht werden.

4.1.1.1 Optische und Elektrooptische Absorptionsmessungen, Ergebnisse der Semiempirischen Berechnungen

In Abb. 4.1 sind die UV/Vis Spektren von **1** - **4** in Dioxan dargestellt. Alle Chromophore weisen eine breite, intensive Absorptionsbande unterhalb von 600 nm auf. Solche breiten strukturlosen Banden sind auf intensiven internen Ladungstransfer (engl. internal charge transfer, ICT) zurückzuführen.

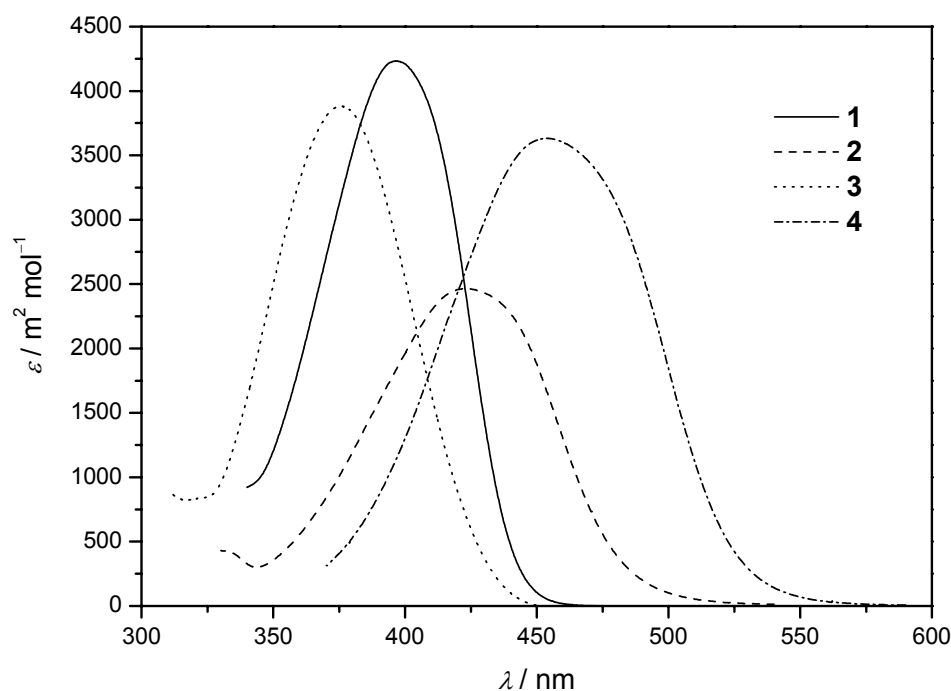


Abb. 4.1: UV/Vis-Spektren von **1** - **4** in Dioxan, bei 298 K.

Die Chromophore **1** - **4** unterscheiden sich nur durch eine Kohlenstoff-Stickstoff-Substitution im jeweiligen π -System. Die Donor-Akzeptor-Einheiten bleiben hierbei gleich. Aus den

UV/Vis Spektren ist diese Änderung des Substitutionsmusters deutlich in der unterschiedlichen Lage der Banden zu erkennen. Die Bandenform ändert sich wenig, lediglich bei der Diazoverbindung **4** ist eine Verbreiterung der Bande zu erkennen. Die Resonanzenergien der relevanten elektronischen Übergänge reagieren jedoch sensitiv auf die Veränderung im π -System. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden semiempirische AM1/INDOS Rechnungen durchgeführt.^[44, 45] An den tief liegenden ICT-Übergängen sind im wesentlichen das höchste besetzte MO (HOMO) und das niedrigste unbesetzte MO (LUMO) beteiligt. Die aus den Rechnungen erhaltenen MOs und ihre Orbitalenergien sind in Abb. 4.2 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass im HOMO die meiste Elektronendichte am Donor konzentriert ist und diese beim Übergang ins LUMO zum Akzeptor transferiert wird. Dies bestätigt die Vorstellung, dass diese beiden Orbitale maßgeblich für den ICT verantwortlich sind. Für den Grundzustand ist ein eher moderates Dipolmoment zu erwarten, welches sich dann durch die größere Ladungstrennung bei der Anregung signifikant vergrößert. Der größte Unterschied innerhalb der Substanzreihe besteht in der Struktur der LUMOs und ihrer Energien. Diese Energien sind in diesem Kontext nicht als quantitativ richtig zu erachten, sondern sollen lediglich einen qualitativen Trend wiedergeben. Die LUMOs der Substanzen **1** und **2** sind sich sehr ähnlich und weisen auch ähnliche Orbitalenergien auf. Die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom hat schon eine erkennbare Erniedrigung der LUMO Energie zur Folge. Einen genau gegenläufigen Trend erhält man, wenn das Stickstoffatom auf der Akzeptorseite der verbrückenden Doppelbindung eingeführt wird, woraus eine Erhöhung der LUMO-Energie und damit eine hypsochrome Verschiebung der Anregungswellenlänge resultiert. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der UV/Vis-Spektroskopie. Für **4** findet man hier die größte Änderung der LUMO-Energie. Diese wird im Vergleich zum Stilben **1** um 75 % herabgesetzt, was anhand der Struktur des LUMOs erklärbar ist: Viel Elektronendichte ist dort an den verbrückenden Stickstoffatomen lokalisiert. Diese sind elektronegativer als die Kohlenstoffatome im Stilben. Daraus resultiert eine elektronisch günstigere Konfiguration, was zur Erniedrigung der Orbitalenergie führt. Dies bringt eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der ICT-Bande mit sich, welche in Abb. 4.1 deutlich sichtbar ist. Eine solche Verschiebung verursacht Probleme bei den NLO-Messungen, da der Auslauf der Absorptionsbande im Bereich der Wellenlänge der zweiten Harmonischen (532 nm) des EFISHG- und HRS-Experimentes liegt. Auf diese Problematik wird an geeigneter Stelle noch einmal eingegangen.

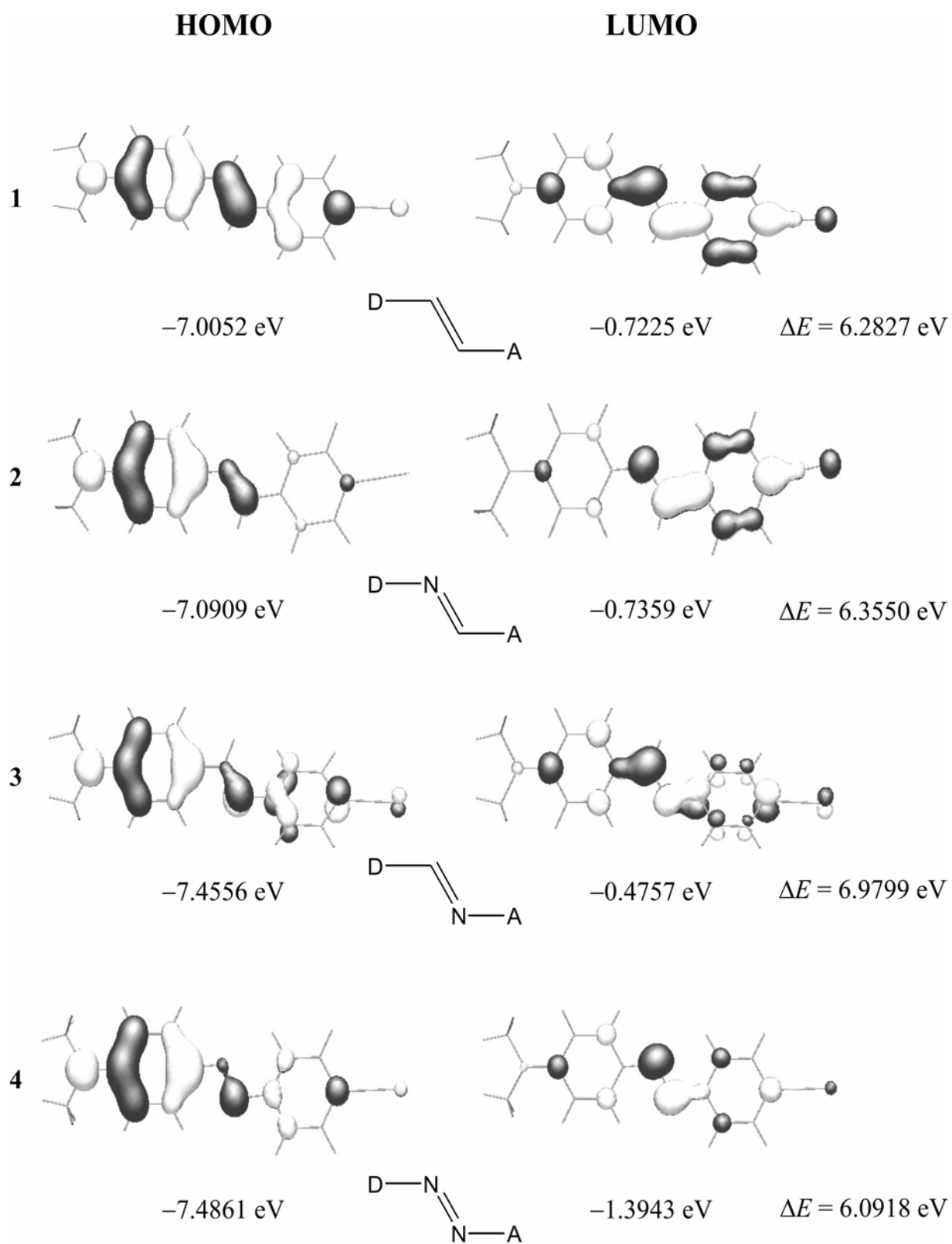


Abb. 4.2: HOMO und LUMO der untersuchten Substanzen 1 - 4 mit ihren relativen Orbitalenergien und Energiedifferenzen.

Die EOAM-Spektren der verschiedenen Chromophore sind in den Abbn. 4.2 - 4.8 dargestellt. Es sind die Messpunkte für parallele und senkrechte Detektion mit der multilinenen Anpassung nach den Gln. (2.9.7) - (2.9.9) aufgeführt sowie aus Vergleichsgründen das Absorptionsspektrum. Es ist in allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erkennen. Alle Substanzen zeigen eine mehr oder minder stark ausgeprägte bathochrome Verschiebung des Elektrooptikspektrums für parallele Polarisation gegenüber dem UV/Vis-Spektrum. Diese Bandenverschiebung ist auf eine Vergrößerung des Dipolmomentes im angeregten gegenüber dem Grundzustand zurückzuführen, wodurch es zu einer Erniedrigung der Übergangsenergie im elektrischen Feld kommt. Die Wechselwirkung mit dem Maxwell-Feld ist umso größer, je größer das Dipolmoment des Zustandes ist (Stark-Effekt), so dass die Energie des Grundzustandes weniger stark abgesenkt wird. Daraus resultiert insgesamt eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand, was die beobachtete Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erklärt.

Die EOAM-Signale für parallele Detektion liegen durchweg im positiven Bereich, während die für senkrechte Detektion im negativen Bereich liegen. Ruft man sich hierbei die Definition der für die Elektrooptik maßgeblichen Größe L aus Gl. (2.9.5) ins Gedächtnis, wird dieser Sachverhalt erklärbar: Die Größe L ist als relative Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten mit und ohne Feld zu interpretieren. Wird der Absorptionskoeffizient des Moleküls durch das Feld kleiner, so erhält man einen negativen Wert für die Größe L . Dies kann durch den so genannten Elektrodichroismus erklärt werden. Dieser wird durch die Orientierung der Moleküle im Feld hervorgerufen. Wird das Licht parallel zu der Orientierung des Moleküls, d.h. für eindimensionale Chromophore auch parallel zum Übergangsdipolmoment eingestrahlt, so erhält man eine Vergrößerung der Absorption, während man für senkrechte Einstrahlrichtung eine Verringerung der Absorption erhält. Dadurch resultieren positive Messwerte für parallele und negative Messwerte für senkrechte Detektion.

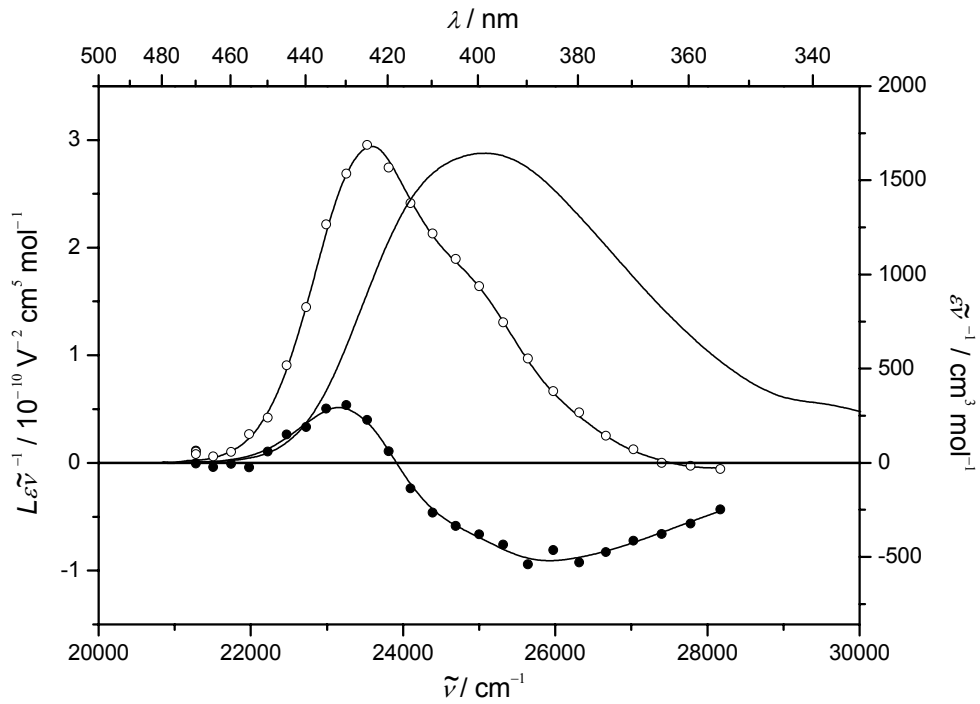


Abb. 4.3: EOAM von 1 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

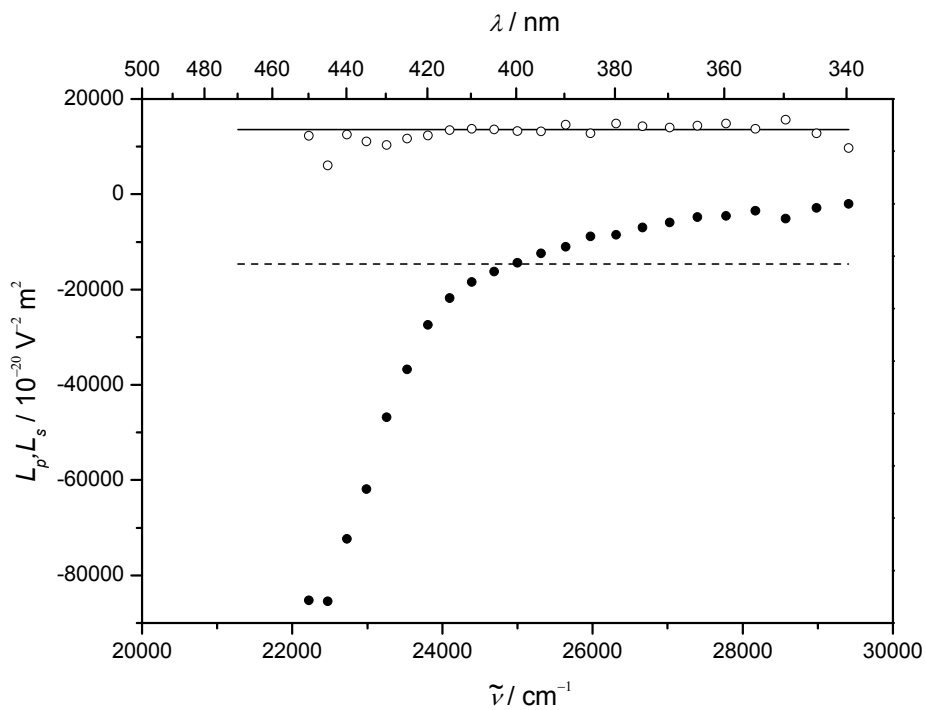


Abb. 4.4: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 1. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$.

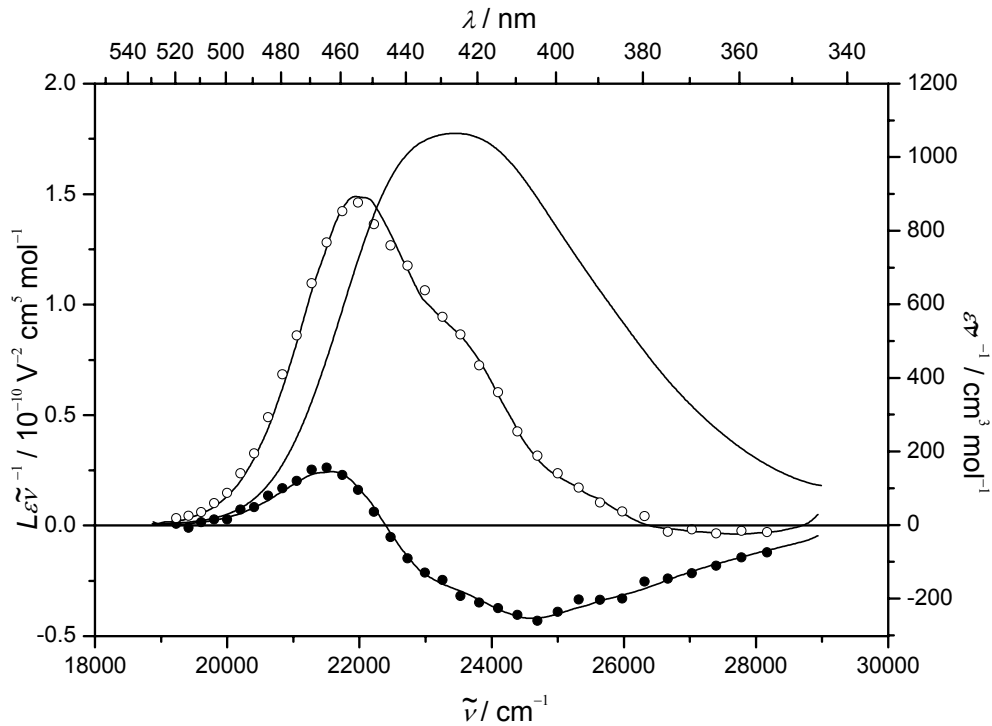


Abb. 4.5: EOAM von 2 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisierung.

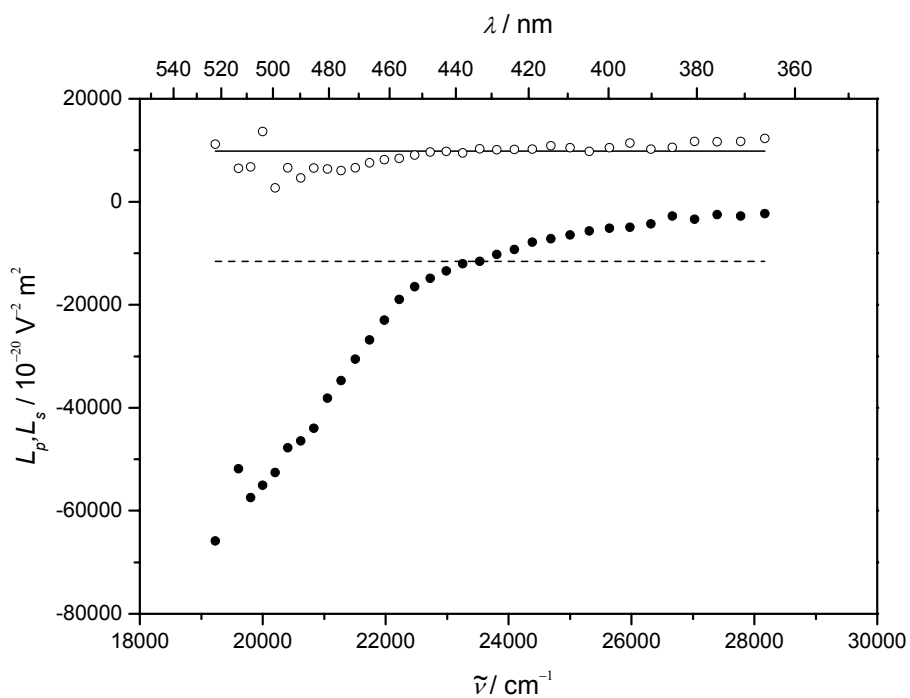


Abb. 4.6: Funktionen L_p (\circ) und L_s (\bullet) für die EOAM an 2. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$.

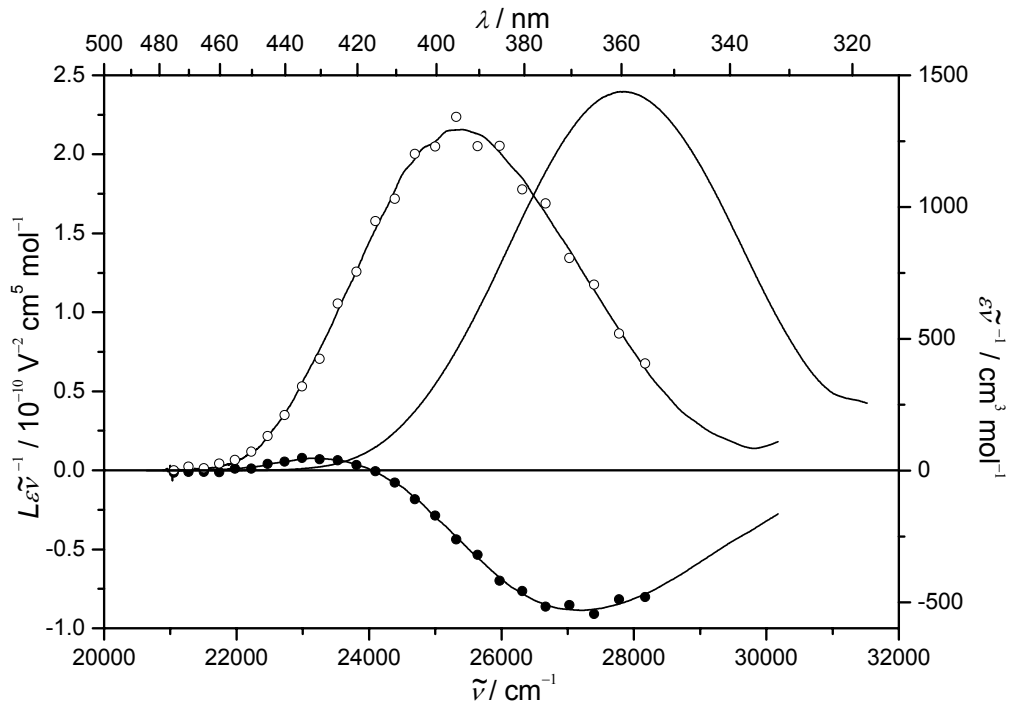


Abb. 4.7: EOAM von 3 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

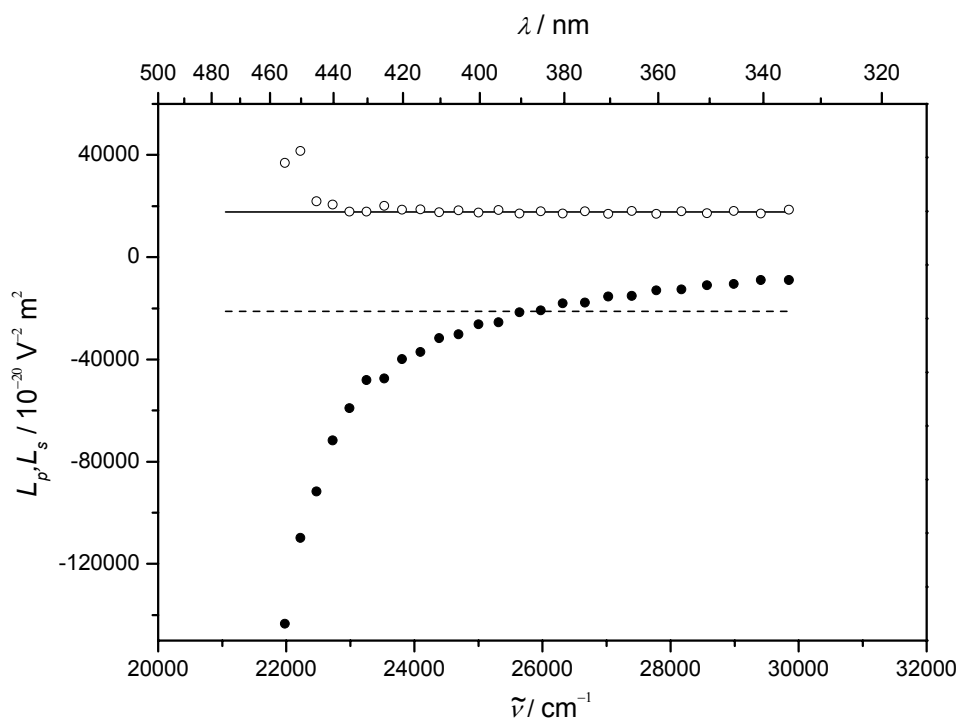


Abb. 4.8: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 3. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für $E-6D$, die gestrichelte $-E$.

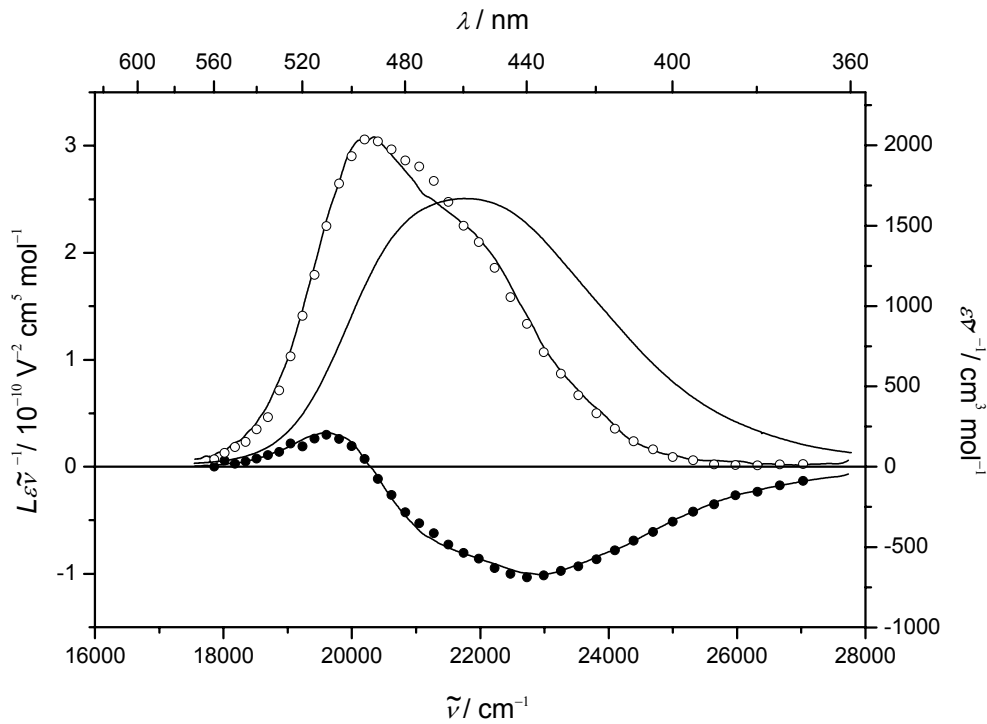


Abb. 4.9: EOAM von 4 in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

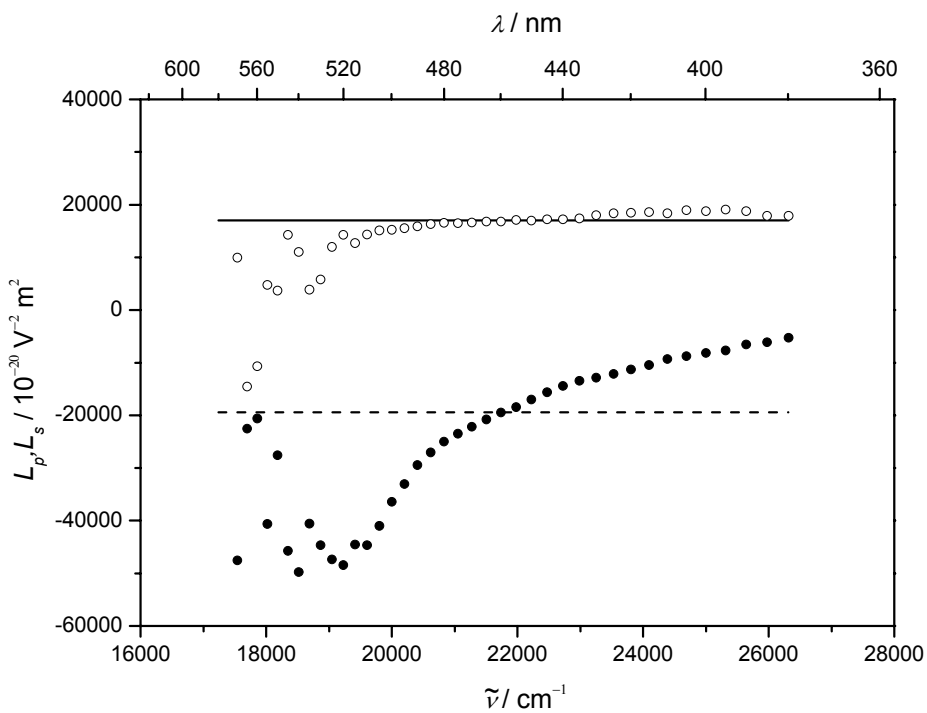


Abb. 4.10: Funktionen L_p (○) und L_s (●) für die EOAM an 4. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wert für E-6D, die gestrichelte – E.

Die nach den Gln. (2.9.27) und (2.9.28) definierten Linearkombinationen L_p und L_s sind ebenfalls dargestellt. Man erkennt für alle Chromophore ganz deutlich eine bessere Übereinstimmung mit dem Wert $E-6D$ der Linearkombination L_p , was wiederum für einen parallelen elektronischen Übergang spricht.

Aus der Regression erhält man einen Satz von Parametern $D - I$, aus denen mittels der Gln. (2.9.12) - (2.9.17) unter der Annahme paralleler Übergänge, feldkorrigierte molekulare Größen berechnet werden. Aus diesen lässt sich mittels des ZNM-Ausdrucks für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung ein statischer β -Wert β^0 berechnen. Tab. 4.1 fasst die erhaltenen molekularen Daten zusammen.

Tab. 4.1: Molekulare Daten aus UV/Vis^{a)}- und EOA-Messungen^{b)}, bzw. aus ZNM-Näherung^{c)}. Alle Messungen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	1	2	3	4
$\lambda_{ag} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	396.8	423.0	375.7	454.0
$\varepsilon / \text{m}^2 \text{ mol}^{-1 \text{ a.)}}$	4134	2510	3820	3632
$\mu_{ag} / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{a.)}}$	27.4	22.6	26.9	28.0
$\mu_g / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	22.3 ± 0.7	19.0 ± 0.4	25.5 ± 0.5	25.0 ± 0.4
$\Delta\mu / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	52.5 ± 2.3	50.1 ± 1.5	38.4 ± 1.5	42.9 ± 1.6
$c^{\text{2 b.)c.)}}$	0.154 ± 0.008	0.128 ± 0.005	0.209 ± 0.008	0.196 ± 0.007
$\beta_{zz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ b.)c.)}}$	94 ± 4	69 ± 2	60 ± 2	105 ± 4

Aus den Daten ist eindeutig die angesprochene bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von **2** und **4** gegenüber dem Stilben **1** zu erkennen. Der Absorptionskoeffizient liegt für **1**, **3** und **4** im gleichen Bereich, während er für **2** wesentlich niedriger liegt. Dies spiegelt sich auch im Übergangdipolmoment der verschiedenen Substanzen wider. Dieser Trend entspricht exakt der in Abb. 2.4 durch das Zwei-Zustandsmodell gegebenen Vorhersage für das

Übergangsdipolmoment. Mit wachsender Größe von c^2 erhöht sich auch das Übergangsdipolmoment. Diese Änderung ist jedoch nur groß im Bereich $c^2 = 0 - 0.2$ bzw. $0.8 - 1$. Im Bereich $c^2 = 0.2 - 0.8$ verläuft die Kurve für das Übergangsdipolmoment relativ flach, was auch in der relativen Konstanz für die Daten für Chromophor **1**, **3** und **4** zu erkennen ist.

Aus den tabellierten molekularen Daten geht eindeutig hervor, dass die Substitution des Kohlenstoffatoms auf der Donorseite der Doppelbindung eine Verringerung der Donoreigenschaften der Aminogruppe zur Folge hat. Dies führt zu einer Erniedrigung des Dipolmomentes und der Dipoldifferenz von **2**. Folglich resultiert hieraus ein kleinerer Wert von c^2 , die Verbindung ist also eher als polyenartig zu bezeichnen. Der daraus resultierende ZNM-Wert für die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung ist demzufolge kleiner als der für das Stilben **1**, welches als Referenzsubstanz dieser Reihe gewählt wurde.

Führt man nun auf der Akzeptorseite der Doppelbindung die gleiche Substitution durch, so erwartet man eine Verstärkung der Akzeptoreigenschaften der Cyanogruppe durch das elektronegative Stickstoffatom. Tatsächlich kann man den Daten in oben stehender Tabelle entnehmen, dass das Dipolmoment von Verbindung **3** im Grundzustand deutlich erhöht wird. Die Dipoldifferenz wird jedoch signifikant reduziert. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor schon im Grundzustand in erheblichem Maße stattgefunden hat, so dass sie während der Anregung nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Der Wert der statischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung liegt auch etwas niedriger als bei den übrigen Substanzen, da diese molekulare Eigenschaft maßgeblich von der Dipoldifferenz abhängig ist. Hierbei wird deutlich, dass es nicht auf einfachem Wege gelingen kann, alle Moleküleigenschaften für die Frequenzverdopplung zu optimieren, da z.B. die Transparenz dieses Moleküls im relevanten Bereich exzellent ist, was natürlich für die Anwendung zur Frequenzverdopplung wünschenswert ist.

Den größten Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung weist Chromophor **4** auf. Dies wird jedoch hauptsächlich durch eine Erniedrigung der HOMO-LUMO Energiedifferenz verursacht. Dadurch sind die Transparenzeigenschaften dieses Moleküls im Vergleich zu Chromophor **3** schlechter. Für reine Frequenzverdopplungs-Anwendungen wäre ein solches Molekül also weniger geeignet.

4.1.1.2 Dichte und Refraktionsmessungen

Um eine vollständige Charakterisierung der Chromophore im Rahmen des PMG-MMG-Formalismus zu ermöglichen, ist es notwendig die jeweiligen Grundzustandsmessungen für jeden Chromophor durchzuführen. Unter den Grundzustandsmessungen sind sowohl Dichte als auch Refraktionsmessungen zu verstehen. Die in früheren Arbeiten beschriebenen Permittivitätsmessungen^[71] wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da die benötigten Substanzmengen für diese Art von Messungen zu groß sind. Vielmehr wurde mit Hilfe des aus der EOAM bekannten Grundzustandsdipolmomentes und einer Abschätzung für die Polarisierbarkeit erster Ordnung der Wert für $Z_2^{(1)*}(0;0)$ aus den Gln. (2.7.8) - (2.7.10) zurückgerechnet. Die Werte für das molare Volumen wurde aus konzentrationsabhängigen Dichtemessungen mittels Gl. (2.5.14) bestimmt. Zu $Z_2^{(1)*}(-\omega;\omega)$ wurde unter Verwendung von Gl. (2.7.3), die korrespondierende MMG aus Gl. (2.7.8) - (2.7.10) ermittelt. Die benötigten G -Faktoren für 1,4-Dioxan sind in der Arbeit von Matschiner zu finden^[53] und sollen hier nicht aufgeführt werden. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 4.2 wiedergegeben.

Tab. 4.2: Resultate der Dichte und Refraktionsmessungen^{c.)}, sowie errechnete Werte für die statische PMG. ^{a.)}Es wurde für alle Moleküle das gleiche Molvolumen angenommen, ^{b.)} aus EOAM Dipolmomenten zurückgerechnet.

	1	2	3	4
$V_{2m}^* / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1 \text{ a.)}}$	519±1	519±1	519±1	519±1
$Z_2^{(1)*}(0,0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1 \text{ b.)}}$	430±8	323±8	593±8	649±8
$\zeta_2^{(1)*}(0;0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1 \text{ b.)}}$	379±8	275±8	531±7	541±8
$Z_2^{(1)*}(-\omega;\omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1 \text{ c.)}}$	29.6±0.6	47.8±0.6	12.7±0.6	71.6±0.6
$\zeta_2^{(1)*}(-\omega;\omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1 \text{ c.)}}$	31.9±0.3	47.6±0.3	18.4±0.3	67.4±0.3

Aus den oben angegebenen Resultaten der Grundzustandsmessungen geht deutlich hervor, dass der statische Anteil den Beitrag durch das induzierte Dipolmoment erster Ordnung überwiegt. Als Näherung wurde für alle Chromophore das gleiche Molvolumen angenommen. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da zum einen nicht genügend Material für konzentrationsabhängige Dichtemessungen aller Chromophore im angestrebten Konzentrationsbereich vorhanden war, zum anderen nicht alle Chromophore eine gute Stabilität in Lösung aufwiesen. Es war jedoch möglich eine ausreichend gute Messung für **1** durchzuführen. Die Chromophore zeigen ähnliche strukturelle Eigenschaften, so dass auch nicht mit einer großen Änderung der Molvolumina innerhalb der Substanzreihe zu rechnen ist. Die Ergebnisse für die Grundzustands-PMG der Refraktionsmessungen sind konsistent mit der zunehmend besseren Polarisierbarkeit des π -Systems durch Einführen von Stickstoffatomen in die verbrückende Doppelbindung, wodurch deren „ π -Charakter“ erhöht wird.^[50] Lediglich der stark abweichende Wert für Substanz **3** kann nicht auf diese Weise erklärt werden. Wodurch diese Diskrepanz auftritt, konnte nicht geklärt werden.

4.1.1.3 Ergebnisse der EFISHG-Messungen

Für die Substanzen **1** - **4** war es möglich sowohl EFISHG als auch HRS Messungen durchzuführen. Alle Substanzen zeigten eine ausreichende Löslichkeit um ein genügend gutes Signal/Rausch-Verhältnis bei den Messungen zu erhalten. Die Chromophore **1** - **3** sind zudem transparent genug ohne eine Absorptionskorrektur auszukommen. Diese werden im Folgenden als erstes besprochen. Danach erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse für Substanz **4**, bei der geeignete Absorptionskorrekturen verwendet werden mussten um auswertbare Ergebnisse zu erhalten.

Exemplarisch für die Substanzen **1** - **3** ist eine EFISHG-Messung einer Lösung von **1** in Dioxan in Abb. 4.11 dargestellt. Man erkennt sofort, dass die Anpassung gemäß der in Abschn. 2.10 vorgestellten Theorie hervorragend greift. Sämtliche Messpunkte werden durch die Funktion nach Gl. (2.10.22) erfasst, so dass eine relativ einfache Auswertung der Daten möglich ist. Die aus den bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführten Messungen erhaltenen Werte für die Suszeptibilität dritter Ordnung werden zur weiteren Auswertung gegen die Konzentration der Probelösung aufgetragen. Eine solche Auftragung ist in Abb. 4.12 dargestellt.

Auch hier werden die Messpunkte durch den theoretisch erwarteten Verlauf gut wiedergegeben. Lediglich für Chromophor **1** sind kleinere statistische Schwankungen zu erkennen.

Für Chromophor **4** mussten Absorptionskorrekturen in die Anpassung der EFISHG Ergebnisse eingeführt werden ($\epsilon^{(532\text{ nm})} = 254 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$), wie schon im experimentellen Teil in Abschn. 3.5 beschrieben. Danach ist der Gang der Auswertung analog zur beschriebenen Vorgehensweise bei den restlichen Chromophoren.

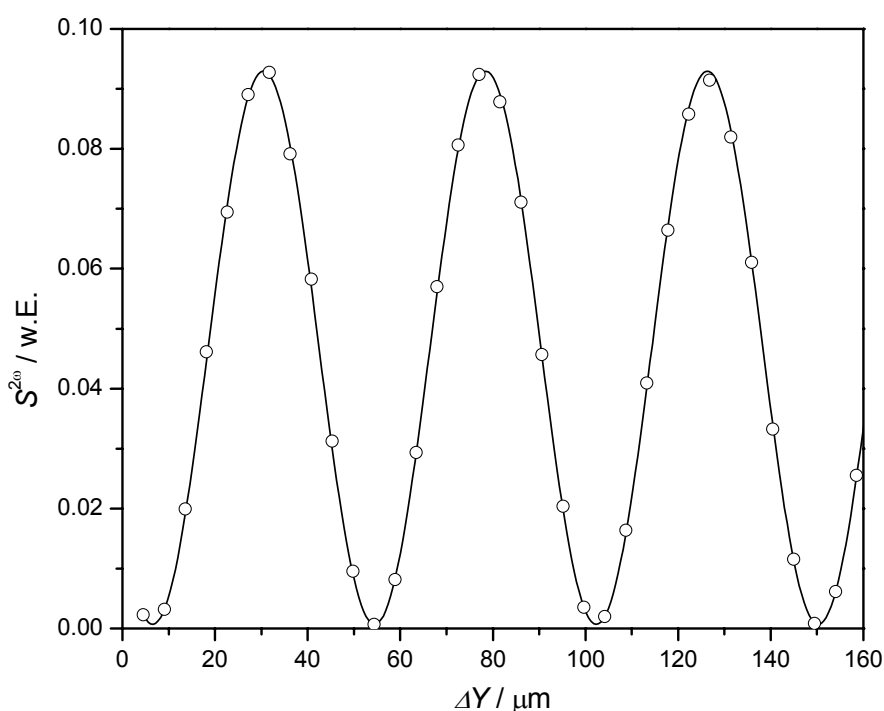


Abb. 4.11: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an **1** ($w_2 = 0.0039$) in 1,4-Dioxan bei 298K. Die Durchgezogene Linie entspricht einem Fit gemäß Gl. (2.10.22).

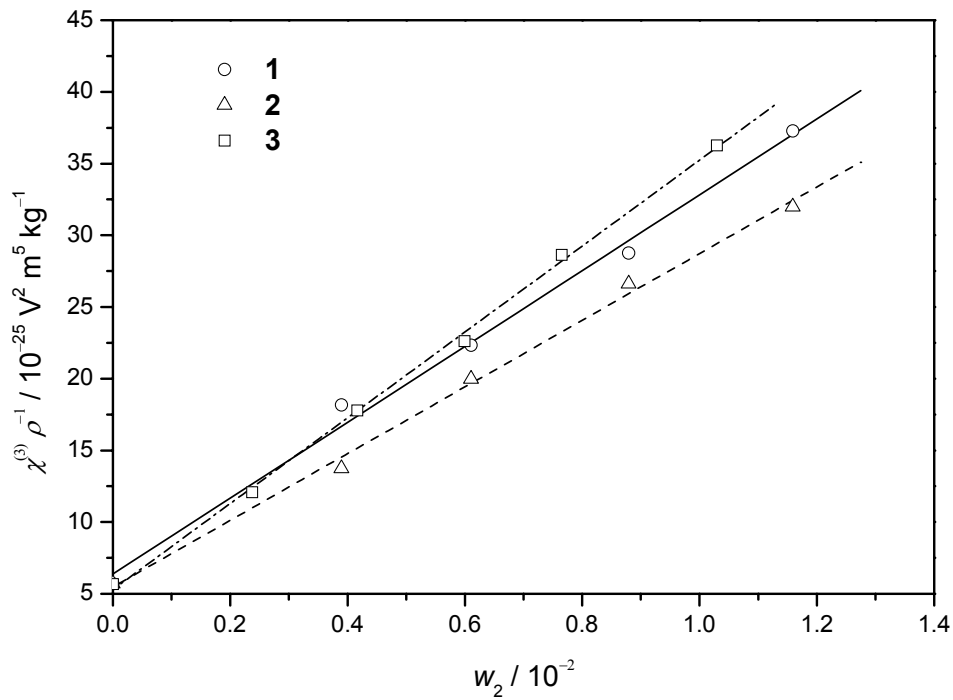


Abb. 4.12: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 1 - 3 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

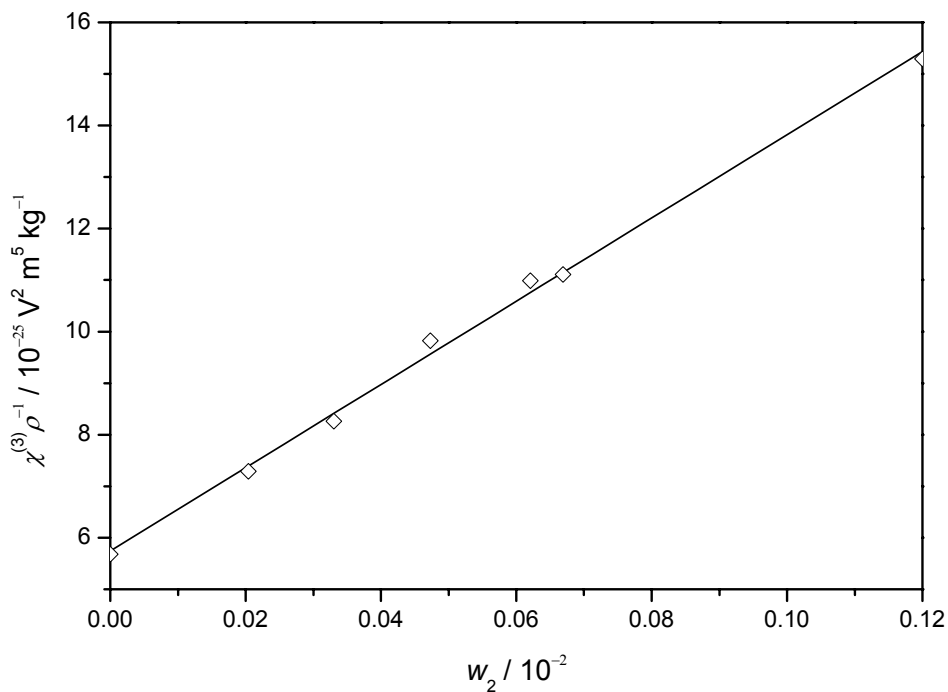


Abb. 4.13: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 4 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

Die Auftragung der Suszeptibilität dritter Ordnung für **4** ist in Abb. 4.13 dargestellt. Es wurden um eine Größenordnung kleinere Massenkonzentrationen bei den Messungen verwendet um den Signalverlust durch Reabsorption möglichst gering zu halten. Trotz dieser Einschränkungen ist ein sehr gut linearer Verlauf der Messpunkte über den gesamten verwendeten Konzentrationsbereich zu erkennen. Gäbe es noch Anteile von Reabsorption im Signal, die nicht erfolgreich korrigiert wurden, so wäre ein nicht mehr linearer Verlauf der Messpunkte für höhere Konzentrationen zu erwarten.

Aus der Steigung der Graphen wird mit Gl. (2.10.23) die PMG dritter Ordnung für verschwindende Chromophorkonzentration berechnet. Mit den G -Faktoren für 1,4-Dioxan im Lorentz-Modell, die in Tab. 4.3 aufgeführt sind, kann mittels Gl. (2.10.25) die MMG des EFISHG-Experimentes berechnet werden, aus der man mittels Gl. (2.10.34) die im Lorentz-Modell feldkorrigierten Werte für die Linearkombination ${}^v\beta$ erhält. Die verwendeten Lorentzfeldfaktoren sind ebenfalls in Tab. 4.3 angegeben. Sie hängen nur von der Art des Lösungsmittels ab und sind somit analog zu den G -Faktoren für alle vier Chromophore gleich. Die Feldfaktoren wurden gemäß den Gln. (2.6.28) und (2.6.35), die G -Faktoren nach den Gln. (2.10.35) - (2.10.37) berechnet. Für die Permittivitäten bei den optischen Frequenzen wurden die Brechzahlenquadrate bei den jeweiligen Frequenzen verwendet.

Tab. 4.3: Feldfaktoren und G -faktoren für die EFISHG-Messungen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

$L_{x,y,z}^0$	1.4029
$L_{x,y,z}^\omega$	1.3317
$L_{x,y,z}^{2\omega}$	1.3412
$G_{\varepsilon^0}^{(3)*}$	0.1509
$G_{\varepsilon^\omega}^{(3)*}$	0.3341
$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*}$	0.0668

Die Linearkombination $\nu\beta$ ist für eindimensionalen NLO-Chromophore in guter Näherung gleich der z -Komponente β_{zzz} der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung zu setzen. Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4: Ergebnisse aus den EFISHG-Messungen an **1** - **4** in 1,4-Dioxan bei 298 K. ^{a.)} berechnet mit Dispersionsfunktion aus Gl. (2.3.10).

	1	2	3	4
$Z_{2zzzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{C m}^4 \text{V}^{-3} \text{mol}^{-1}$	883 ± 3	873 ± 3	737 ± 2	2795 ± 3
$\zeta_{2zzzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{C m}^4 \text{V}^{-3} \text{mol}^{-1}$	875 ± 3	869 ± 3	731 ± 2	2787 ± 3
$\mu_z^g \cdot \beta_{zzz} / 10^{-80} \text{C}^2 \text{m}^4 \text{V}^{-2}$	4314 ± 12	4294 ± 12	3608 ± 12	13750 ± 39
$\beta_{zzz} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2}$	193 ± 6	226 ± 5	142 ± 3	550 ± 15
$\beta_{zzz}^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2 \text{ a.)}}$	74 ± 2	70 ± 2	62 ± 1	122 ± 3

Geht man wiederum von Chromophor **1** als Referenzsubstanz aus, erkennt man mit Zunahme der Stickstoffsubstitution eine deutliche Zunahme der dynamischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Lediglich für Substanz **3** ist dies nicht der Fall, was auch schon anhand der Daten aus der EOAM zu erwarten war. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO dieses Chromophors derart vergrößert wird, dass der Wert für β deutlich verringert wird. Zur besseren Vergleichbarkeit der Werte sind in der Tabelle außerdem die dispersionskorrigierten Werte für die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung angegeben. Nur bei Angabe dieser Größe kann gewährleistet werden, dass nicht äußerst große Nichtlinearitäten berichtet werden, die lediglich auf resonante Verstärkung der Polarisierbarkeit zurückzuführen sind. Dieser Sachverhalt wird bis heute oftmals in der Literatur vernachlässigt, was zu deutlich überhöhten Werten für β führt. Dies wird auch beim

Vergleich der erhaltenen Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von **1** und **4** klar. Vergleicht man hier die nicht dispersionskorrigierten Werte miteinander, so ist der β -Wert für **4** mehr als zweimal so groß wie der Wert für **1**. Zieht man für diesen Vergleich jedoch die korrigierten Werte heran, so erkennt man, dass der Zuwachs wesentlich weniger als einen Faktor zwei beträgt. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, dass **4** die besten elektronischen Voraussetzungen für die Frequenzverdopplung besitzt. Lediglich die schon angesprochene eingeschränkte Transparenz des Chromophors im angestrebten Bereich kann hier Probleme verursachen, zumal für die Anwendung als Wirtssystem eher polare Polymermatrizen in Frage kommen, die diesen Sachverhalt durch die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande des Chromophors noch negativ beeinflussen können.

4.1.1.4 HRS-Messungen

Die HRS-Messungen an **1** - **3** erwiesen sich als unproblematisch, da keine signifikanten Verunreinigungen des Messsignals durch Fluoreszenzen im Bereich der zweiten Harmonischen vorliegen. Lediglich die Auswertung der Daten für Chromophor **4** musste auf die Reabsorption der zweiten Harmonischen hin korrigiert werden.

Die Abb. 4.14 zeigt typische Ergebnisse der HRS-Messungen an den verschiedenen Chromophoren. Als Beispiel hierfür wurde eine konzentrationsabhängige Messung an Substanz **2** aufgeführt. Alle verwendeten Anpassungen der Rohdaten sind rein quadratische Funktionen gemäß Gl. (2.11.2).

Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Lediglich bei sehr hohen Energiewerten kommt es zu statistischen Abweichungen von den Anpassungskurven. Die Vermutung liegt daher nahe, dass bei zu hohen Energien noch andere Effekte eine Rolle spielen. Da diese bei niedrigeren Konzentrationen ausbleiben, sind sie wohl am ehesten auf nichtlineare Prozesse an der Grenzfläche Glas/Lösung zurückzuführen. Die Abweichung von der quadratischen Anpassung ist jedoch gering.

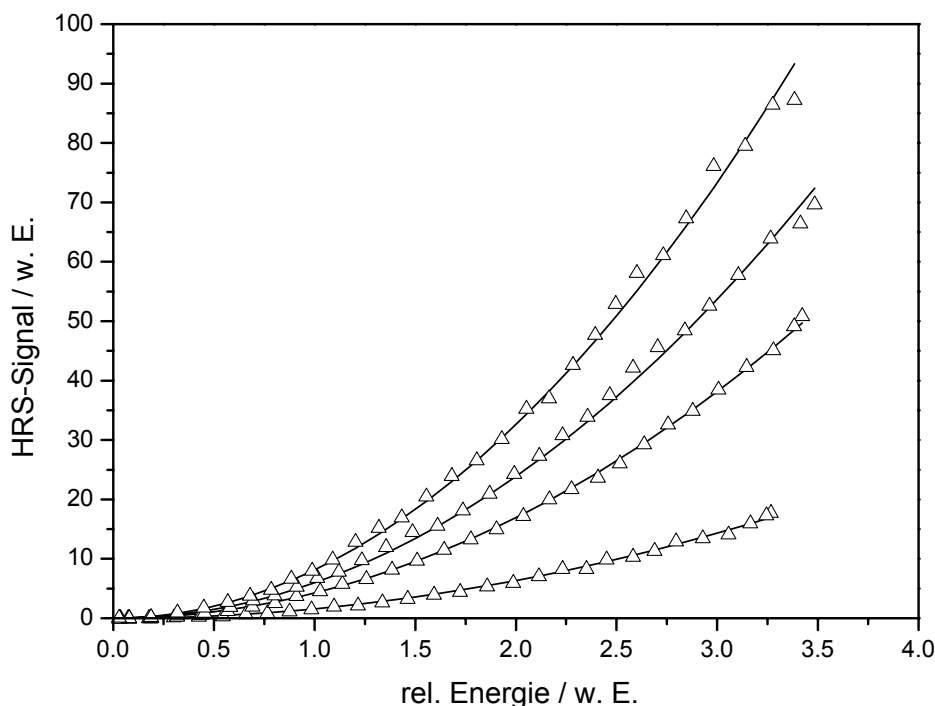


Abb. 4.14: HRS-Messungen an **2** in 1,4-Dioxan für verschiedene Konzentrationen $c_2 = 6.0, 17.7, 26.1, 36.0 \text{ mol m}^{-3}$.

Mittels Gl. (2.11.2) ist es möglich, den quadratischen Fitparameter C_q zu bestimmen. Trägt man diesen gegen die Konzentration auf, so verläuft die Auswertung analog zu dem in Abschn. 2.11 beschriebenen PMG-Formalismus für die HRS. Die Auftragungen der erhaltenen Parameter sind in den Abbn. 4.15 - 4.18 dargestellt.

Die Chromophore **1 - 3** zeigen hierbei einen linearen Verlauf im untersuchten Konzentrationsbereich. Lediglich **1** weicht etwas stärker von der linearen Regression ab, wobei diese Schwankungen jedoch statistisch und nicht systematisch sind. Für Chromophor **4** muss, wie schon bei den EFISHG-Messungen, eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Dies geschieht nach der in Abschn. 2.6.1 erläuterten Methode. Aus dem linearen Anteil dieser Anpassung lässt sich dann wieder die gewünschte PMG erhalten.

Aus den Steigungen der linearen Regressionen, bzw. modifizierten Anpassungen lässt sich nun unter Verwendung eines einfachen Feldmodells leicht der Rotationsmittelwert der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung für diese Chromophore berechnen. Dies ist unter Verwendung der bekannten Daten für die Kalibriersubstanz *pNA* aus Tab. 3.3 und Erstellen einer Kalibriergeraden möglich.

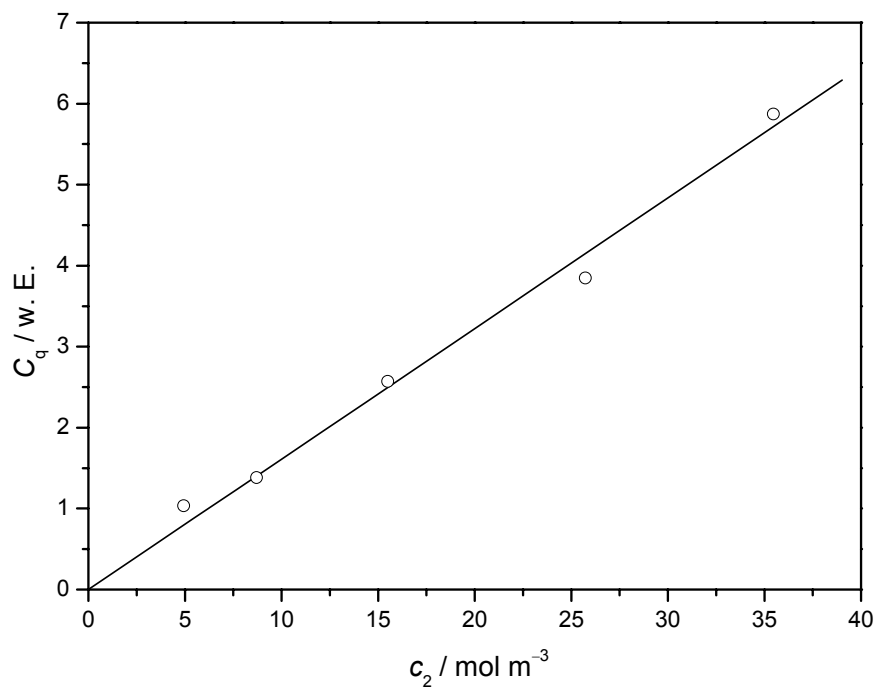


Abb. 4.15: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 1 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

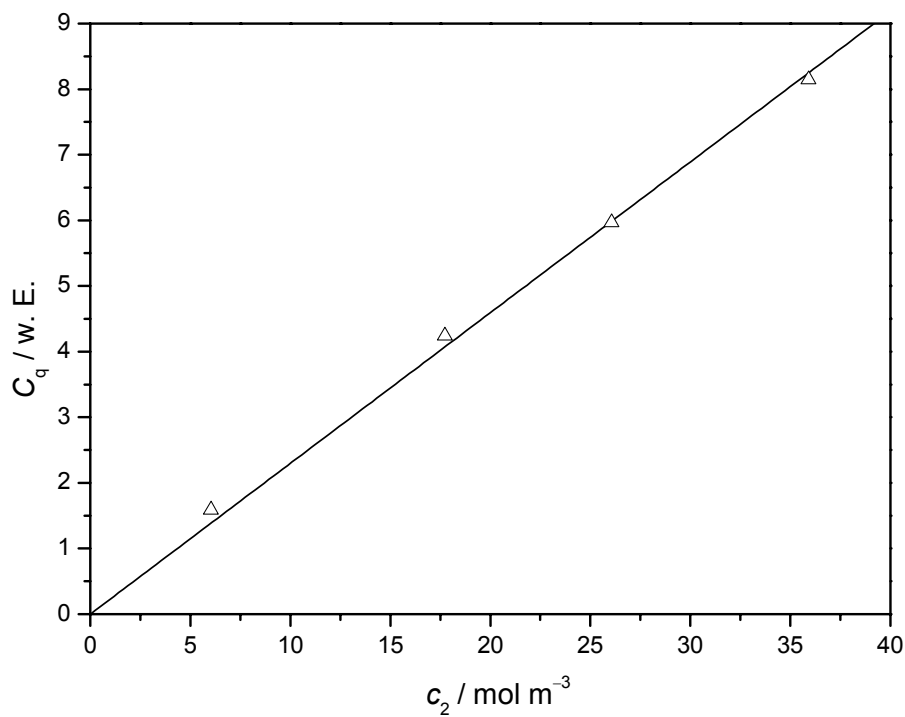


Abb. 4.16: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 2 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

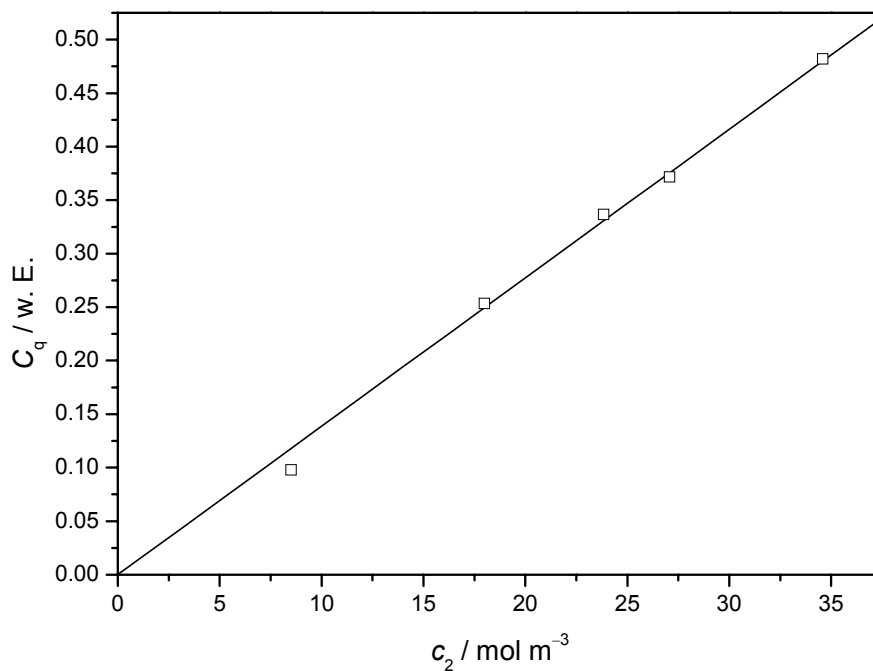


Abb. 4.17: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an 3 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

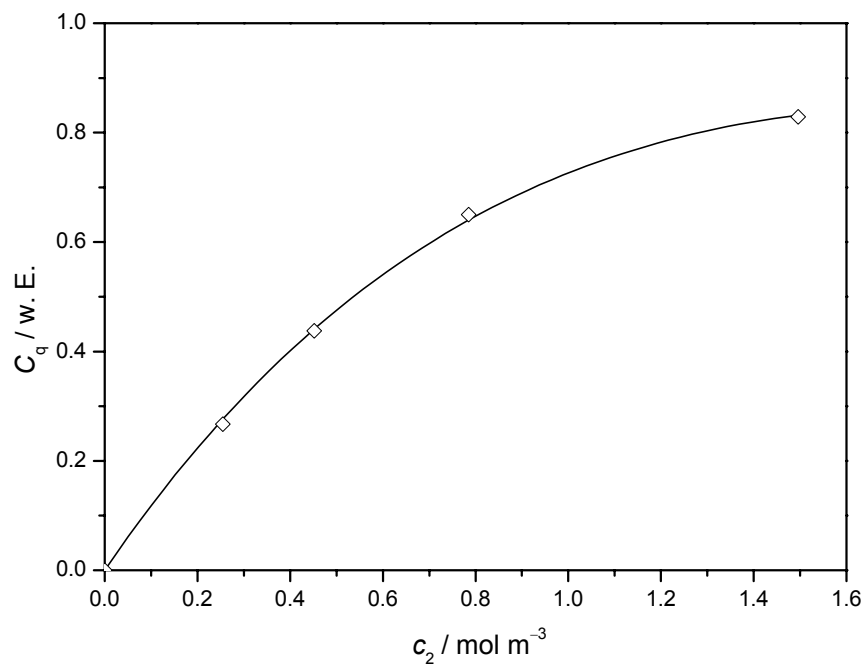


Abb. 4.18: Messwerte und Regression der HRS-Messungen an 4 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen, $\epsilon^{(532\text{nm})} = 254 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Für die untersuchten Chromophore wurde C_s -Symmetrie angenommen, so dass Gl. (2.11.20) angewendet werden muss. Es wird zusätzlich vorausgesetzt, dass es sich um Moleküle mit nur einer signifikanten Tensorkomponente handelt, die parallel zur z -Achse des Moleküls liegt. Dies ist auf Grund der Struktur der Moleküle eine vernünftige Annahme, da es sich um ein-dimensionale Chromophore handelt. Die Ergebnisse der HRS-Messungen sind in Tab. 4.5 zusammengefasst.

Tab. 4.5: Ergebnisse der HRS-Messungen der Stilbenderivate 1 – 4 in 1,4 Dioxan. ^{a.)}Dispensionskorrigiert nach Gl. (2.3.10).

	1	2	3	4
$\langle \beta^2 \rangle_{zz} / 10^{-100} \text{ C}^2 \text{ m}^6 \text{ V}^{-4}$	4684 ± 957	6516 ± 1365	1953 ± 399	34757 ± 7393
$\beta_{zz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	181 ± 19	214 ± 22	117 ± 12	493 ± 53
$\beta_{zz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ a.)}}$	69 ± 7	66 ± 7	51 ± 5	110 ± 2

Die Ergebnisse zeigen wiederum, dass **4** die größte Polarisierbarkeit zweiter Ordnung besitzt. Auch hier weist **3** wieder den kleinsten Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung auf. Die Fehlergrenzen dieses Experimentes sind, wie für ein Experiment mit relativ geringer Signalausbeute zu erwarten, etwas größer als dies für die EOA- oder EFISHG-Messungen der Fall ist. Dennoch ist das Signal/Rausch-Verhältnis gut genug um aussagekräftige Ergebnisse aus den HRS-Experimenten zu erhalten. Die zusätzliche Absorptionskorrektur für die Messung an **4** erweist sich als unproblematisch und führt zu einem konsistenten Ergebnis für die Hyperpolarisierbarkeit dieses Moleküls.

4.1.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Vergleich der verschiedenen Methoden deren Ergebnisse in Tab. 4.6 noch einmal aufgelistet sind, zeigt eine gute Übereinstimmung der bestimmten statischen Polarisierbarkeiten 2. Ordnung. Dies zeigt, dass für solche eindimensionale Chromophore das Zwei-Niveau-Modell eine sehr gute Beschreibung ihrer elektronischen Eigenschaften zulässt. Lediglich für Chromophor **1** und **4** gibt es etwas größere Abweichungen, für die es bislang keine ausreichende Erklärung gibt. Das Vorliegen eines Isomerengleichgewichtes wäre eine denkbare Ursache für die Diskrepanz. Dies konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Die Unterschiede sind im Rahmen der Fehlertoleranzen jedoch eher als klein zu bezeichnen, so dass sie keinen direkten Widerspruch zu den bisherigen Schlussfolgerungen darstellen.

Der Trend, der schon für die einzelnen Messmethoden diskutiert wurde, ist auch hier klar zu erkennen. Es liegt eine deutliche Zunahme der Nichtlinearität mit zunehmenden Azotierung vor. Die Erklärung für diesen Sachverhalt ist hauptsächlich in der Erniedrigung der LUMO-Energien zu sehen. Dies bedeutet aber auch, dass bei steigender Effizienz der Moleküle ihre Transparenz abnimmt. Dieser Sachverhalt ist in der Literatur als „efficiency-transparency trade-off“ bekannt.^[50] Der Verlust an Transparenz kann nicht mit rein eindimensionalen Chromophoren umgangen werden und macht neue Strategien zur Verbesserung der Chromophoreigenschaften notwendig. Ein Ansatzpunkt ist hierbei die Verwendung mehrdimensionaler Chromophore oder das Ausnutzen höherer Molekülsymmetrien, wie sie in den folgenden Abschnitten noch diskutiert werden.

Tab. 4.6: Ergebnisse der UV/Vis^{a.)}-, EOA^{b.)}-, EFISHG^{c.)}- und HRS^{d.)}- Messungen in 1,4-Dioxan. ^{e.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10).

	1	2	3	4
$M / \text{g mol}^{-1}$	388.59	277.36	277.36	390.56
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	396.8	423.0	375.7	454.0
$\varepsilon / \text{m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ a.)}$	4134	2510	3820	3632
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ b.)e.)}$	246 ± 10	222 ± 6	137 ± 5	472 ± 18
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ c.)}$	193 ± 6	226 ± 5	142 ± 3	550 ± 15
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ d.)}$	181 ± 19	214 ± 22	117 ± 12	493 ± 53
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C V}^{-2} \text{ m}^3 \text{ b.)}$	94 ± 4	69 ± 2	60 ± 2	105 ± 4
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ c.)e.)}$	74 ± 2	70 ± 2	62 ± 1	122 ± 3
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ d.)e.)}$	69 ± 7	66 ± 7	51 ± 5	110 ± 2
$\frac{\beta_{\text{zzz}}^0}{M} \text{ rel. b.)}$	3.57 ± 0.5	2.64 ± 0.1	2.09 ± 0.1	3.97 ± 0.1
$\frac{\beta_{\text{zzz}}^0}{M} \text{ rel. c.)}$	2.76 ± 0.2	2.57 ± 0.1	2.23 ± 0.1	4.47 ± 0.1
$\frac{\beta_{\text{zzz}}^0}{M} \text{ rel. d.)}$	2.55 ± 0.5	2.43 ± 0.5	1.88 ± 0.4	4.01 ± 0.1

Zusätzlich wurde in Tab. 4.6 als Gütezahl für die Frequenzverdopplungseigenschaften pro Volumen das Verhältnis von statischer Polarisierbarkeit 2. Ordnung und Molmasse des Moleküls berechnet. Die Molmasse soll hierbei das molare Volumen der Chromophore annähern.

Diese Zahl wurde ins Verhältnis zu den Daten von *p*NA gesetzt. Man erhält somit den direkten Vergleich mit *p*NA, wobei man allerdings dessen exzellente Transparenz im Bereich der zweiten Harmonischen berücksichtigen muss: Durch die relativ einfache Maßnahme der Substitution der verbrückenden Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome lässt sich die Fähigkeit eines Moleküls zur Frequenzverdopplung um einen Faktor vier gegenüber *p*NA steigern, wie dies für **4** der Fall ist. Dieser Zugewinn geht allerdings auf Kosten der Transparenz des Chromophors. Die Forderung nach vernachlässigbaren Absorptionsverlusten im Bereich der frequenzverdoppelten Welle stellt jedoch nicht mehr die aktuellste Anforderung an solche Moleküle dar. Es ist vielmehr das Interesse an der Verwendung von Chromophoren mit großen β -Werten und großen Grundzustandsdipolen für Anwendungen in elektrooptischen Modulatoren in den Vordergrund gerückt. Für solche Anwendungen scheint gerade Chromophor **4** hervorragend geeignet. Natürlich müsste für solche Zwecke erst ein geeignetes Wirtssystem gefunden, bzw. geeignete nichtzentrosymmetrische Einkristalle gezüchtet werden. Für Ersteres gibt es in der Literatur^[109] schon Beispiele, die eine Anwendung der vorgestellten Farbstoffe in Polymeren möglich machen könnten. Es fehlen jedoch noch ausführlich Tests bezüglich der Langzeitstabilität, welche natürlich für die praktische Anwendung von entscheidender Bedeutung ist.

4.1.2 Chromophore mit unterschiedlichen Konjugationslängen

Bei den in diesem Abschnitt betrachteten Molekülen handelt es sich auf Grund ihres ungewöhnlichen Absorptionsverhaltens um sehr interessante Kandidaten für die nichtlineare-Optik. Leider erwiesen sich die Chromophore mit wachsender Kettenlänge als zunehmend unlöslich in 1,4-Dioxan, so dass andere Lösungsmittel verwendet wurden. Gerade für die E-FISHG-Messungen, bei denen erhebliche Mengen an Substanz gelöst werden müssen (mindestens 0.1 m-%) wurde auf Lösungsmittel wie Dichlormethan zurückgegriffen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden dann möglichst ähnliche Lösungsmittel für die EOA-Messungen verwendet. Dichlormethan scheidet hier jedoch aus, da es viel zu polar für eine Messung mit einem statischen Feld von 11 kV ist. Es wurde deshalb durch Chloroform ersetzt.

4.1.2.1 Optische- und elektrooptische Absorptionsmessungen

Die optischen Absorptionsspektren von **5** und **6** sind in Abb. 4.19 aufgeführt, die von **7 - 10** in Abb. 4.20.

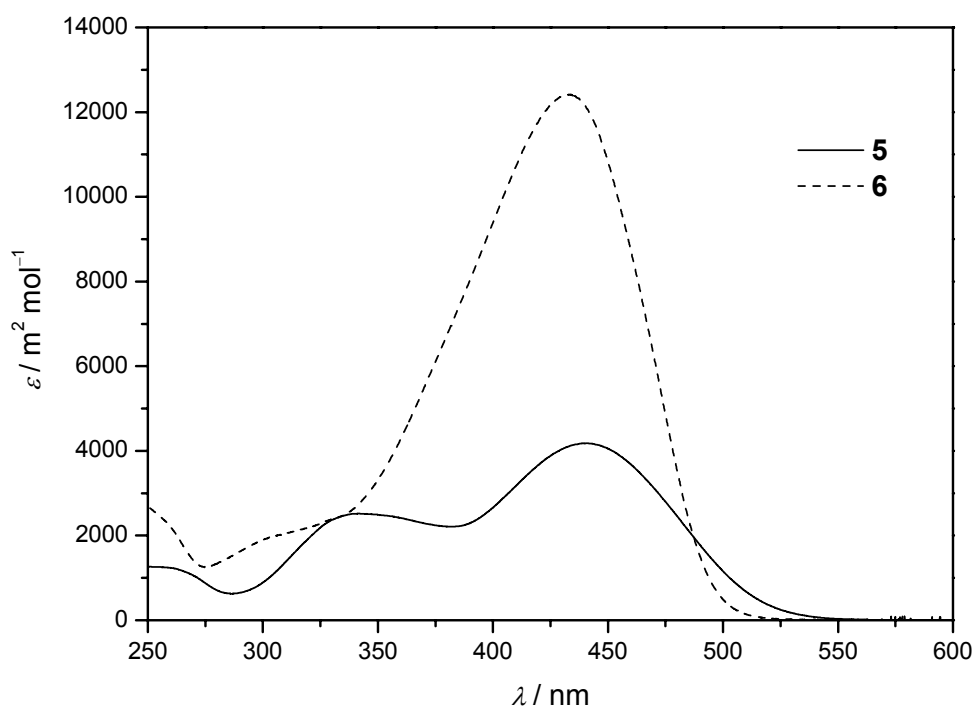


Abb. 4.19: UV/Vis-Spektren von **5** und **6** in 1,4-Dioxan bei 298 K.

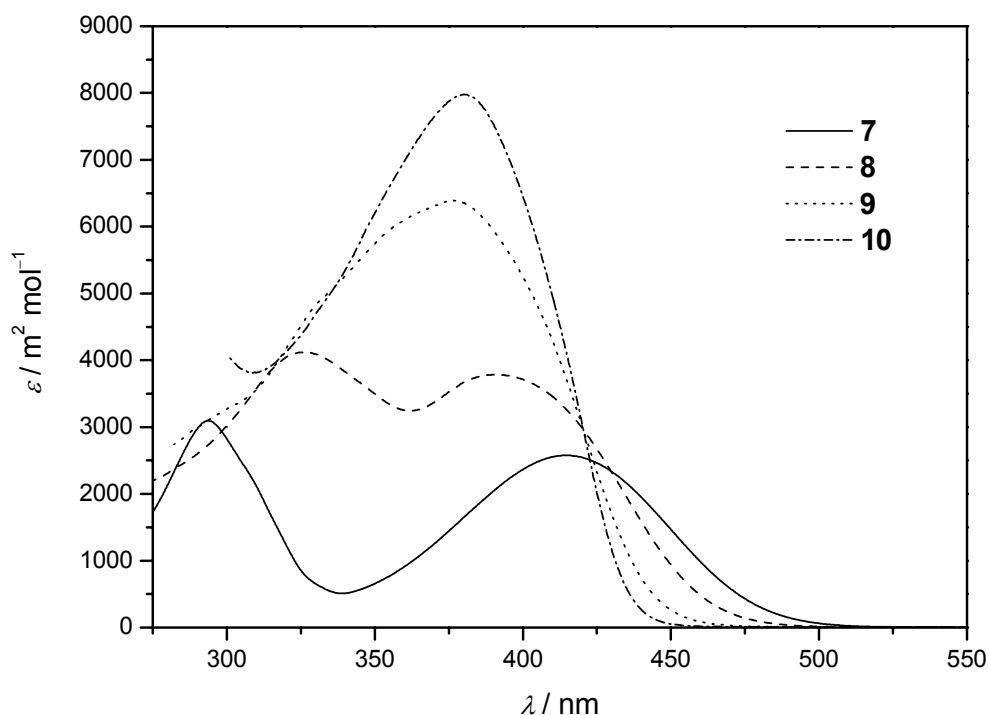


Abb. 4.20: UV/Vis-Spektren von 7 - 9 in 1,4-Dioxan, bzw. 10 in Toluol bei 298 K.

Die Spektren der verschiedenen Substanzen zeigen keine isolierten Übergänge, vielmehr erhält man mit wachsender Kettenlänge zunehmend breite nicht sehr stark strukturierte Banden. In solchen Fällen ist es extrem schwierig, die einzelnen Übergangsmomente der überlagerten Absorptionsbanden zu bestimmen. Meier *et al* verwenden hierfür speziell angepasste Gaussfunktionen.^[89] In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Strategien angewandt: Für die Chromophore, für die weitgehend gut separierte Fluoreszenz-Spektren vorlagen, wurde das Fluoreszenzspektrum als Referenzspektrum für den HOMO - LUMO Übergang in die Flanke bei niedriger Energie eingepasst. Diese Näherung ist sinnvoll, da das Fluoreszenzspektrum nach der Regel von Kasha^[110] nur den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ darstellt und es sich bei diesem normalerweise um den HOMO - LUMO Übergang handelt. Eine solche Anpassung ist in Abb. 4.21 gezeigt. Für alle anderen Chromophore mit stark überlagerten Banden wurde ebenfalls eine Anpassung mittels Gaussfunktionen vorgenommen, die jedoch wesentlich unsichere Ergebnisse lieferte.

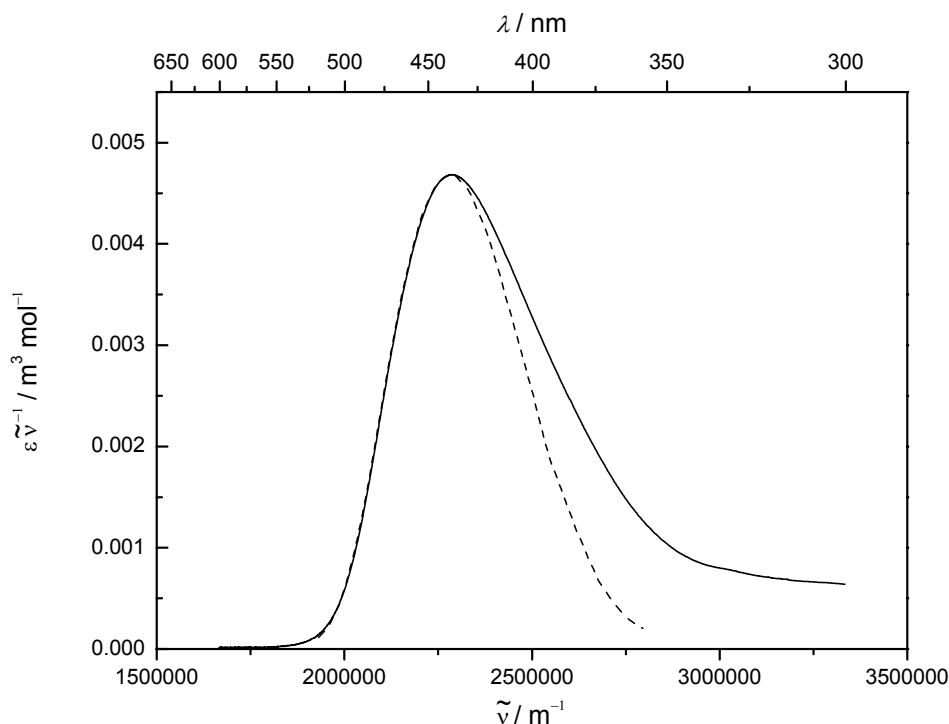


Abb. 4.21: Anpassung des UV/Vis-Spektrums von **6** (durchgezogene Linie) durch das Fluoreszenzspektrum (unterbrochene Linie).

Die UV/Vis-Spektren der OPVs (**5** und **6**) und der OPEs (**7** - **10**) zeigen außerdem bei Vergrößerung der Kettenlänge eine deutliche hypsochrome Verschiebung. Dieser Sachverhalt widerspricht der allgemeinen Erwartung einer bathochromen Verschiebung bei Vergrößerung des Donor-Akzeptor-Abstandes, da durch eine Verlängerung der Konjugationslänge die Größe des Potentialtopfes, in dem sich die π -Elektronen bewegen, vergrößert wird. Dadurch sollten die Energieniveaus, analog zum „Elektron im Kasten“-Problem, enger zusammenrücken, wodurch eine Verringerung der Energiedifferenzen entsteht. Dies scheint für die vorgestellten Chromophore auf den ersten Blick nicht der Fall zu sein. Um diesen Widerspruch zu klären, untersuchte Meier *et al.* das Absorptionsverhalten mittels semiempirischer Methoden.^[89, 90] Er fand, dass der Anteil des HOMO-LUMO-Übergangs an der langwelligsten Absorptionsbande mit steigender Kettenlänge immer geringer wird. Dadurch werden andere lokale Anregungen des π -Systems wesentlich relevanter. Diese spielen für den Ladungstransfer innerhalb des Moleküls (ICT) jedoch nur noch eine untergeordnete Rolle. Es entsteht dadurch der Eindruck, dass die elektronische Absorptionsbande des Moleküls in hypsochrome Richtung verschoben würde, tatsächlich liegt jedoch lediglich eine Abnahme des ICT bei der elektronischen Anregung des π -Systems vor. Diese resultiert aus einer geringeren Beteiligung von polaren Zu-

ständen am Übergang, so dass die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel reduziert wird. Es handelt sich also eher um eine weniger stark ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden der höheren Homologen als um eine wirkliche hypsochrome Verschiebung, die eine Verringerung des Dipolmomentes im Anregungszustand vermuten ließe.

Einen besseren Einblick in die elektronische Struktur des Grund- bzw. Anregungszustandes bietet auch hier die EOA-Messung. Leider konnte diese Messung nur für die Substanzen **5** - **9** durchgeführt werden, Substanz **10** lieferte ein zu stark von Bandenüberlagerungen geprägtes EOAM-Spektrum welches eine Auswertung unmöglich machte. Es sei an dieser Stelle noch einmal daran erinnert, dass die EOAM-Technik nur in vollem Maße für isolierte elektronische Absorptionsbanden gilt und auch nur für solche gute Resultate liefern kann.

Die EOAM Spektren der Chromophore sind in den Abbn. 4.22 - 4.26 dargestellt.

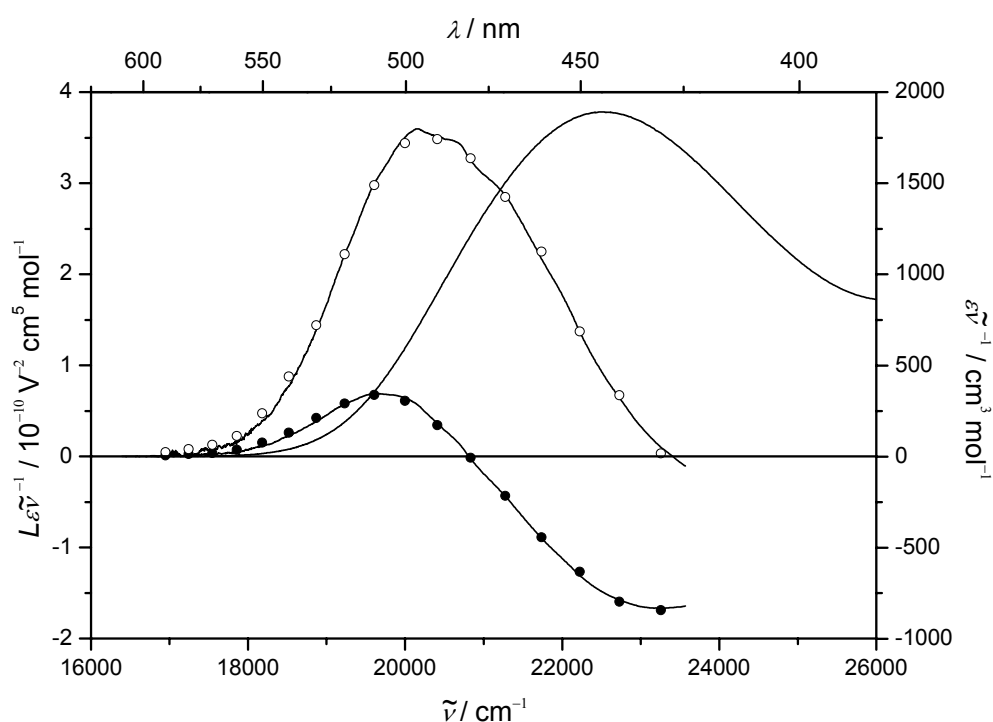


Abb. 4.22: EOAM von **5** in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (○) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (●) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

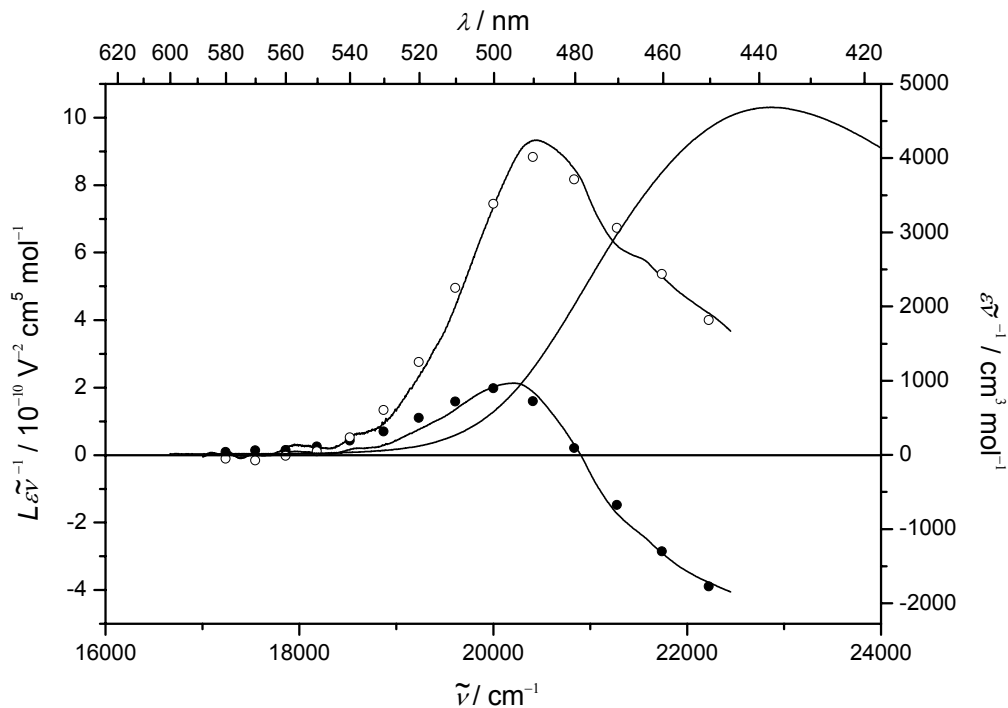


Abb. 4.23: EOAM von **6** in Chloroform. Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

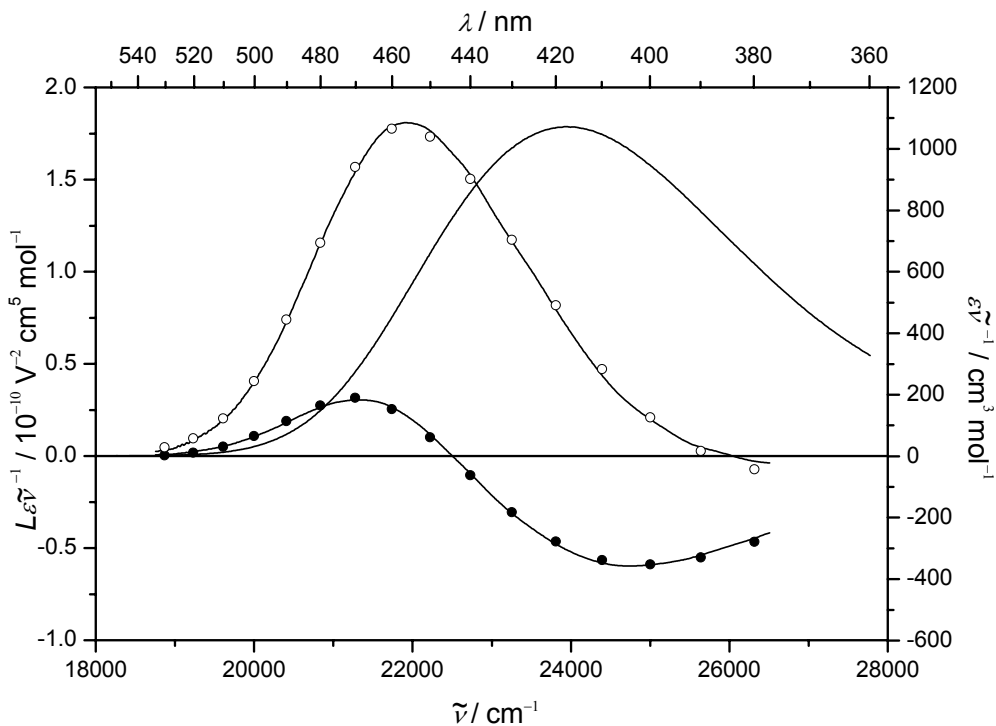


Abb. 4.24: EOAM von **7** in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

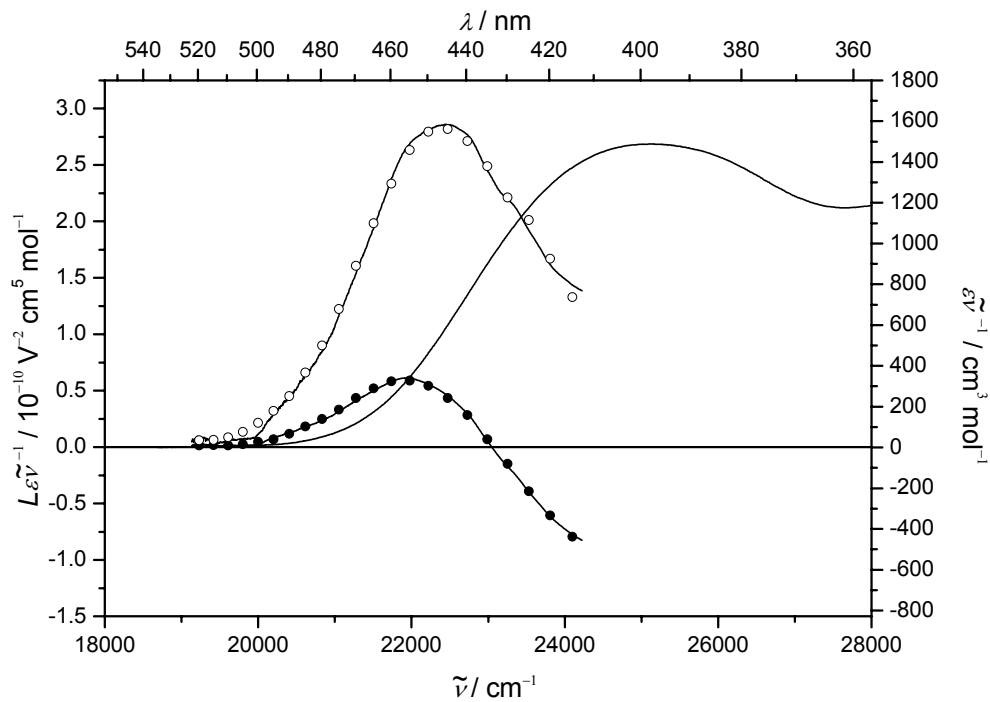


Abb. 4.25: EOAM von **8** in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

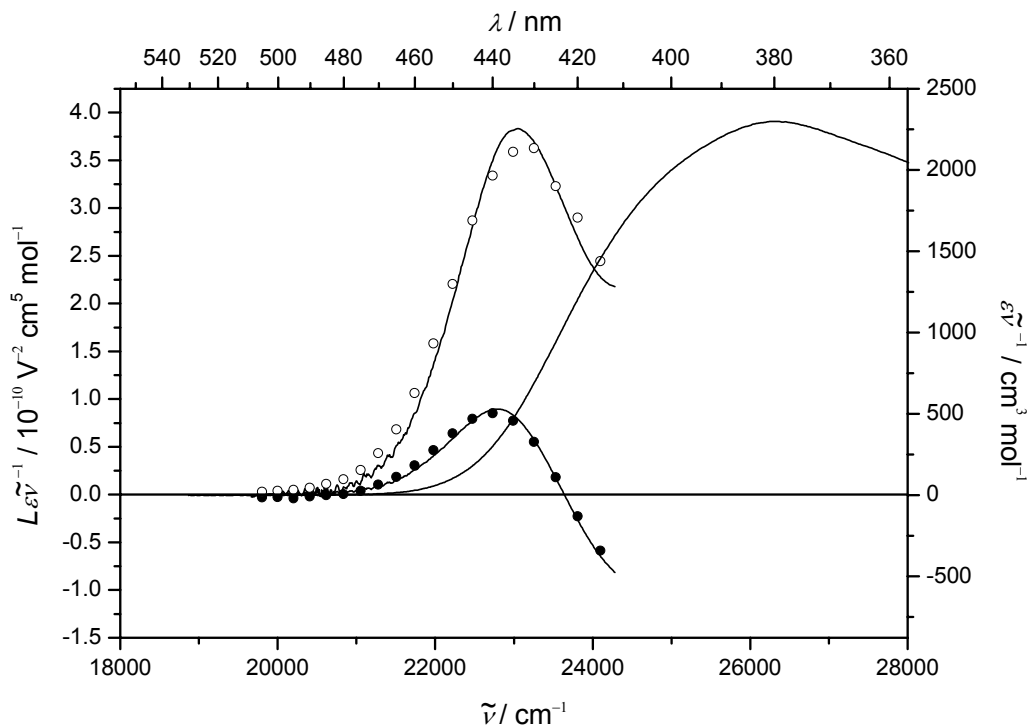


Abb. 4.26: EOAM von **9** in 1,4-Dioxan. Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist für alle Chromophore durchweg als sehr gut zu bezeichnen. Dies ist nicht trivial, da es sich bei den untersuchten Farbstoffen um recht komplexe Donor-Akzeptor-Systeme handelt, mit mehreren überlagerten Absorptionsbanden. Deshalb wurde die Anpassung nur für die energetisch am niedrigsten liegende Bande durchgeführt. Diese gehört im Allgemeinen zum Übergang zwischen HOMO und LUMO und ist verantwortlich für den ICT. Bei keiner Substanz war es möglich die Anpassung über das gesamte Spektrum auszudehnen, was die Annahme bestärkt, dass es sich bei den Banden um eine Überlagerung aus mehreren Übergängen handelt. Die Substanzen wurden jeweils mindestens zweimal gemessen und nach Vergleich der L -Werte über die Messungen gemittelt. Substanz **6** konnte wegen ihrer schlechten Löslichkeit nicht in Dioxan untersucht werden. Als adäquates Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, was allerdings als oberes Limit an Polarität für Lösungsmittel zu sehen ist die in der EOAM verwendet werden können.

Alle Chromophore zeigen einen positiven Elektrodichroismus. Der Elektrodichroismus wird durch Ausrichtung eines kleinen Anteils der Chromophore im Feld hervorgerufen. Liegt das Übergangsdipolmoment parallel zum Grundzustandsdipolmoment, so erhält man auf diese Weise eine Verstärkung der Absorption des parallel zum Feld polarisierten Lichtes. Dieses Verhalten deutet auf das Vorhandensein eines großen Dipolmomentes hin, welches für die Orientierung der Moleküle essenziell ist. Des Weiteren erkennt man deutlich den Bandenverschiebungseffekt, welcher allerdings auf Grund der Überlagerung der Absorptionsbanden nur schwer quantitativ auswertbar ist. Es ist jedoch klar zu erkennen, dass durchweg eine bathochrome Verschiebung gegenüber dem Absorptionsspektrum vorliegt. Dies kann nur durch eine positive Dipoldifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand erklärt werden. Die Blauverschiebung der Spektren der länger-kettigen Chromophore ist also nicht auf deren elektronische Natur zurückzuführen, sondern auf einen geringeren Anteil an ICT am elektronischen Übergang. Die erhaltenen molekularen Daten sind in den Tabn. 4.7 und 4.8 festgehalten. Für Substanz **10** konnten keine konsistenten EOAM Ergebnisse erhalten werden. Die Bandenüberlagerung ist für diesen Chromophor so stark, dass zu wenige Messpunkte in die multilineare Anpassung eingehen konnten.

Die untersuchten OPVs und OPEs weisen durchweg eher moderate Dipolmomente auf. Dies überrascht, da man bei einer Verlängerung eines Chromophors um mehrere Konjugationseinheiten eine deutliche Vergrößerung des Dipolmomentes erwarten würde. Es scheint, dass nur bei den kürzestkettigen Vertretern dieser Chromophorklassen noch eine sub-

stanziale Verzerrung des π -Systems durch die Donor- und Akzeptoreinheiten möglich ist. Bei einer größeren Kettenlänge ist dies zunehmend nicht mehr der Fall, was man auch an der erheblichen Verringerung der Dipoldifferenz für **6** und **9** erkennen kann. Die Donorfunktion der Amino-, bzw. die Akzeptorfunktion der Nitro-Gruppe ist hier nicht stark genug um eine große Verschiebung der Elektronen zu bewirken. Dies wäre jedoch für einen optimalen Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung notwendig, da diese von einem ausgeprägten ICT Übergang abhängig ist. Die zunehmende Vergrößerung der Konjugationslänge scheint also in diesem Fall keinen kontinuierlichen Zuwachs der NLO-Eigenschaften mit sich zu bringen.

Tab. 4.7: Molekulare Daten der OPVs aus UV/Vis^{a.)}- und EOA-Messungen^{b.)} bzw. aus ZNM-Näherung^{c.)}. Messungen in 1,4-Dioxan und Chloroform bei 298 K.

	5	6
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	440.9	433.6
$\varepsilon / \text{m}^2 \text{mol}^{-1 \text{a.)}}$	4280	12414
$\mu_{\text{ag}} / 10^{-30} \text{C m}^{\text{a.)}}$	29.3	45.5
$\mu_{\text{g}} / 10^{-30} \text{C m}^{\text{b.)}}$	25.0 ± 0.8	17.8 ± 1.9
$\Delta\mu / 10^{-30} \text{C m}^{\text{b.)}}$	92.8 ± 3.1	39.1 ± 8.9
$c^{\text{2 b.)c.)}}$	0.077 ± 0.004	0.303 ± 0.045
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2 \text{b.)c.)}}$	236 ± 8	252 ± 56

Es ist außerdem zu erkennen, dass, wie schon durch die MO-Betrachtungen angedeutet, die hypsochrome Verschiebung der Absorption nicht durch eine Umkehr der Donor-Akzeptor-Funktion im Molekül begründet ist. Die Dipoldifferenzen sind für alle Chromophore positiv, d.h. es liegt auf jeden Fall eine bathochrome Verschiebung gegenüber der Absorption in der

Gasphase vor. Lediglich die Anteile am elektronischen Übergang verschieben sich zu Ungunsten des HOMO-LUMO-Überganges, so dass der Eindruck einer scheinbar hypsochromen Verschiebung entsteht. Diese Schlussfolgerung ist konsistent mit der beobachteten Verringerung der Dipoldifferenz, da diese bei solchen Molekülen hauptsächlich auf den HOMO-LUMO-Übergang zurückzuführen ist.

Tab. 4.8: Molekulare Daten der OPEs aus UV/Vis^{a.)}- und EOA-Messungen^{b.)} bzw. aus ZNM-Näherung^{c.)}. **7 - 9** Messungen in 1,4-Dioxan, **10** in Toluol bei 298 K.

	7	8	9	10
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	415.0	392.1	382.0	380.2
$\varepsilon / \text{m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ a.)}$	2576	3766	6306	7981
$\mu_{\text{ag}} / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{a.)}}$	23.4	26.4	34.3	–
$\mu_{\text{g}} / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	21.5 ± 0.4	24.9 ± 1.8	24.5 ± 4.3	–
$\Delta\mu / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	78.1 ± 1.4	93.4 ± 7.0	51.7 ± 11.3	–
$c^{\text{2 b.)c.)}$	0.118 ± 0.003	0.065 ± 0.008	0.142 ± 0.036	–
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2} \text{ b.)c.)}$	112 ± 2	152 ± 11	135 ± 29	–

Der Vergleich zwischen Substanz **5** und **8**, die beide die gleiche Anzahl an Wiederholungseinheiten besitzen, liefert wichtige Erkenntnisse bezüglich der Konjugationseffizienz einer Ethen-, bzw. Ethineinheit. Die Ergebnisse der optischen und elektrooptischen Messungen zeigen, dass sowohl die optischen als auch die elektronischen Eigenschaften der beiden Moleküle recht ähnlich sind. Lediglich das Übergangsdipolmoment und der molare dekadische Absorptionskoeffizient sind für **5** etwas größer als für **8**. Daraus sollte jedoch eine merkliche

Erhöhung der nichtlinear-optischen Eigenschaften von **5** entstehen, was man an dem deutlich höheren Zweiniveau-Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung erkennt.

4.1.2.2 Dichte- und Refraktionsmessungen, Berechnung des molaren Volumens

Für die Chromophore, von denen ausreichende Mengen vorhanden waren, wurden sowohl Dichte als auch Refraktionsmessungen durchgeführt. War dies nicht der Fall, wurde das molekular Volumen mittels semiempirischer Geometrieoptimierungen abgeschätzt. Auf Grund der Größe der Moleküle konnte WinMOPAC nicht verwendet werden, sondern es musste auf das Programmpaket GAUSSIAN^[111] zurückgegriffen werden, wobei ebenfalls der AM1 Hamilton-Operator verwendet wurde. Eine auf diese Weise optimierte Struktur ist in Abb. 4.27 gezeigt.

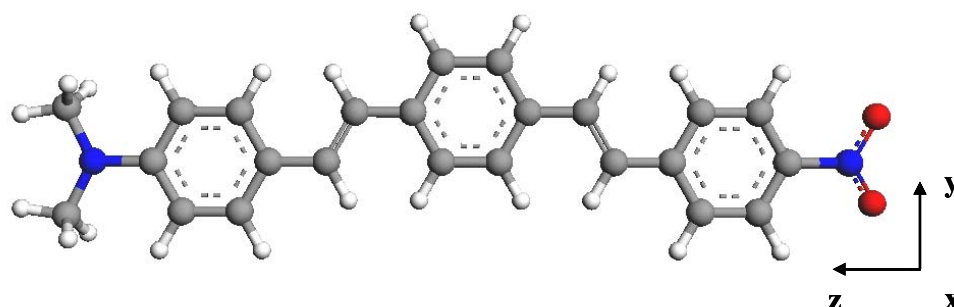


Abb. 4.27: AM1 optimierte Struktur von **5**.

Auf die erhaltenen geometrischen Abmessungen der Moleküle werden jeweils die entsprechenden Wirkungsradien nach Briegleb^[112] hinzu addiert. Zusätzlich wird eine empirische Größenkorrektur nach Liptay^[64] um $4 \cdot 10^{-11}$ m durchgeführt. Die Ausdehnung des Moleküls in x -Richtung wurde mit der Benzolringdicke gleichgesetzt. Die Wirkungsradien für die relevanten Atome sind:

Tab. 4.9: Wirkungsradien und Benzolringdicke nach Briegleb.^[112]

$r_H / 10^{-10} \text{ m}$	1.2
$r_O / 10^{-10} \text{ m}$	1.4
$r_{Benzol} / 10^{-10} \text{ m}$	3.7

Die Polarisierbarkeit erster Ordnung wurde für diese Substanzen unter der Verwendung von Polarisierbarkeitsinkrementen abgeschätzt.^[23, 112] Zu diesen Werten für die Polarisierbarkeiten der σ -Bindungen wurden zusätzlich die Zwei-Niveau-Beiträge nach Gl. (2.2.26) addiert. Mit den so erhaltenen Polarisierbarkeiten, sowie den Dipolmomenten aus der EOA-Messung kann auf die entsprechende statische bzw. dynamische MMG zurückgerechnet werden. Dies geschieht wie in Abschnitt 4.1.1.2 beschrieben, wobei das Onsager-Modell verwendet wurde. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen bzw. Berechnungen sind in den Tabn. 4.10 und 4.11 aufgeführt.

Tab. 4.10: Ergebnisse der Dichte^{b.)}- und Refraktionsmessungen^{f.)}, sowie GAUSSIAN Ergebnisse^{a.)} für die Grundzustandsdaten der OPVs. ^{c.)} abgeschätzte Werte, ^{d.)} zurückgerechnet mittels EOAM Dipolmoment, ^{e.)} zurückgerechnet aus abgeschätzten Polarisierbarkeiten.

	5	6
$a_x / 10^{-10} \text{ m}^{\text{a.)}}$	2.3 ± 0.3	–
$a_y / 10^{-10} \text{ m}^{\text{a.)}}$	7.2 ± 0.3	–
$a_z / 10^{-10} \text{ m}^{\text{a.)}}$	24.0 ± 0.5	–
$V_m / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$975 \pm 18^{\text{a.)}}$	$1174 \pm 9^{\text{b.)}}$
$\alpha_x / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	2.4 ± 0.4	37.9 ± 0.4
$\alpha_y / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	40.7 ± 0.5	66.9 ± 0.5
$\alpha_z / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	69.2 ± 0.7	140.0 ± 0.7
$Z_2^{(1)*}(0,0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ d.)}$	712 ± 8	1740 ± 80
$\zeta_2^{(1)*}(0;0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ d.)}$	601 ± 7	1624 ± 70
$Z_2^{(1)*}(-\omega; \omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$19 \pm 1^{\text{e.)}}$	$58 \pm 3^{\text{f.)}}$
$\zeta_2^{(1)*}(-\omega; \omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$30 \pm 1^{\text{e.)}}$	$66 \pm 2^{\text{f.)}}$

Tab. 4.11: Ergebnisse der Dichte^{b.)}- und Refraktionsmessungen^{f.)}, sowie GAUSSIAN Ergebnisse^{a.)} für die Grundzustandsdaten der OPEs. ^{c.)} abgeschätzte Werte, ^{d.)} zurückgerechnet mittels EOAM Dipolmoment, ^{e.)} zurückgerechnet aus abgeschätzten Polarisierbarkeiten.

	7	8	9
$a_x / 10^{-10} \text{ m}^{\text{ a.)}}$	2.3 ± 0.3	2.3 ± 0.3	2.3 ± 0.3
$a_y / 10^{-10} \text{ m}^{\text{ a.)}}$	3.8 ± 0.3	3.8 ± 0.3	3.8 ± 0.3
$a_z / 10^{-10} \text{ m}^{\text{ a.)}}$	9.3 ± 0.3	12.7 ± 0.3	16.1 ± 0.3
$V_m / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$620 \pm 5^{\text{ b.)}}$	$271 \pm 5^{\text{ a.)}}$	$344 \pm 1^{\text{ a.)}}$
$\alpha_x / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	0.1 ± 0.5	2.4 ± 0.5	0.6 ± 0.5
$\alpha_y / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	19.8 ± 0.5	40.7 ± 0.5	47.2 ± 0.5
$\alpha_z / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ c.)}$	53.7 ± 0.5	69.2 ± 0.5	88.4 ± 0.5
$Z_2^{(1)*}(0,0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ d.)}$	573 ± 10	451 ± 10	564 ± 8
$\zeta_2^{(1)*}(0;0) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ d.)}$	100 ± 10	374 ± 8	468 ± 7
$Z_2^{(1)*}(-\omega;\omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$16 \pm 1^{\text{ f.)}}$	$28 \pm 1^{\text{ e.)}}$	$33 \pm 1^{\text{ e.)}}$
$\zeta_2^{(1)*}(-\omega;\omega) / 10^{-16} \text{ C m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$22 \pm 1^{\text{ f.)}}$	$274 \pm 1^{\text{ e.)}}$	$323 \pm 1^{\text{ e.)}}$

Sowohl die OPVs als auch die OPEs zeigen mit wachsender Kettenlänge ein Anstieg der Werte für die molaren Polarisierbarkeiten erster Ordnung. Dies ist auch anhand der dramatischen Änderung der elektronischen Struktur durch Verlängerung der Konjugationslänge zu erwarten. Lediglich die deutlich zu kleinen Molvolumina für **8** und **9** bedürfen weiterer Untersuchungen. Der Trend für die zurückgerechneten PMG und MMG dieser Chromophore zeigt einen wesentlich plausibleren Verlauf, so dass man generell von zufrieden stellenden

einen wesentlich plausibleren Verlauf, so dass man generell von zufrieden stellenden Ergebnissen sprechen kann. Es ist festzuhalten, dass der Weg über abgeschätzten Moleküldaten zu durchaus konsistenten Werten für die molekularen Modellgrößen führt. Somit konnten diese zur Auswertung der im nächsten Abschnitt vorgestellten konzentrationsabhängigen EFISHG Messungen herangezogen werden.

4.1.2.3 EFISHG-Messungen

Da alle Chromophore dieser Serien ein zu großes Fluoreszenzsignal im Bereich der frequenzverdoppelten Welle zeigten, war es nicht möglich sinnvolle HRS-Messungen durchzuführen. Die in unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung stehenden Techniken bieten hierfür keine ausreichende Fluoreszenzunterdrückung.

Aus diesem Grund wurden an den OPVs und OPEs EFISHG-Untersuchungen unternommen, um die NLO-Eigenschaften direkt zu bestimmen. Es handelt sich bei dieser Methode um einen kohärenten Streuprozess, wodurch das Messsignal nicht durch Fluoreszenzanteile verfälscht werden kann. Die EFISHG-Messungen wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, in 1,4-Dioxan durchgeführt. Für **5** mussten hierbei Absorptionskorrekturen verwendet werden ($\epsilon^{(532\text{nm})} = 148 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$). In den Abb. 4.28 - 4.34 sind beispielhaft direkte Ergebnisse der Messungen mit deren Anpassungen gezeigt und die Regressionen zur Bestimmung der PMGs.

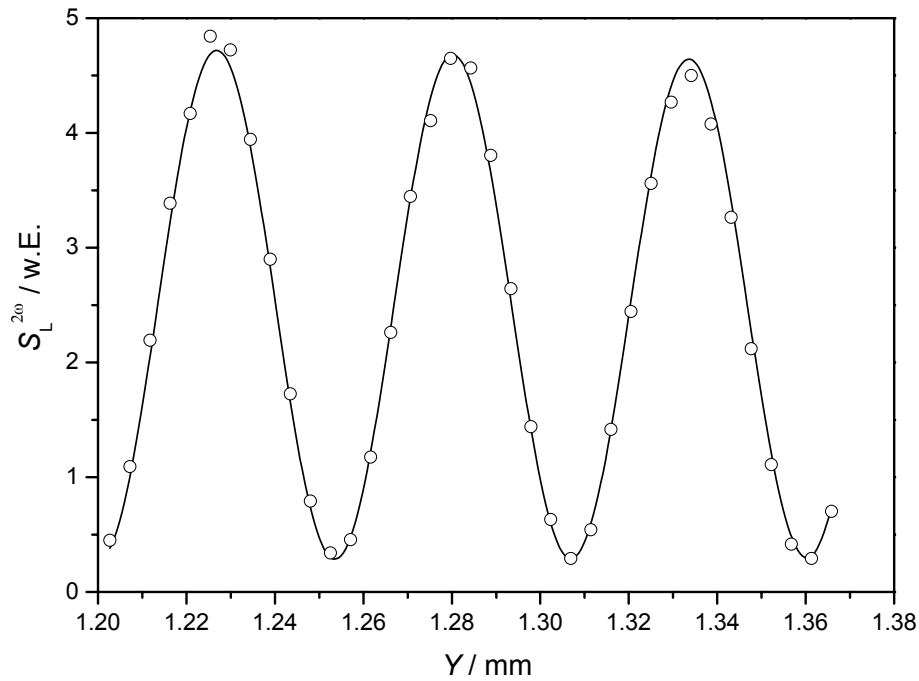


Abb. 4.28: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an 5 in 1,4 Dioxan bei 298 K. Der Chromophor zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen $\varepsilon^{(532\text{nm})} = 148 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

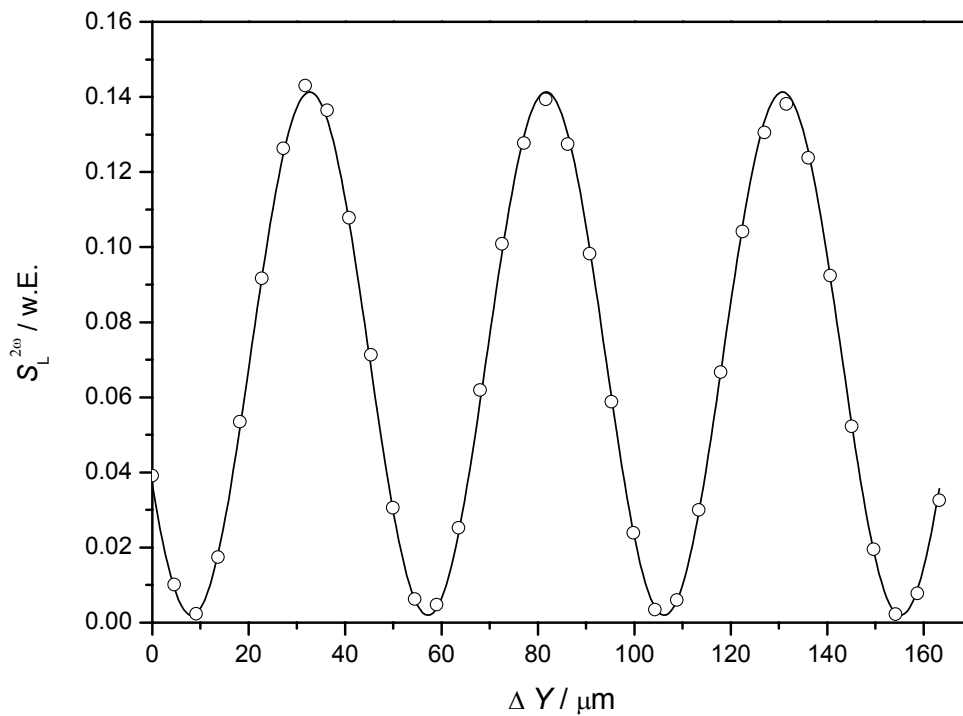


Abb. 4.29: Messwerte und Regression der EFISHG-Messung an 7 in 1,4 Dioxan bei 298 K. Der Chromophor zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

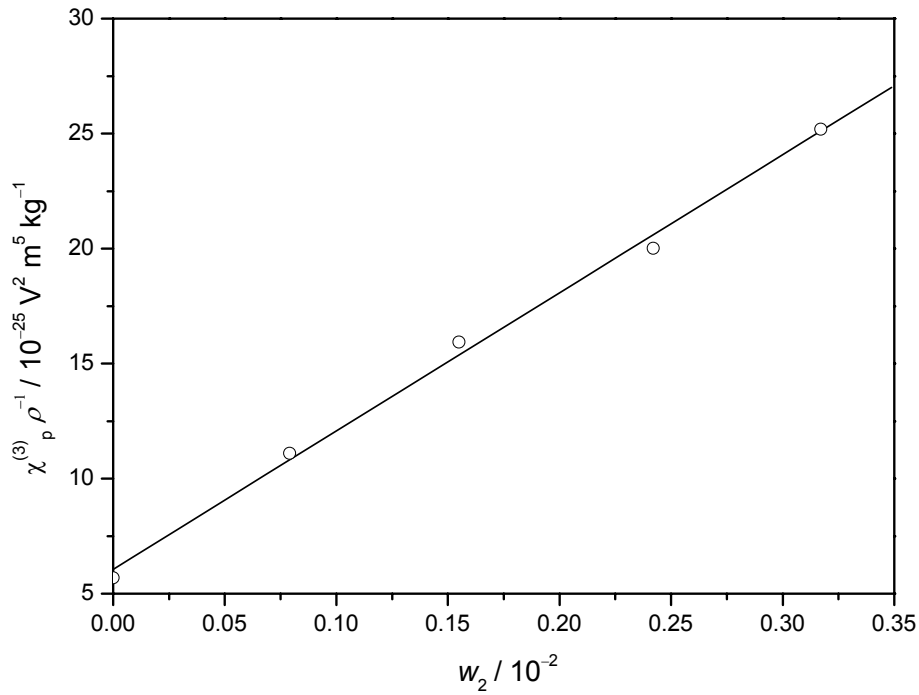


Abb. 4.30: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an **5** in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

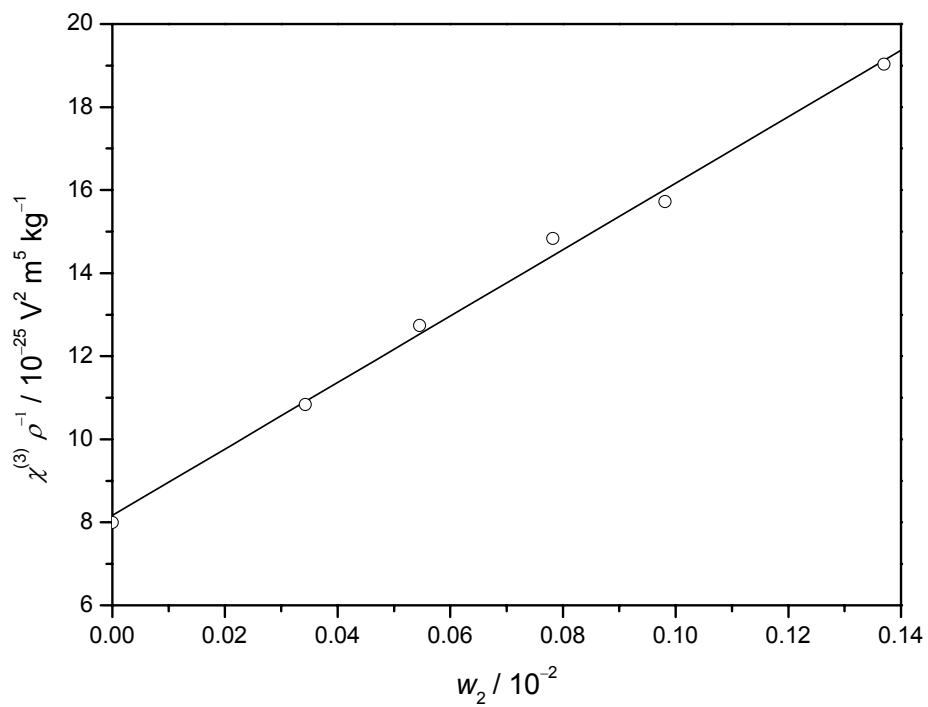


Abb. 4.31: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an **6** in Dichlormethan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

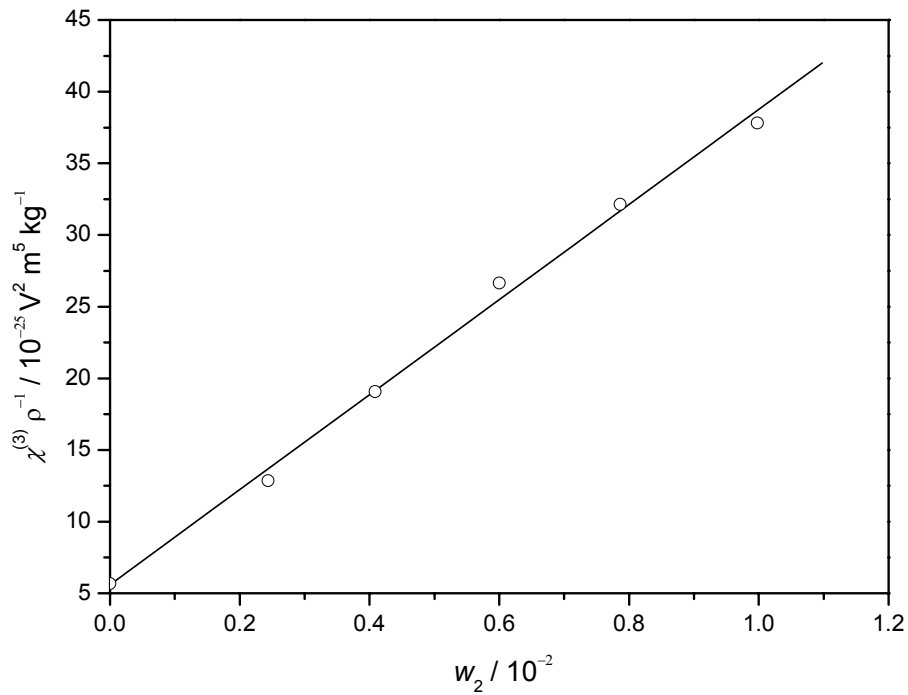


Abb. 4.32: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 7 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

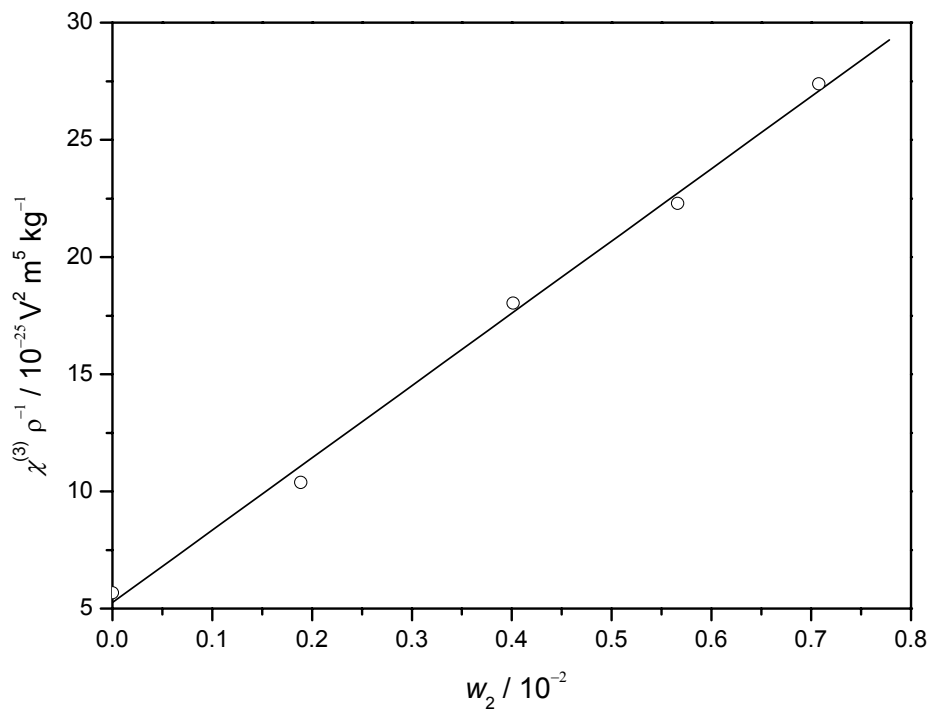


Abb. 4.33: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an 8 in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

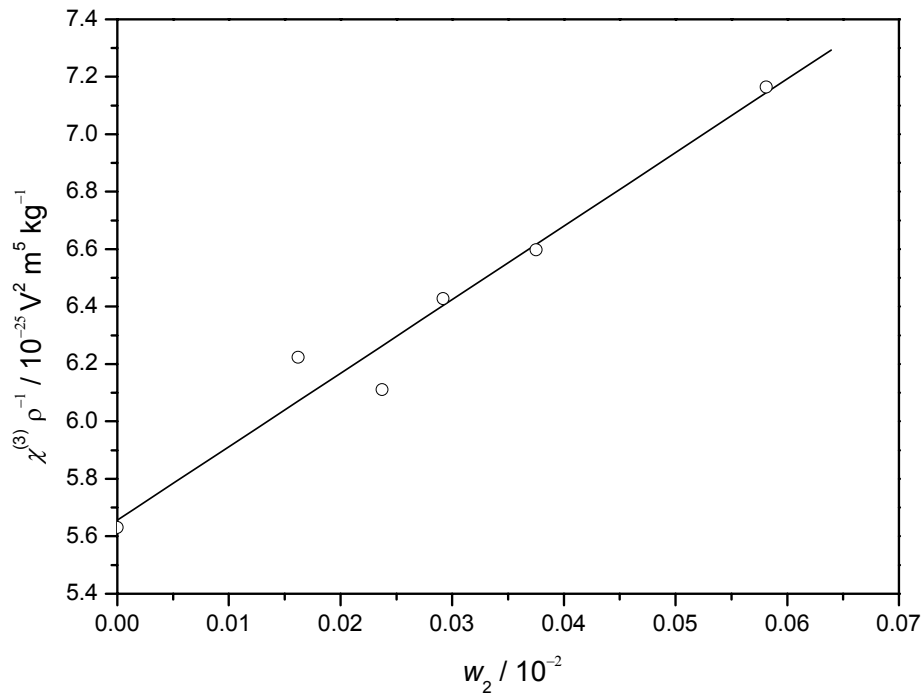


Abb. 4.34: Messwerte und lineare Regression der konzentrationsabhängigen EFISHG-Messungen an **9** in Dioxan. Die Anpassung erfolgt nach Gl. (2.10.23).

Man erkennt, dass die Suszeptibilität dritter Ordnung der verschiedenen Substanzen eine eindeutig lineare Abhängigkeit von der Konzentration aufweist. Es gibt lediglich ein paar statistische Abweichungen von der Anpassung gemäß der Theorie der PMG. Diese Abweichungen sind am deutlichsten für Chromophor **9**. Bei den EFISHG-Messungen dieses Chromophors traten auch die größten Schwierigkeiten bei der Messung auf, da nur sehr geringe Mengen der Substanz für die Messdauer in Lösung gebracht werden konnten. Der Chromophor zeigt jedoch ein ausreichend großes nichtlineares Antwortverhalten, so dass die Signale trotzdem ausgewertet werden konnten. Das Antwortverhalten der verschiedenen Lösungen unterscheidet sich hierbei nur sehr wenig vom Antwortverhalten des reinen Lösungsmittels und man arbeitet am Limit des Auflösungsvermögens des verwendeten Aufbaus. Zieht man diesen Sachverhalt in Betracht, so ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie als sehr zufrieden stellend einzustufen.

Für **7** musste auf das Lösungsmittel Dichlormethan zurückgegriffen werden. Der langkettigste Vertreter der OPV-Reihe ist nur gut in chlorierten Lösungsmitteln handhabbar.

Demzufolge sind die erhaltenen Werte für die Polarisierbarkeit β nur eingeschränkt mit den Ergebnissen der Messungen der anderen Chromophore, die in Dioxan durchgeführt wurden, zu vergleichen.

Die Ergebnisse der EFISHG-Messungen sind in den Tabn. 4.12 und 4.13 zusammengefasst.

Tab. 4.12: Ergebnisse der EFISHG-Messungen an den OPVs.

	5	6
$Z_{2zzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	3913 ± 2	6661 ± 2
$\zeta_{2zzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	3908 ± 2	6662 ± 2
$\mu_z^g \cdot \beta_{zzz} / 10^{-80} \text{ C}^2 \text{ m}^4 \text{ V}^{-2}$	19274 ± 12	12602 ± 5
$\beta_{zzz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	716 ± 31	708 ± 45
$\beta_{zzz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ a.)}}$	186 ± 8	205 ± 13

Die EFISHG-Ergebnisse für die OPVs zeigen überraschenderweise einen etwas niedrigeren Wert der dynamischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung für den längerkettigen Vertreter dieser Stoffklasse. Es wäre zu erwarten, dass der Wert mit steigender Kettenlänge ebenfalls ansteigt. Jedoch ist in diesem Fall zu berücksichtigen, dass es sich um Messungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln handelt und dass man einen sinnvollen Vergleich deshalb nur bedingt anstellen kann. Extrapoliert man die Polarisierbarkeit auf unendliche Wellenlängen bzw. statische Frequenzen, so erhält man den erwarteten Trend für die Hyperpolarisierbarkeit. Dies macht noch einmal deutlich, dass es zwingend notwendig ist, solche Größen immer im konvergenten statischen Limit zu betrachten. Alle anderen Vergleiche würden hier zu falschen Schlussfolgerungen führen.

Tab. 4.13: Ergebnisse der EFISHG-Messungen an den OPEs.

	7	8	9
$Z_{2zzzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	1691 ± 7	1847 ± 7	1871 ± 2
$\zeta_{2zzzz}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	1686 ± 7	1841 ± 7	1864 ± 2
$Z_{2zxzx}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	453 ± 3	532 ± 3	–
$\zeta_{2zxzx}^{(3)*} / 10^{-36} \text{ C m}^4 \text{ V}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	452 ± 3	530 ± 3	–
$\zeta_{2zzzz}^{(3)*} / \zeta_{2zxzx}^{(3)*}$	3.73 ± 0.03	3.47 ± 0.02	–
$\mu_z^g \cdot {}^1\beta / 10^{-80} \text{ C}^2 \text{ m}^4 \text{ V}^{-2}$	7650 ± 27	8576 ± 27	9193 ± 12
$\mu_z^g \cdot {}^2\beta / 10^{-80} \text{ C}^2 \text{ m}^4 \text{ V}^{-2}$	8628 ± 43	9317 ± 43	–
${}^1\beta / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	306 ± 16	367 ± 20	337 ± 14
${}^2\beta / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	345 ± 22	398 ± 25	–
${}^2\beta - {}^1\beta / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	39 ± 1	31.66 ± 1	–
$\beta_{zzz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	326 ± 21	382 ± 24	337 ± 14
$\beta_{zzz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	108 ± 7	151 ± 9	143 ± 6

Die EFISHG-Messungen für **7** und **8** wurden sowohl mit senkrecht als auch mit parallel zum angelegten Feld polarisiertem Licht durchgeführt. Die Struktur der Chromophore ist auf dem ersten Blick rein eindimensional, jedoch ist das Vorhandensein von Querkomponenten in der EFISHG-Linearkombination nicht von vorneherein auszuschließen. Die beiden Linearkombinationen ${}^1\beta$ und ${}^2\beta$ sind im Rahmen der Fehlertoleranzen recht ähnlich. Zudem liegt das

Verhältnis aus $\zeta_{2ZZZZ}^{(3)*}$ und $\zeta_{2ZXXZ}^{(3)*}$, wie in Gl. (2.10.33) beschrieben nahe bei einem Wert von drei. Durch diese überzeugenden Ergebnisse wurde auf eine polarisationsabhängige Messung für **9** verzichtet. Außerdem konnte nicht genügend Chromophor in Lösung gebracht werden, um eine aussagekräftige Messung mit senkrecht polarisiertem Licht durchführen zu können. Die Signale sind hierbei wesentlich kleiner als bei der Parallelmessung und das Signal/Rausch-Verhältnis damit wesentlich ungünstiger. Die zum besseren Verständnis zuerst vorgestellten OPVs erhielt der Arbeitskreis nach den OPEs. Aus den Erfahrungen mit den OPEs heraus wurden daher für die OPVs ebenfalls nur Parallelmessungen durchgeführt.

Die β -Werte wurden mittels der aus den EFISHG-Messungen erhaltenen Produkte von Polarisierbarkeit zweiter Ordnung und Grundzustandsdipolmoment mittels der EOAM-Daten für die Dipolmomente ausgewertet. Vergleicht man die Werte für die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung der OPEs miteinander, so erkennt man, dass sich hier der überraschende Trend für die dynamischen Polarisierbarkeiten auch bei Extrapolation auf verschwindende Frequenzen fortsetzt. Die β -Werte steigen zunächst mit Verlängerung der Konjugationslänge an, stagnieren jedoch bei einer weiteren Ausdehnung des π -Systems auf drei Wiederholeinheiten. Dieser Trend ist absolut konsistent mit den aus den EOAM-Daten berechneten Polarisierbarkeiten.

4.1.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der EOA- und der EFISHG-Messungen werden in diesem Abschnitt vergleichend gegenübergestellt. Zusätzlich werden die Gütezahlen β^0 / M für die verschiedenen Chromophore mit der Gütezahl von pNA verglichen, welches der Prototyp eines gut transparenten, effizienten NLOphors ist.

In Tab. 4.14 sind die Ergebnisse der optischen-, elektrooptischen und nichtlinear-optischen Messmethoden gegenübergestellt.

Tab. 4.14: Vergleich der Ergebnisse aus UV/Vis^{a.)}-, EOAM^{b.)}- und EFISHG^{c.)}- Messungen an den OPVs und OPEs. ^{d.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10), ^{e.)} EOAM in Chloroform, EFISHG in Dichlormethan.

	5	6 ^{e.)}	7	8	9
$M / \text{g mol}^{-1}$	735.13	939.4	574.88	675.00	775.11
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	440.9	433.0	415.0	392.1	382.0
$\varepsilon / \text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{a.)}$	4280	10753	2576	3766	6306
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2} \text{b.)}, \text{d.)}$	910 ± 31	895 ± 199	337 ± 6	384 ± 28	318 ± 68
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2} \text{c.)}$	716 ± 31	708 ± 45	326 ± 21	382 ± 24	337 ± 14
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C V}^{-2} \text{m}^3 \text{b.)}$	236 ± 8	252 ± 56	112 ± 2	152 ± 11	135 ± 29
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2} \text{c.)}, \text{d.)}$	186 ± 8	199 ± 13	108 ± 7	151 ± 9	143 ± 6
$\frac{\beta_{\text{zzz}}^0}{M}$ rel.	3.27 ± 0.11	2.72 ± 0.60	1.98 ± 0.04	2.29 ± 0.17	1.77 ± 0.38
$\frac{\beta_{\text{zzz}}^0}{M}$ rel.	2.57 ± 0.11	2.16 ± 0.14	1.91 ± 0.06	2.28 ± 0.13	1.87 ± 0.08

Für beide Chromophorklassen gilt, dass bei Verlängerung der Konjugationslänge eine hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum auftritt. Diese Eigenschaft ist eine hervorragende Verbesserung gegenüber herkömmlichen Chromophoren, bei denen meist eine bathochrome Verschiebung des Spektrums mit steigender Kettenlänge auftritt. Diese Verschiebung ist allerdings durch einen geringeren Anteil an ICT bei der elektronischen Anregung bedingt und deshalb nicht sehr vorteilhaft für die NLO-Eigenschaften der Substanzen. Tatsächlich wird beobachtet, dass die Größe der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung nicht wie erwartet mit der Kettenverlängerung zunimmt. Das Übergangsdipolmoment der Chromophore

nimmt zwar, wie erwartet, mit steigender Zahl der Wiederholungseinheiten zu, die Effizienz des ICT nimmt jedoch gleichzeitig ab. Diese Trends führen dazu, dass es für die OPEs andeutenungsweise einen Sättigungswert für β gibt, der schon ab Chromophor **8** erreicht ist. Dies ist konsistent mit den von Meier *et al* vor kurzem veröffentlichten Erkenntnissen über Zusammenhänge zwischen Kettenverlängerung und Donor- und Akzeptor-Stärke.^[113] Die Chromophore wurden dort durch Frequenzverdreifungsexperimente (engl. Third Harmonic Generation, THG) untersucht, die i. A. etwas größere Unsicherheiten in den Werten für die Hyperpolarisierbarkeiten liefern.^[42] Diese Resultate werden auch durch Untersuchungen von Ledoux *et al* gestützt.^[114] Andere Untersuchungen auf diesem Gebiet beschreiben ausgehend von der elektronischen Natur des kürzesten Chromophors einer Serie hingegen ein starkes Anwachsen der Nichtlinearität mit wachsender Konjugationslänge.^[115, 116] Durch weitere Kettenverlängerung kann für die vorliegenden Moleküle jedoch keine deutliche Verbesserung der nichtlinearen Eigenschaften erreicht werden. Die Störung des sehr ausgedehnten π -Systems durch die Donor-Akzeptor-Kombination ist nicht stark genug um eine effektive Ladungstrennung bei der Anregung zu erreichen. Ein ähnliches Verhalten wird durch die beiden Vertreter **5** und **6** der OPV-Reihe angedeutet. Da für die vorliegende Arbeit nur zwei Moleküle dieser Reihe für Messzwecke in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen, kann man hier noch nicht von einem Trend sprechen. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass diese Chromophoreihe ein ähnliches Verhalten zeigen wird.

Vergleicht man die aus den EOAM-Daten errechneten Polarisierbarkeiten mit den aus den EFISHG-Messungen erhaltenen, so erkennt man für die OPVs deutliche Abweichungen zwischen den beiden Experimenten. Ein Grund hierfür könnte das Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Isomere sein, die man spektral nicht trennen kann, die aber deutlich unterschiedliche Eigenschaften bezüglich der Frequenzverdopplung aufweisen können. Da die Belichtungsdauer bei den EOA-Messungen deutlich unterschiedlich zum EFISHG-Experiment ist, kann hier wie schon bei Substanz **1** nicht ausgeschlossen werden, dass eine Isomerisierung stattfindet. Für **6** ist die Übereinstimmung zwischen EOAM und EFISHG deutlich besser. Damit konform ist die Beobachtung, dass **6** in Lösung wesentlich lichtstabiler als **5** war, welcher sich schon nach relativ kurzer Belichtungszeit zersetzte. Im Gegensatz zu den OPVs zeigen die OPEs eine geradezu perfekte Übereinstimmung für die beiden Experimente. Beachtet man zusätzlich, dass die polarisierten EFISHG-Experimente zeigten, dass diese Chromophore im Sinne der Definition als in sehr guter Näherung eindimensionale Systeme betrachtet werden können, so liefern diese Experimente eindeutig den Beweis, dass das ZNM eine hervorra-

gende Beschreibung der elektronischen Eigenschaften solcher Chromophore liefert. Dies zeigt außerdem, dass wir nach dem Neuaufbau der Apparatur in der Lage sind, solche Chromophore eindeutig zu charakterisieren und ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften mit höchster Präzision zu bestimmen.

Der direkte Vergleich der statischen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung der beiden Chromophorreihen macht die Vorteile der OPVs deutlich. Diese weisen bis zu dreimal größere Gütezahlen als *p*NA auf, obwohl sie eine wesentlich ungünstigere Molmasse besitzen. Zusätzlich zeigen sie hervorragende Transparenz im relevanten Bereich. Die OPEs zeigen ebenfalls eine signifikante Verbesserung der Gütezahl gegenüber *p*NA, wenn auch in geringerem Ausmaß. Da sich die beiden Chromophorreihen nur durch die Art der Hybridisierung ihrer Kohlenstoffatome in den Verbindungseinheiten unterscheiden ist der Grund für dieses Verhalten hier zu suchen. Tatsächlich findet sich in der Literatur der Hinweis, dass eine effizientere Konjugation der π -Elektronen durch sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome erreicht werden kann. sp -hybridisierte Kohlenstoffatome sind elektronegativer als sp^2 -hybridisierte und weisen dadurch schlechtere Konjugationseigenschaften auf.^[50] Die Vorteile von Chromophoren die ausschließlich Ethen-Einheiten beinhalten gegenüber Chromophoren mit Doppelbindungssystemen ist ihre größere Stabilität gegenüber photochemisch induzierten Prozessen. So sind [2+2]-Cycloadditionen lediglich für doppeltgebundene Kohlenstoffatome möglich. Die thermische Radikalbildung ist ebenfalls für solche Systeme bekannt. Die höhere Flexibilität der Kette ermöglicht zusätzlich elektronische Ringschlussreaktionen. Dies erklärt u. a. die Beobachtung, dass die EOAM- und EFISHG-Daten der OPVs nicht ganz so konsistent sind wie dies für die OPEs der Fall ist.

Um in nichtlinear-optischen oder elektrooptischen Polymeren Anwendung finden zu können, müssten die Materialeigenschaften beider Chromophorreihen noch weiter verbessert werden. Eine Möglichkeit wäre die Rigidisierung der OPVs durch Alkylklammern, so dass sog. „Hydroarene“ entstehen. Diese zeigen zusätzlich verbesserte Konjugationseigenschaften und erhöhte Stabilität.^[50] Die Eigenschaften der OPEs könnten durch ein besser geeignetes Donor/Akzeptor-Substitutionsmuster erheblich verbessert werden. Ein stärkerer Donor bzw. Akzeptor könnte jedoch eine deutliche Rotverschiebung der Absorption zur Folge haben, was für die Verwendung in der SHG unerwünscht wäre. Die Einbindung der Moleküle in ein Gastpolymer könnte sich hierbei als recht schwierig erweisen. Die meisten Polymersysteme, die in der SHG Verwendung finden, sind relativ polar, so dass es erhebliche Probleme mit der Löslichkeit der untersuchten Chromophore geben könnte. Ein Ausrichten der Chromophore in

einem äußeren elektrischen Feld, wie es bei der Technik des „corona polings“^[117] für gepolte Polymere der Fall ist, könnte sich als problematisch erweisen. Die Moleküle besitzen durchweg ein kleines Dipolmoment im Grundzustand und sind somit nur schwer durch ein Feld auszurichten. Zudem tragen alle Moleküle zur Erhöhung der Löslichkeit lange Alkylketten, die die Rotationsfreiheit der Chromophore einschränken. Die bessere Alternative wäre also sicherlich die Chromophore entweder direkt in das Polymerrückgrat einzubauen, oder sie in sog. Seitenkettenpolymer als Chromophoreinheiten einzusetzen.^[50, 117] Generell bieten diese beiden neuen Chromophorklassen interessante Perspektiven für die Verwendung in der SHG oder für die Verwendung in Polymeren zur elektrooptischen Modulation.

4.2 Chromophore mit dreizähliger Symmetrie

Chromophore mit dreizähliger Symmetrie bieten gegenüber eindimensionalen Chromophoren erhebliche Vorteile. Sie besitzen auf Grund ihrer Struktur ein verschwindend kleines Dipolmoment und weisen demzufolge auch keine nennenswerte Solvatochromie auf. Diese ist nach Liptay^[118] wesentlich vom Grundzustandsdipolmoment und von der Dipoldifferenz bei Anregung abhängig. Dadurch ist eine außergewöhnlich gute Transparenz dieser Farbstoffe gewährleistet. Wie in den Abschn. 2.3.1 und 2.3.2 gezeigt wurde, sind die Werte für die Polarisierbarkeiten dieser Moleküle in erster Linie nicht von ihren dipolaren Eigenschaften abhängig, sondern vielmehr von nichtdipolaren Dreiniveau-Beiträgen. Eine Optimierung dieser molekularen Eigenschaften kann also nur über die Optimierung der Übergangsdipolmomente der Chromophore geschehen. Um dies zu untersuchen wurde die Chromophorreihe **11** - **13** vermessen, die verschiedene Konjugationslängen aufweisen. Chromophor **14** wurde mit einer völlig neuen Art von Akzeptor, einer Heptaazalen-Einheit synthetisiert.^[91] Besonderes Augenmerk soll bei der Untersuchung von **11** - **13** auf den Einfluss der Konjugationslänge und der Sterik auf die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung gelegt werden. Im Folgenden werden deshalb auch die von Herrn Dr. Traber gemessenen Kristallstrukturen diskutiert um einen Überblick über die sterischen Gegebenheiten in den Molekülen zu geben.

4.2.1 *Optische Absorptionsmessungen und Kristallstrukturen*

Die Kristallstrukturen wurden wie erwähnt von Herrn Dr. B. Traber untersucht.^[92] Diese sind in den Abbn. 4.35 - 4.37 dargestellt.

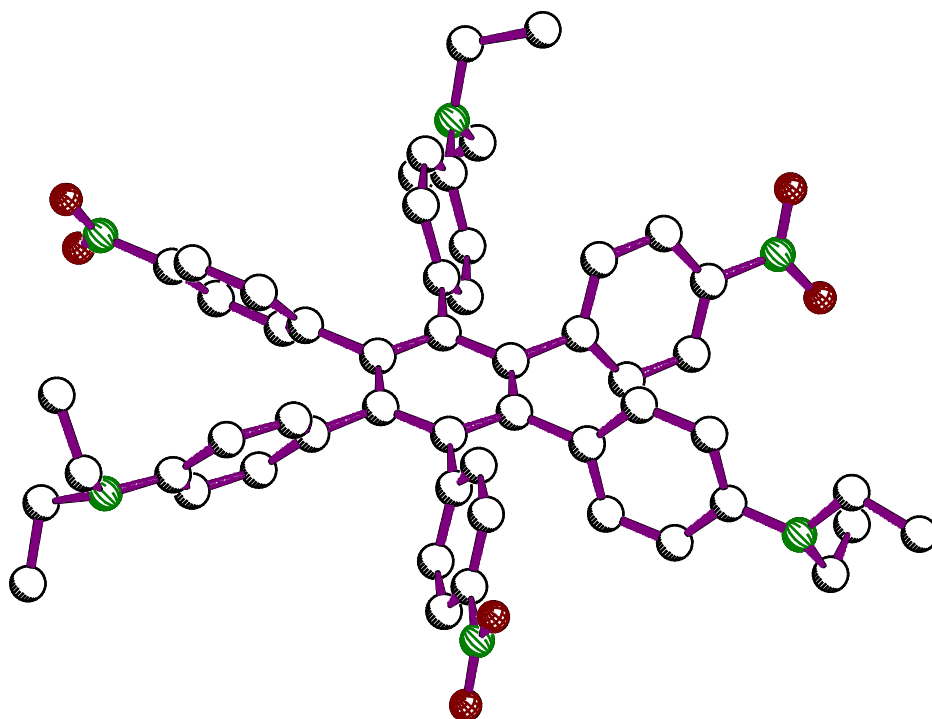


Abb. 4.35: Kristallstruktur von **11**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]

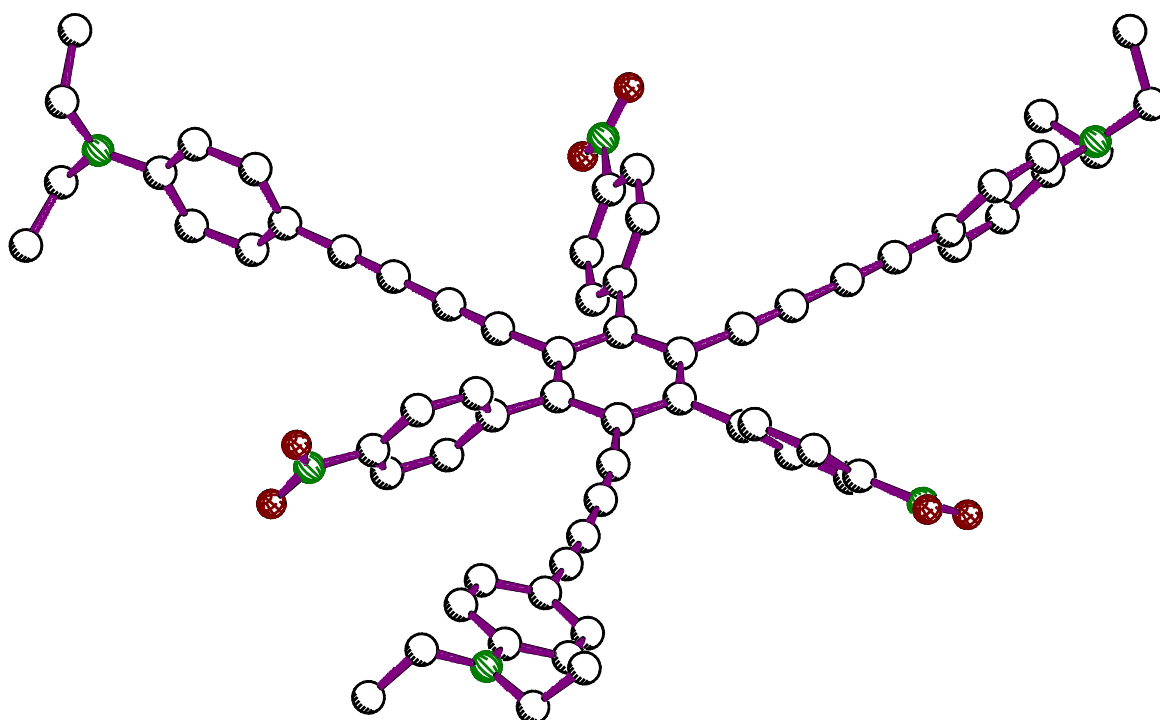


Abb. 4.36: Kristallstruktur von **12**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]

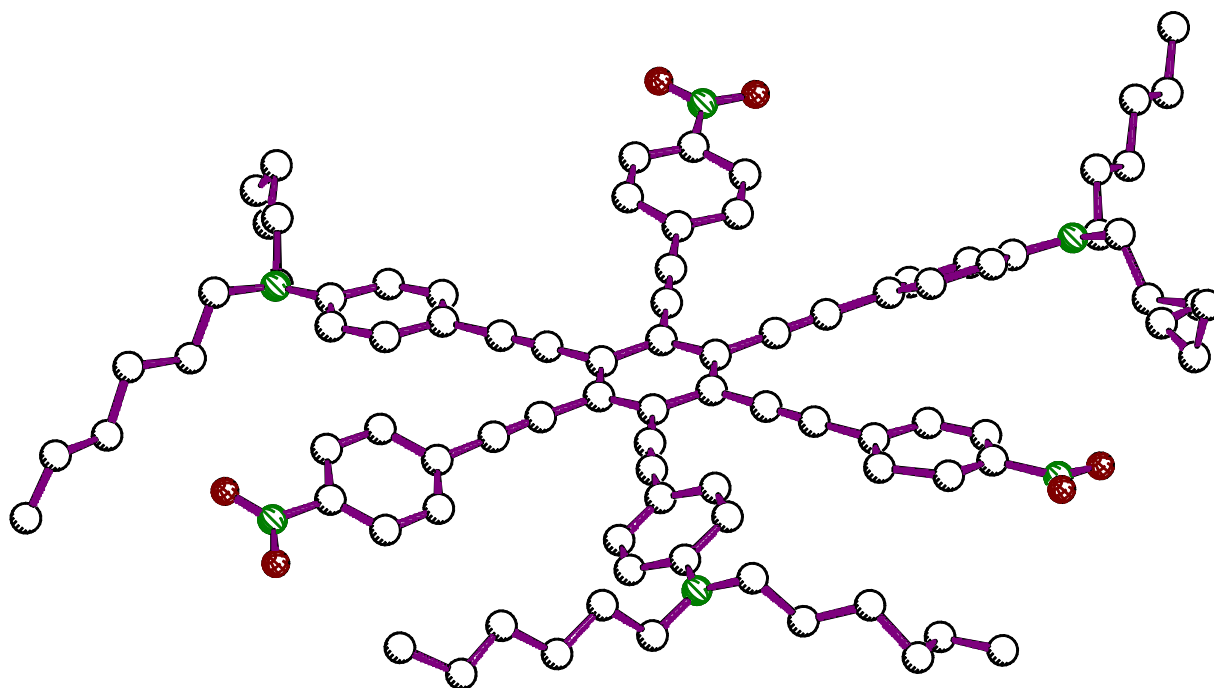


Abb. 4.37: Kristallstruktur von **13**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.^[92]

Den gezeigten Kristallstrukturen ist hauptsächlich zu entnehmen, dass es eine gravierende Verbesserung der sterischen Situation am zentralen Aromaten der Chromophore von **11** nach **13** gibt. Grund hierfür ist die Verlängerung der „Arme“ der Chromophore, wodurch sich ihre Phenylringe besser aus dem Weg gehen können. Die sterische Hinderung führt bei **11** dazu, dass sich die Phenylringe aus der Ebene des zentralen Benzolringes heraus drehen müssen, um eine energetisch günstigere Konformation einzunehmen. Ein solches herausdrehen führt zu einer wesentlich schlechteren Konjugationseffizienz im π -System. Demzufolge muss **11** ein deutlich kleineres Übergangsdipolmoment als **12** oder **13** aufweisen.

Die optischen Absorptionsspektren der verschiedenen Chromophore sind in den Abbn. 4.38 und 4.39 aufgetragen. Bei **11** - **13** wurde eine logarithmische Auftragung gewählt, da nur so alle Spektren vergleichend dargestellt werden konnten.

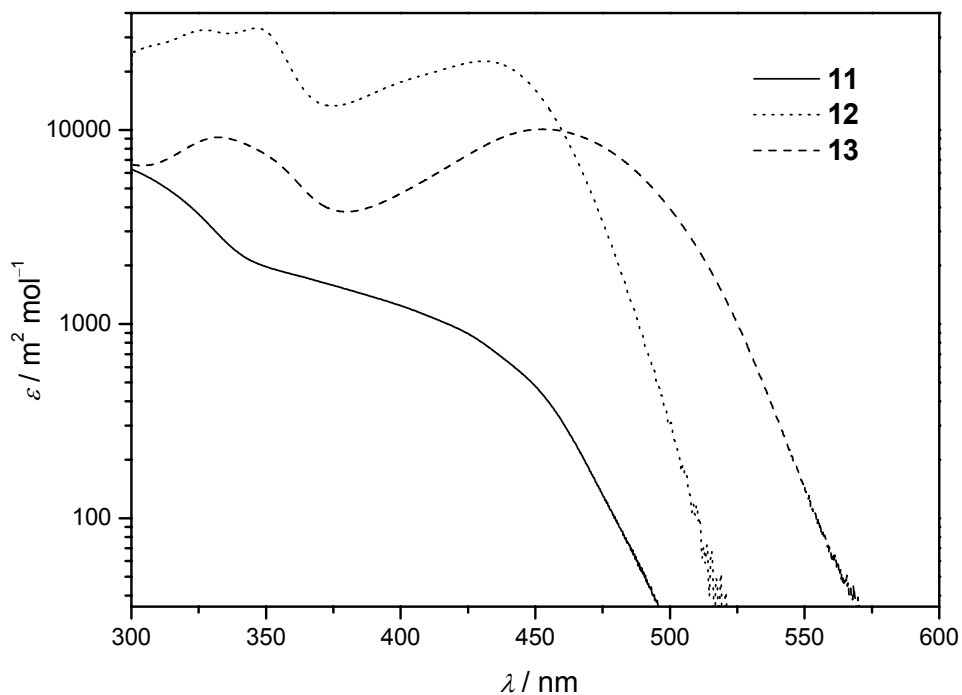


Abb. 4.38: UV/Vis-Spektren von **11** - **13** in Dioxan bei 298 K.

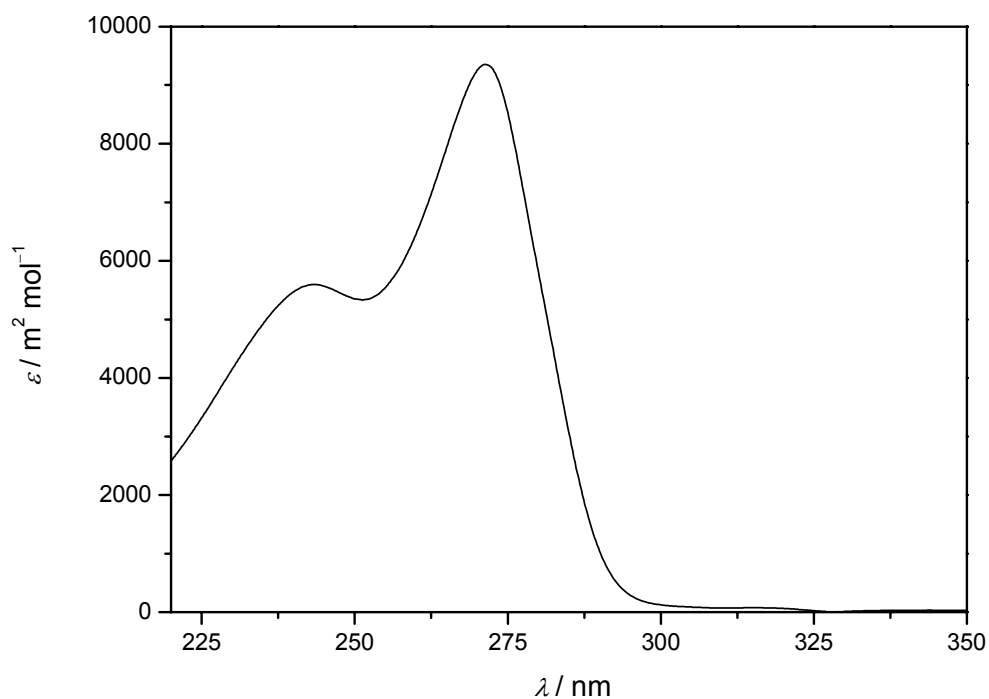


Abb. 4.39: UV/Vis-Spektren von **14** in Dioxan bei 298 K.

Die Chromophore **11** - **13** zeigen breite extrem intensive Absorptionen unterhalb von 600 nm, während **14** eine recht schmalbandige Absorption unterhalb von 300 nm zeigt. Die Intensität dieser Absorption ist für diesen Wellenlängenbereich bemerkenswert hoch. Die schwache Bande zu größeren Wellenlängen hin stammt wahrscheinlich von einem $n-\pi^*$ -Übergang des Heptaazalengerüsts. In der Serie **11** - **13** ist klar zu erkennen, dass man durch die Verlängerung des π -Systems eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum induziert, die im Vergleich zu den untersuchten eindimensionalen Chromophoren jedoch als eher dezent zu bezeichnen ist. Eine Auswertung des Übergangsdipolmomentes von **11** - **13** war auf Grund der sehr stark überlagerten Absorptionsbanden nicht möglich. Offensichtlich sind mehrere Übergänge am ICT beteiligt. Die für solche Systeme mit angenäherter D_{3h} -Symmetrie erwartete Entartung der Angeregtenzustände ist nur in idealisierter Form vorhanden. Das Absorptionsspektrum von **14** zeigt die herausragenden optischen Eigenschaften dieses Chromophors. Trotz eines sehr großen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ist die Transparenz im sichtbaren Bereich hervorragend.

4.2.2 Ergebnisse der HRS-Messungen

Für die Farbstoffe **11** - **14** konnten erfolgreich HRS-Messungen durchgeführt werden. Es wurden keine störenden Anteile unerwünschter Fluoreszenz im Bereich der zweiten Harmonischen gefunden. Um dies zu überprüfen, wurde ein Fremdlöcher-Molekül, in diesem Fall *p*BQ eingesetzt, welches in hohen Konzentrationen in Dioxan gelöst werden kann und auf Grund seiner Inversionssymmetrie nicht zum NLO-Signal beiträgt. Einige Tropfen einer solchen Lösung wurden zu der Probenlösung gegeben. Die Messungen mit und ohne Löschmoleküle zeigten, wie in Abb. 4.40 zu erkennen ist, keine signifikanten Unterschiede. Auch die Verwendung von Interferenzfiltern mit verschiedenen Bandbreiten führte zu keiner signifikanten Reduktion des Signals.

Eine wesentlich größere Beeinflussung der Messungen stellte die Reabsorption der frequenzverdoppelten Welle dar. Für die Chromophore **11** - **13** wurden hierbei leichte Korrekturen bei der Auswertung der konzentrationsabhängigen Messungen notwendig. Als Referenzsubstanz diente wieder *p*NA in Dioxan. Die weitere Auswertung erfolgte dann nach dem üblichen Schema, welches schon in Abschn. 4.1.1.4 vorgestellt wurde.

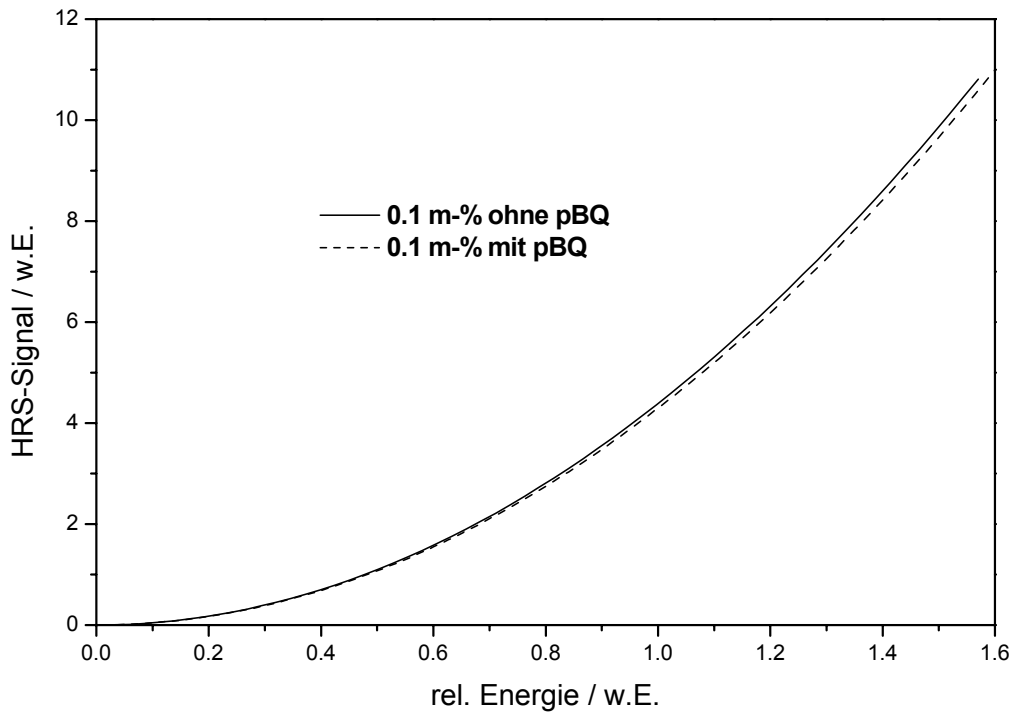


Abb. 4.40: Einfluss von pBQ auf die Signalgröße einer HRS-Messung an 0.1 wt % **13** in Dioxan. Aus Gründen der besseren Übersicht sind nur die beiden quadratischen Fitkurven eingezeichnet.

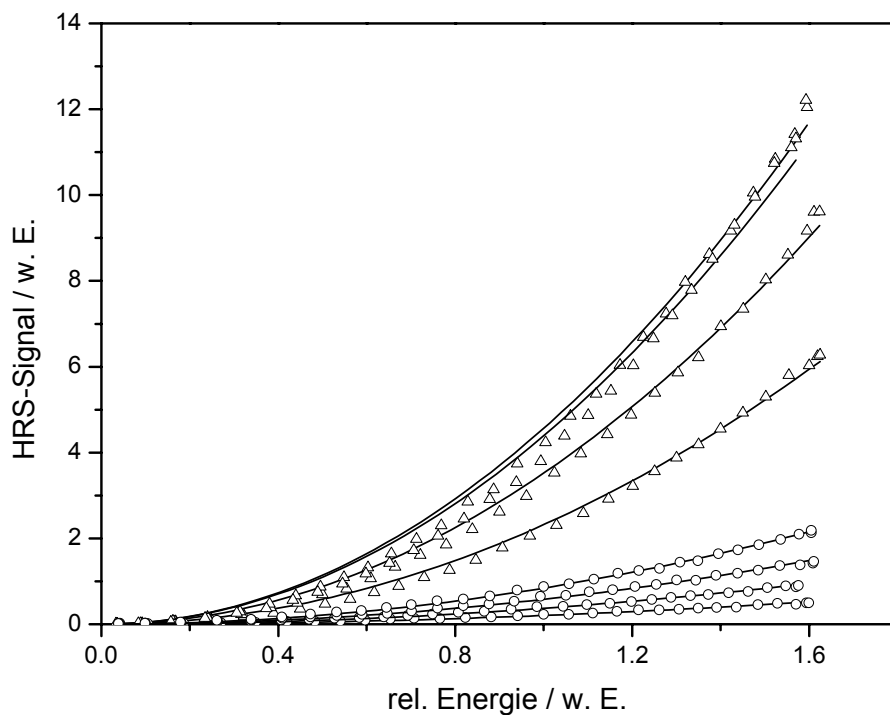


Abb. 4.41: HRS-Messungen an **11** (\circ) und **13** (Δ) in 1,4-Dioxan bei 298 K. Die durchgezogenen Linien sind rein quadratische Anpassungen.

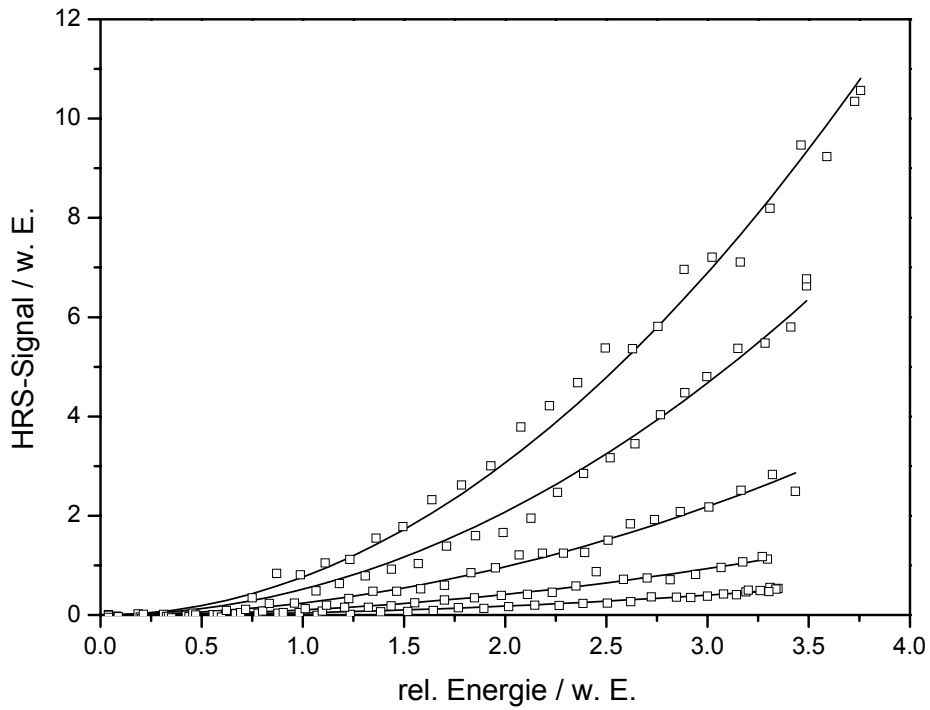


Abb. 4.42: HRS-Messungen an **12** in 1,4 Dioxan bei 298 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen rein quadratischen Anpassungen.

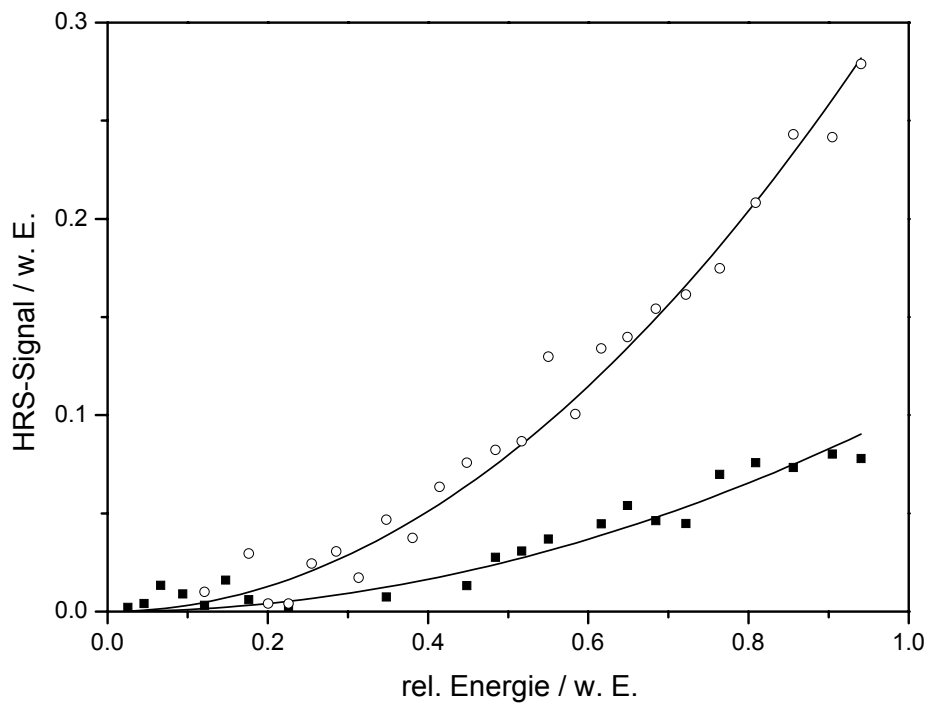


Abb. 4.43: HRS-Messung von **14** (■) in Dioxan (1 m-%). Zum Vergleich eine Messung einer 1 %-igen pNA Lösung (○).

Die Ergebnisse der HRS-Messungen und die Auftragung der erhaltenen quadratischen Fitkoeffizienten sind in den Abbn. 4.41 - 4.46 dargestellt.

Die Messpunkte der verschiedenen Chromophore zeigen einen rein quadratischen Verlauf. Lediglich für **13** sind größere Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und der theoretischen Anpassung zu beobachten. Diese treten vor allem für größere Chromophorkonzentrationen auf und sind auf verstärkte Reabsorptionen zurückzuführen. Für **14** konnte lediglich eine vergleichende HRS-Messung mit *p*Na durchgeführt werden, da von dieser Substanz nur sehr geringe Mengen vorhanden waren und diese zudem schlecht löslich waren. Der Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung wurde deshalb mit nur einer Messung relativ zu der bekannten Nichtlinearität einer 1%-igen *p*NA Lösung bestimmt.

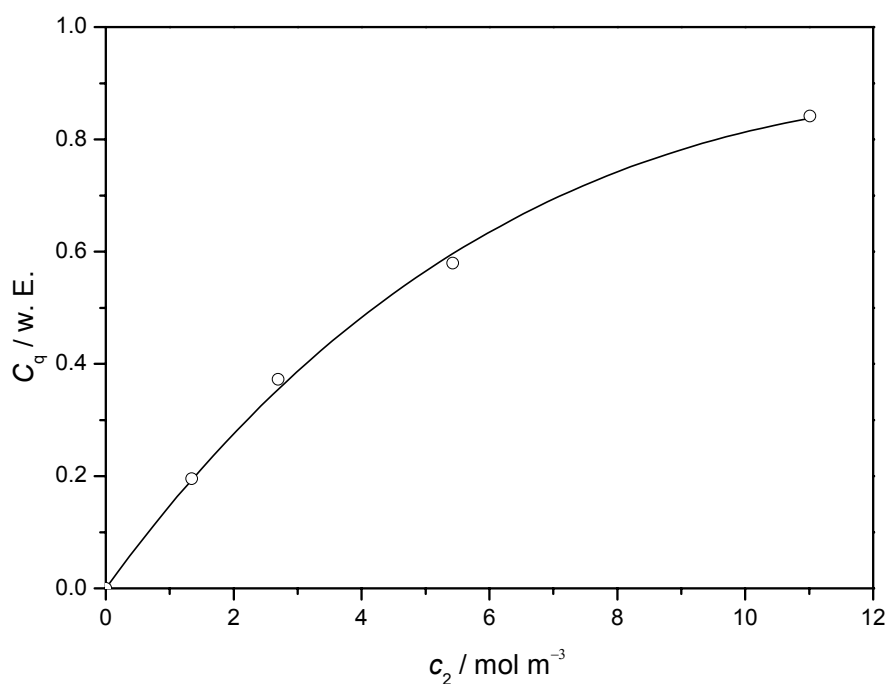


Abb. 4.44: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an **11** in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.

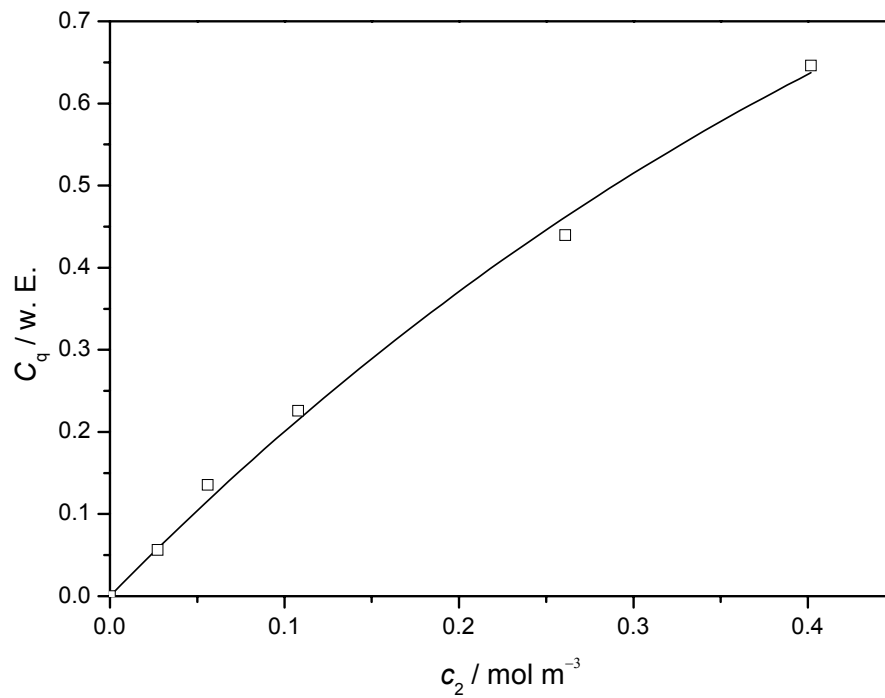


Abb. 4.45: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an **12** in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.

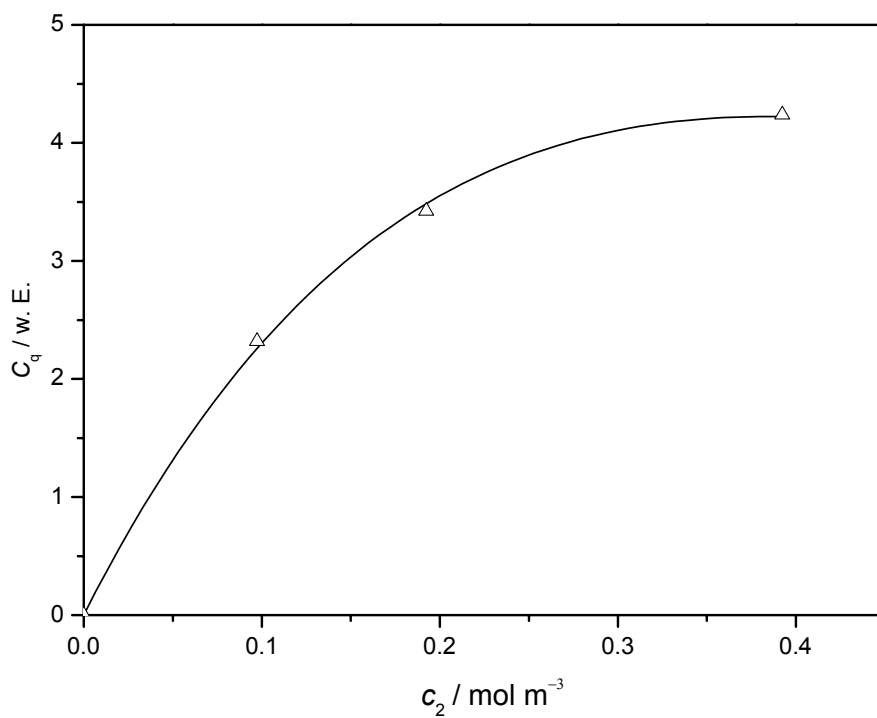


Abb. 4.46: Messwerte und Anpassung der HRS-Messung an **13** in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen.

Aus den Messungen von **11** - **13** konnten mittels der quadratischen Anpassungen die C_q -Parameter berechnet werden. Die Auftragung dieser Parameter gegen die Chromophorkonzentrationen zeigt einen nicht linearen Verlauf. Dies war für **13** schon aus den Rohdaten der HRS-Messungen zu erkennen, da das Messsignal hier nicht mehr stetig mit der Konzentration anwuchs. Die Erklärung hierfür ist die Reabsorption der frequenzverdoppelten Welle. Führt man, wie in Abschn. 2.6.1 beschrieben, eine Korrektur nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz durch, so fasst die Anpassung sämtliche Messpunkte. Die Steigung der linearen Anteile dieser Anpassung wurde dann zur Auswertung der HRS-Messungen verwendet. Da es sich bei den Molekülen um Chromophore mit annähernder D_{3h} -Symmetrie handelt wurde die β -Komponente gemäß Gl. (2.11.23) berechnet.

4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die aus optischen und nichtlinear-optischen Experimenten erhaltenen molekularen Daten für **11** - **13** sind in Tab. 4.15 aufgeführt.

Tab. 4.15: Ergebnisse der UV/Vis^{a.)} und HRS-Messungen^{b.)} in 1,4-Dioxan. ^{c.)} Nach DNM dispersionskorrigiert (Gl.(2.3.21)).

Substanz	11	12	13
$\lambda_{ag} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	382 (Schulter)	431	453
$\varepsilon_{\text{max}} / \text{m}^2 \text{ mol}^{\text{a.)}}$	1480	22613	10100
$\langle \beta^2 \rangle_{zz}^{\frac{1}{2}} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)}}$	58 ± 9	258 ± 60	800 ± 67
$\beta_{zz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)}}$	120 ± 20	537 ± 126	1670 ± 140
$\beta_{zz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)c.)}}$	57 ± 10	150 ± 35	276 ± 23
$\frac{\beta_{zz}^0}{M} \text{ rel.}$	0.58 ± 0.10	1.53 ± 0.36	2.80 ± 0.23

Vergleicht man die Chromophore dieser Serie von nichtdipolaren NLOphoren miteinander, so fällt die deutliche Erhöhung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung beim Übergang von **11** nach **13** auf. Zu dem erhöht sich auch der molare dekadische Absorptionskoeffizient erheblich und weist äußerst hohe Werte für **12** und **13** auf. Diese Farbstoffe unterscheiden sich strukturell durch die Anzahl an Ethineinheiten zwischen Donor und Akzeptor. Wie schon die Kristallstrukturen zeigen verhelfen die zusätzlichen Acetyleneinheiten den Chromophoren zu einer planarerer Struktur. Dadurch wird die Konjugation zwischen Donor und Akzeptor beträchtlich verbessert, was für **13** zu einer der größten jemals gemessenen dynamischen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung führt. Lediglich ein vergleichbarer Farbstoff aus dem Arbeits-

kreis von Herrn Wolff lieferte bisher einen größeren Wert für ein einzelnes nichtdipolares Molekül.^[119] Die Verbesserung der Konjugation und die Verlängerung des π -Systems resultiert allerdings auch in einer effektiven Senkung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz. Dies erhöht zwar den Wert von β noch einmal erheblich, resultiert aber auch in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande. Somit reduziert sich die Transparenz der Farbstoffe von **11** nach **13** etwas. Sie ist aber noch ausreichend, um sich hervorragende Resultate beim praktischen Einsatz dieser Chromophore in nichtlinear-optischen Materialien zu versprechen. Da es sich um nichtdipolare Strukturen handelt, ist hierbei weder eine Verbreiterung noch eine stark bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu erwarten. Man ist bei dieser Art von Farbstoffen allerdings darauf angewiesen, dass sie nichtzentrosymmetrische Einkristalle geeigneter Größe ausbilden, so dass man diese direkt zum praktischen Einsatz bringen kann. Leider haben solche Strukturen in der Vergangenheit zum Teil eine Tendenz zur zentrosymmetrischen Kristallisation gezeigt.^[50] Der erfolgreiche Einsatz dieser Chromophore bleibt deshalb fraglich.

Beim Vergleich der einzelnen Chromophore mit *p*NA fällt auf, dass die Gütezahl von **13**, trotz des sehr großen Wertes der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung, nur um einen Faktor drei größer als die von *p*NA ist. Dabei muss man jedoch beachten, dass zur Umrechnung auf die Effizienz pro molares Volumen wiederum die molekulare Masse der Farbstoffe verwendet wurde. Diese ist für die Farbstoffreihe **11** - **13** besonders hoch, da aus Gründen der besseren Löslichkeit Hexylgruppen an die Donoren von **12** und **13** angebracht werden mussten. Da man die Chromophore jedoch auf jeden Fall in kristalliner Form einsetzen müsste und die Alkylketten keinen Beitrag zum NLO-Antwortverhalten des Moleküls liefern, ist diese Abschätzung wohl als zu konservativ zu erachten. Es bleibt also festzustellen, dass die vorgestellten Moleküle sehr effiziente NLOphore darstellen, die mit ihren β -Werten mit zu den besten bis dato untersuchten Substanzen gehören.

Die molekularen Daten aus den Messungen an **14** sind in Tab. 4.16 zusammengefasst.

Tab. 4.16: Ergebnisse der UV/Vis^{a.)} und HRS-Messungen^{b.)} in 1,4- Dioxan. ^{c.)} Nach DNM dispersionskorregiert (Gl.(2.3.21)).

Substanz	14
$\lambda_{ag} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	271
$\epsilon_{\text{max}} / \text{m}^2 \text{ mol}^{\text{a.)}}$	9361
$\langle \beta^2 \rangle_{zz}^{\frac{1}{2}} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)}}$	9 ± 1
$\beta_{zz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)}}$	18 ± 1
$\beta_{zz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{b.)c.)}}$	13 ± 1
$\frac{\beta_{zz}^0}{M} \text{ rel.}$	0.34 ± 0.02

Das Heptaazalen **14** zeigt eine hervorragende Transparenz im sichtbaren Bereich. Die Absorptionswellenlänge liegt deutlich hypsochrom zum Standardmolekül *p*NA ($\lambda_{ag} = 354 \text{ nm}$). Dadurch wird auch deutlich wie der Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung einzustufen ist. Bei einer so exzellenten Transparenz liegt der β -Wert außerordentlich hoch und ist mit dem für *p*NA zu vergleichen. Der neue Heptaazalen-Einheit als Akzeptor zeigt durchaus viel versprechende Eigenschaften. Würde es gelingen die Konjugationslänge des Moleküls zu vergrößern wäre ein Derivat von **14** ein äußerst viel versprechender Kandidat für NLO-Applikationen. Ein zu starker Verlust an Transparenz durch eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande ist hierbei eher nicht zu erwarten, da es sich um eine nichtdipolare Struktur handelt. Der positive Einfluss einer Verlängerung der Konjugationslänge eines solch nichtdipolaren Chromophors konnte mit den Untersuchungen an den Farbstoffen **11** - **13** deutlich gezeigt werden. **14** stellt somit einen aussichtsreichen Kandidat für weitere Anwendungen dar. Durch Verlängerung der Konjugationslänge und/oder Verwendung stärkerer Donorgruppen könnten die NLO- Eigenschaften noch weiter gesteigert werden.

4.3 Ionische NLOphore

Die verwendeten ionischen Chromophore **15** - **17** konnten lediglich mit UV/Vis-Spektroskopie und HRS untersucht werden. Auf Grund ihres ionischen Charakters sind EO-AM- und EFISHG-Experimente ausgeschlossen. Der Vorteil solcher Chromophore liegt darin, dass es i. A. recht einfach möglich ist, geeignete Kristalle für die Anwendung zu züchten. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Ionen handelt es sich um ein- und zweidimensionale Chromophore mit einem Pyrrolidoniumakzeptor und unterschiedlichen Donorsystemen. Übersichtshalber werden sämtliche Messungen an diesen Chromophoren im folgenden Kapitel gemeinsam diskutiert. Es wird dabei nicht mehr ausführlich auf die einzelnen Messtechniken eingegangen. Für genauere Betrachtungen sei auf die vorhergehenden Abschnitte verwiesen.

4.3.1 UV/Vis - Absorptionsmessungen und HRS

Die optischen Absorptionsspektren sowie die HRS-Untersuchungen konnten auf Grund schlechter Löslichkeit nicht im Standardlösemittel 1,4-Dioxan durchgeführt werden. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Acetonitril. In diesem sind **15** - **17** problemlos löslich. Die optischen Absorptionsspektren sind in den Abbn. 4.47 und 4.48 dargestellt.

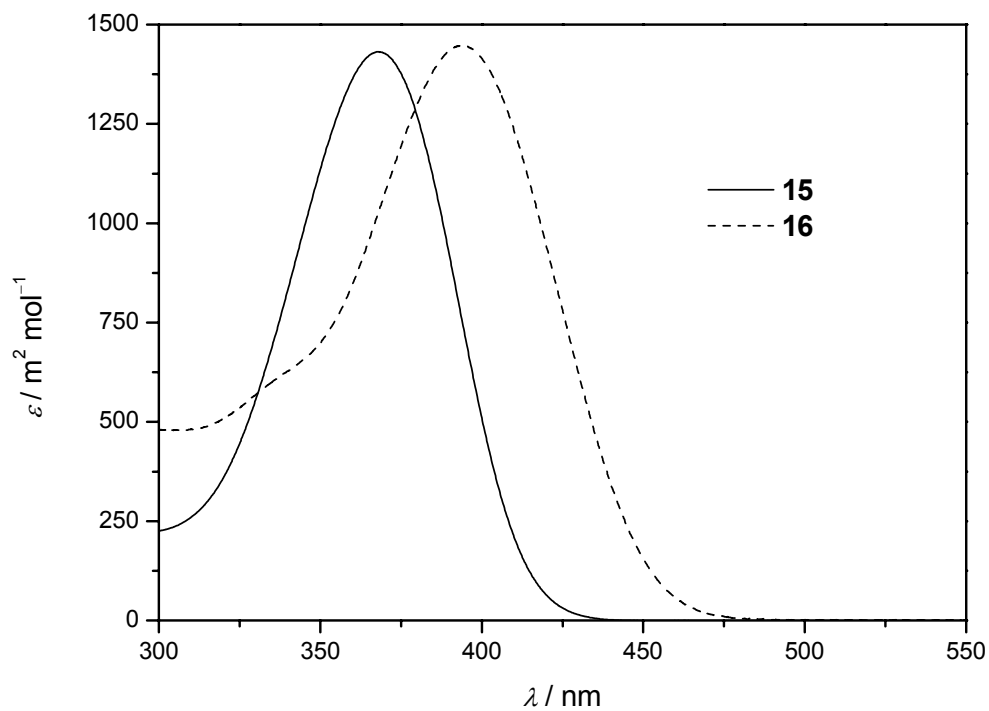


Abb. 4.47: UV/Vis-Spektren von **15** und **16** in Acetonitril bei 298 K.

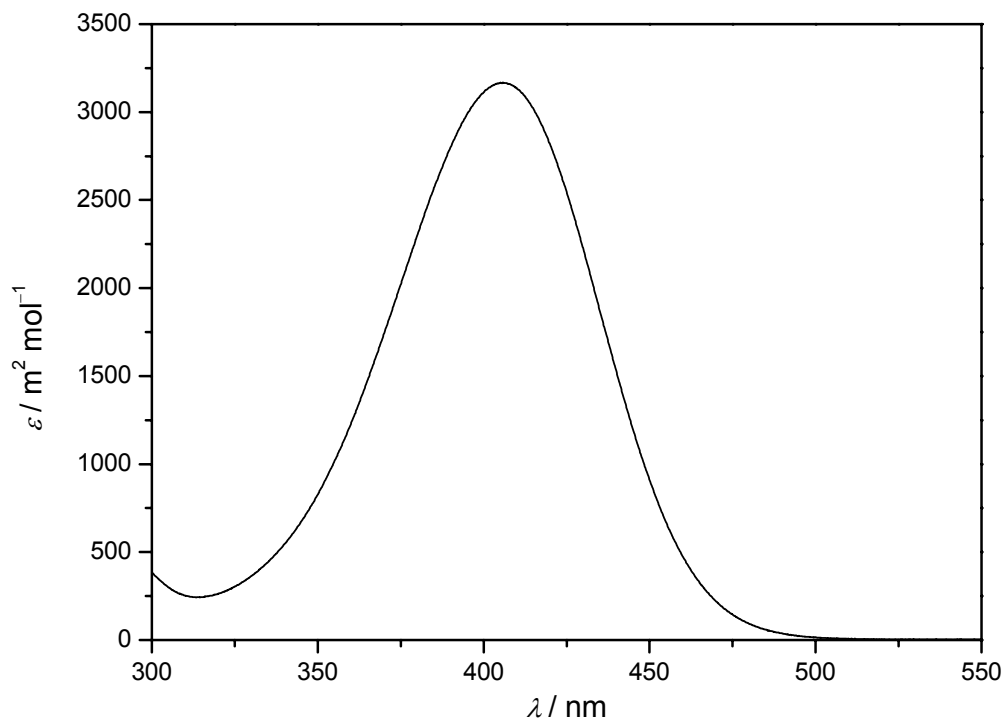


Abb. 4.48: UV/Vis-Spektren von **17** in Acetonitril bei 298 K.

Alle Chromophore besitzen breite Absorptionsbanden unterhalb von 500 nm. Es werden deshalb keine Probleme durch Reabsorptionen erwartet. Für **17** traten jedoch Probleme durch relativ starke Fluoreszenz-Störsignale auf. Diese konnten durch Messungen mit unterschiedlichen Interferenzfiltern nachgewiesen werden. Für die HRS-Messung wurde deshalb *p*BQ als Löschmolekül der Lösung hinzu gegeben. Die störenden Fluoreszenzanteile konnten komplett eliminiert werden, so dass eine problemlose Auswertung möglich war.

Verbindung **16** wurde zusätzlich mit polarisationsabhängiger HRS untersucht, um so den zweidimensionalen Charakter des Moleküls zu untersuchen. Die HRS-Messungen der verschiedenen Chromophore sind in den Abbn. 4.49 - 4.51 dargestellt.

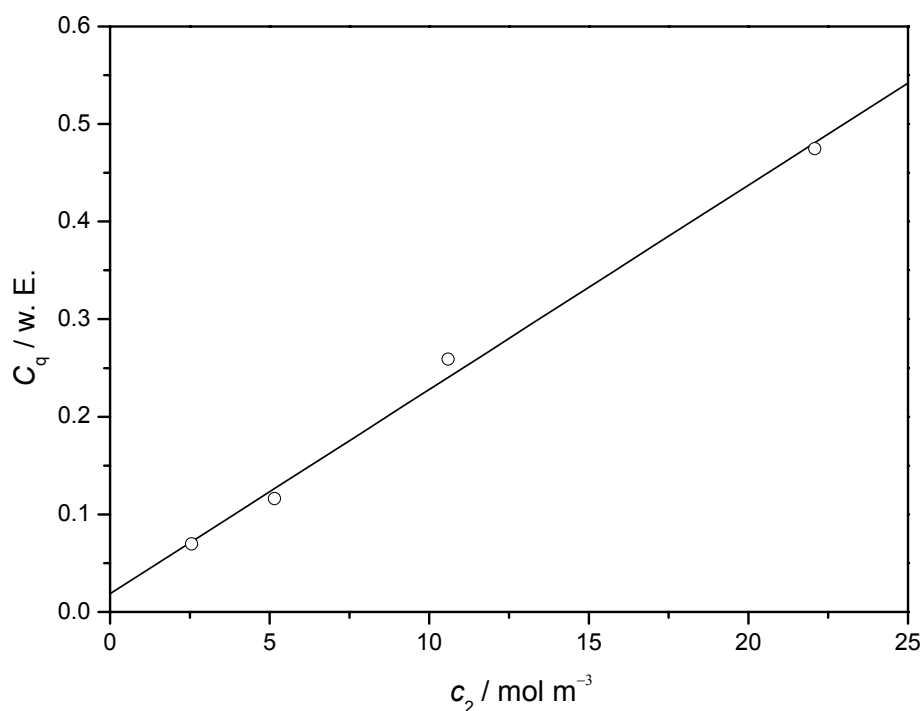


Abb. 4.49: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an 15 in Acetonitril für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

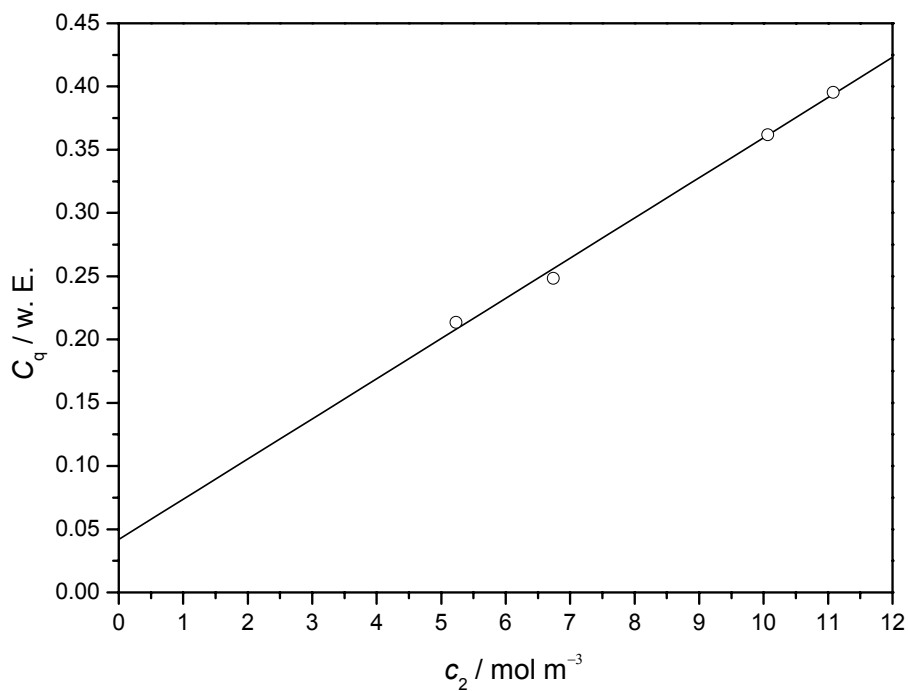


Abb. 4.50: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an 16 in Acetonitril für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

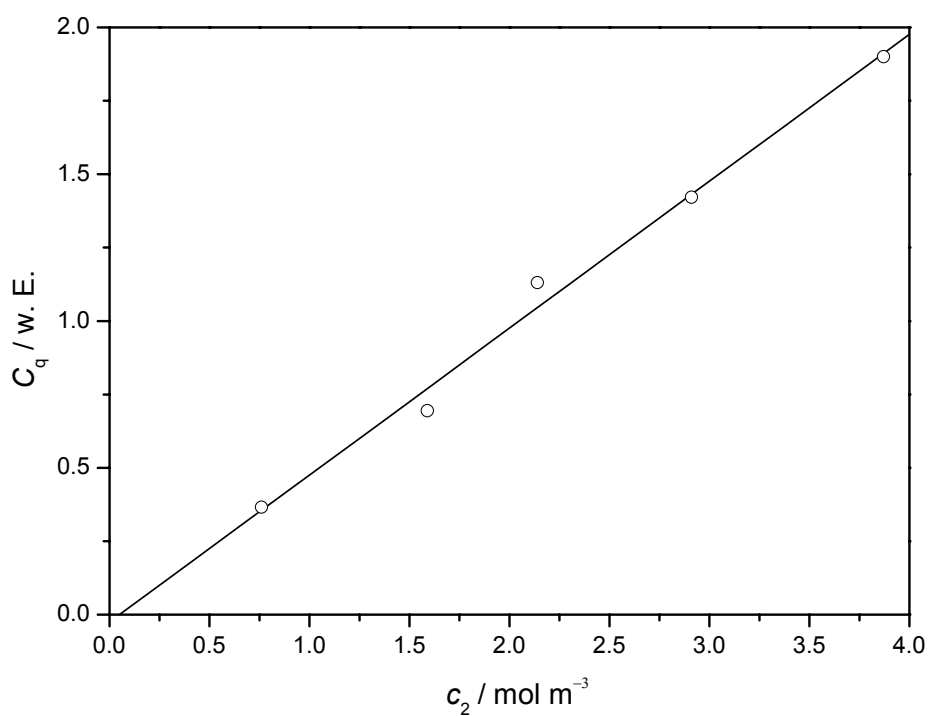


Abb. 4.51: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an 17 in 1,4-Dioxan für parallele Polarisation. Die Substanz zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.

Die Abbildungen zeigen, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den Anpassungen nach der Theorie gibt. Die etwas größeren Streuungen in den Messergebnissen machen jedoch auch deutlich, dass das Signal/Rausch-Verhältnis bei diesen Messungen keineswegs optimal war. Dennoch war eine Auswertung der verschiedenen Messungen möglich. Die erhaltenen Ergebnisse der UV/Vis- und HRS-Messungen sind in Tab. 4.17 aufgeführt.

Tab. 4.17: Ergebnisse der UV/Vis-^{a.)} und HRS-Messungen^{b.)} an 15 - 17 in Acetonitril. ^{c.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.10) ^{d.)} Dispersionskorrigiert nach Gl. (2.3.16)

Substanz	15	16	17
$\lambda_{ag} / \text{nm}^{\text{a.)}}$	368.2	394.0	406.0
$\varepsilon_{\text{max}} / \text{m}^2 \text{ mol}^{\text{a.)}}$	1432	1448	3168
$\mu^{\text{ag}} / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{a.)}}$	16.1	18.5	25.1
$ \beta_{zzz} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ b.)}}$	76 ± 1	38 ± 3	365 ± 9
$ \beta_{yzy} / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ b.)}}$	–	49 ± 4	–
ρ_{zz}^{zx}	–	4.5 ± 0.6	–
$ \beta_{zzz}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ b.)c.)}}$	35 ± 1	15 ± 1	130 ± 3
$ \beta_{yzy}^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2 \text{ d.)}}$	–	22 ± 2	–
$\frac{\beta_{zzz}^0}{M} \text{ rel.}$	1.11 ± 0.01	0.33 ± 0.03	2.26 ± 0.05

Alle ionischen Chromophore, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen ein Absorptionsmaximum, das weit unterhalb der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Welle liegt. Es waren daher auch keine Absorptionskorrekturen notwendig. **15** und **16** besitzen nahezu den gleichen Absorptionskoeffizienten. Dies deutet darauf hin, dass die langwelligsten elektronischen Übergänge in den beiden Molekülen sehr ähnliche Orbitale involvieren. Dies ist dadurch zu erklären, dass die beiden Moleküle die gleiche Donor/Akzeptor-Gruppe besitzen. Dadurch unterscheiden sich die Eigenschaften des ICT-Übergangs nicht sehr stark. Die Variation der Übergangsmomente kann dadurch erklärt werden, dass bei **16** eine Verbreiterung der Bande durch einen überlagerten, nichtdipolaren Übergang wahrscheinlich ist. Dies kann nicht aus der Integration heraus gerechnet werden bzw. spielt für die weitere Auswertung keine Rolle. Es ist jedoch ein Indiz, das für die Präsenz einer weiteren, energetisch sehr ähnlich gelegenen Bande für **16** spricht. Der Absorptionskoeffizient und das Übergangsdipolmoment sind für **17** wesentlich größer als für die beiden anderen Chromophore. Der Farbstoff besitzt mit dem Phenolderivat allerdings auch einen wesentlich stärkeren Donor. **15** und **16** beinhalten lediglich Furanringe, welche nicht als starke Donoren bekannt sind. Aus diesem Sachverhalt und der etwas längeren Konjugationslänge resultiert die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von **17** gegenüber **15** und **16**.

Für die β -Werte der einzelnen Chromophore konnte das Vorzeichen nicht klar bestimmt werden. Dafür würde man Kenntnis über das Vorzeichen der Dipoldifferenz der Chromophore benötigen, da diese nach den Gln. (2.2.29) - (2.2.31) das Vorzeichen der Tensorelemente der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung bestimmen. Die Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von **15** und **16** sind nicht sehr groß. Chromophor **16** zeigt ein Depolarisationsverhältnis kleiner fünf. Dies bedeutet nach Gl (2.11.22), dass es mehr als eine signifikante Tensorkomponente gibt. In diesem Fall ist die nichtdipolare Komponente sogar größer als die dipolare, so dass die Anregung der Frequenzverdopplung über diese Achse geschehen kann und somit keine Absorption der frequenzverdoppelten Welle zu befürchten ist. Diese ist immer entlang der dipolaren z -Achse polarisiert und wird somit bei dieser Wellenlänge nicht absorbiert, da die senkrecht polarisierten Übergänge in solchen Chromophoren energetisch niedriger liegen als die Parallelübergänge (siehe Abschn. 2.3.2). Dies stellt einen grundlegenden Vorteil solcher Systeme dar. Die hervorragende Transparenz dieser Chromophore bietet einen viel versprechenden Ansatz um sie für weitere Anwendungen in den Mittelpunkt zukünftiger Untersuchungen zu stellen. Falls es gelingt, brauchbare Kristalle aus diesen Chro-

mophoren herzustellen, könnte dies eine Möglichkeit zur Anwendung sein. Jedoch wäre es hierbei notwendig eine geeignete, stärkere Donorfunktion in die Moleküle einzubringen.

Bei der Berechnung der relativen Gütezahl wurden lediglich die Massen der Kationen berücksichtigt, da nur diese zur Frequenzverdopplung beitragen. **15** und **16** zeigen hier im Vergleich zu *p*NA relativ kleine Werte, während **17** einen um mehr als das doppelte größeren Wert aufweist. Es handelt sich aber um keine wesentliche Verbesserung des strukturellen Vorbildes DAST, welches von Günter untersucht wurde.^[95] Dennoch wäre es mit Sicherheit lohnenswert, von dieser Substanz größere Kristalle zu züchten und diese in der Frequenzverdopplung zu testen. Es ist jedoch zu befürchten, dass dadurch die Transparenz des Materials verschlechtert wird und somit ein praktischer Einsatz nicht in der Frequenzverdopplung im sichtbaren Bereich zu suchen wäre. Der zweidimensionale Chromophor **16** zeigt im Vergleich zu seinem eindimensionalen Analogon zwar eine etwas eingeschränkte Fähigkeit zur Frequenzverdopplung, es ist jedoch auch erkennbar, dass trotz des wesentlich ausgedehnteren π -Systems und der Einführung einer weiteren Donor-Gruppe die bathochrome Verschiebung eher moderat ausfällt. Die Verwendung von zweidimensionalen Strukturen stellt seit den ersten Arbeiten von Wortmann auf diesem Gebiet eine interessante neue Möglichkeit zur Optimierung nichtlinear-optischer Eigenschaften dar.^[52] Dies konnte mit den vorliegenden Messungen unter Beweis gestellt werden.

4.4 Intermolekulare Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, CT-Komplexe

Bei intermolekularen Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA)-Komplexen, oder CT (engl. *charge transfer*, Ladungstransfer)-Komplexen handelt es sich um Verbindungen die durch intermolekulare Wechselwirkungen gebildet werden. Die beteiligten Moleküle bleiben bei dieser Wechselwirkung ungeladen.^[79] Durch Anregung des Komplexes wird die Ladung vom Donor zum Akzeptor übertragen. Dies geschieht nach Mullikens Theorie für CT-Komplexe vom HOMO des Donors ins LUMO des Akzeptors.^[120, 121] Durch die Ladungsübertragung innerhalb des Komplexes ist es möglich, an solchen Systemen nichtlinear-optische Untersuchungen durchzuführen.^[122]

Um die NLO-Eigenschaften der CT-Komplexe zu untersuchen, muss deren Bildungskonstante bekannt sein. Diese wurde in dieser Arbeit nach der Methode von Benesi und Hildebrand mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.^[81] Des Weiteren wurden EOAM und HRS-Messungen an den Komplexen durchgeführt. Die Durchführung von EFISHG-Messungen war auf Grund des nahezu verschwindenden Dipolmomentes der Komplexe im Grundzustand nicht möglich.

4.4.1 UV/Vis und EOA-Messungen

CT-Komplexe zeigen i. A. typische breite unstrukturierte Absorptionsbanden. Die relativ große Halbwertsbreite der CT-Banden wird durch die relative konformative Beweglichkeit der am Komplex beteiligten Moleküle begründet.^[79] Es ist somit nicht möglich, eine Anregung aus einer definierten Struktur des Komplexes zu erhalten. Man erhält vielmehr eine Mittelung über eine Vielzahl von unterschiedlichen Komplexgeometrien, die auf Grund ihrer Anordnung unterschiedliche Energien besitzen. Dadurch gibt es im Grunde genommen keine scharf definierte Ausgangsgeometrie eines solchen Komplexes und man erhält eine sehr breite strukturlose Absorptionsbande. Dies kann auch nicht durch Abkühlen solcher Gemische auf tiefe Temperaturen verhindert werden. So bedeutet für einen CT-Komplex mit einem Gleichge-

wichtsabstand zwischen Donor und Akzeptor von $d_{DA} = 3.2 \text{ \AA}$ eine Schwankung dieses Abstandes um nur 0.01 \AA eine Änderung der Übergangsenergie von 100 cm^{-1} .^[79] In den Abb. 4.52 und 4.53 sind die normierten Absorptionsspektren der untersuchten EDA-Komplexe **18** und **19** dargestellt.

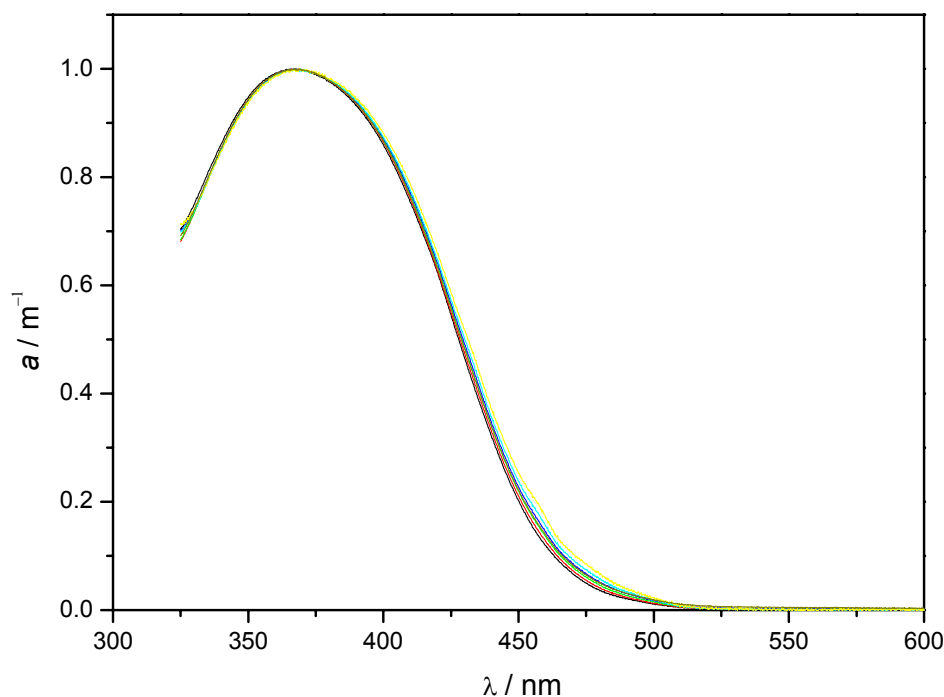


Abb. 4.52: Normierte Absorptionsspektren von **18** in CCl_4 bei 298 K.

Wie zu erwarten war, erkennt man für beide Komplexe breite, strukturlose Absorptionsbanden. Um die Betrachtungen der normierten Absorptionsspektren konsistent zu machen, musste jeweils die Bande des freien *p*BQ, also des Akzeptormoleküls, von der Absorptionsbande des Komplexes abgezogen werden, da es hier zu Überlagerungen kam. Die Normierung der optischen Dichten $a = \varepsilon \cdot c$ dient dem direkten Vergleich der für verschiedenen Donorkonzentrationen gemessenen Absorptionsspektren. Hierbei wird der Donor im großen Überschuss eingesetzt und die Akzeptorkonzentration relativ gleich gehalten. Die einzelnen Spektren sind sehr gut deckungsgleich. Es ist also davon auszugehen, dass sich ausschließlich ein 1:1-Komplex gebildet hat. Würden sich Komplexe anderer Stöchiometrie bilden, so hätte dies eine größere Abweichung beim Vergleich der normierten optischen Dichten zur Folge. Aus

diesen Erkenntnissen folgt, dass man diese Art von Komplexen nach der Methode von Benesi-Hildebrand auswerten kann, da diese nur streng für 1:1-Komplexe gültig ist.^[79]

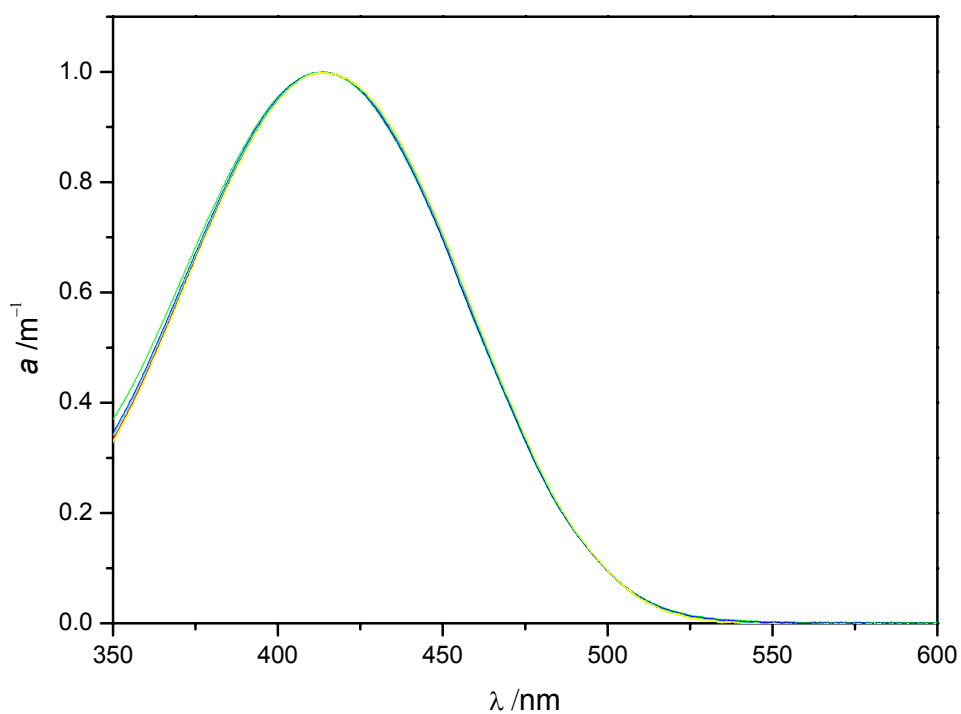


Abb. 4.53: Normierte Absorptionsspektren von **19** in CCl_4 bei 298 K.

Die Auftragungen der Messpunkte und die linearen Anpassungen nach der Benesi-Hildebrand-Gleichung Gl. (2.8.13) sind in den Abbn. 4.54 und 4.55 gegeben.

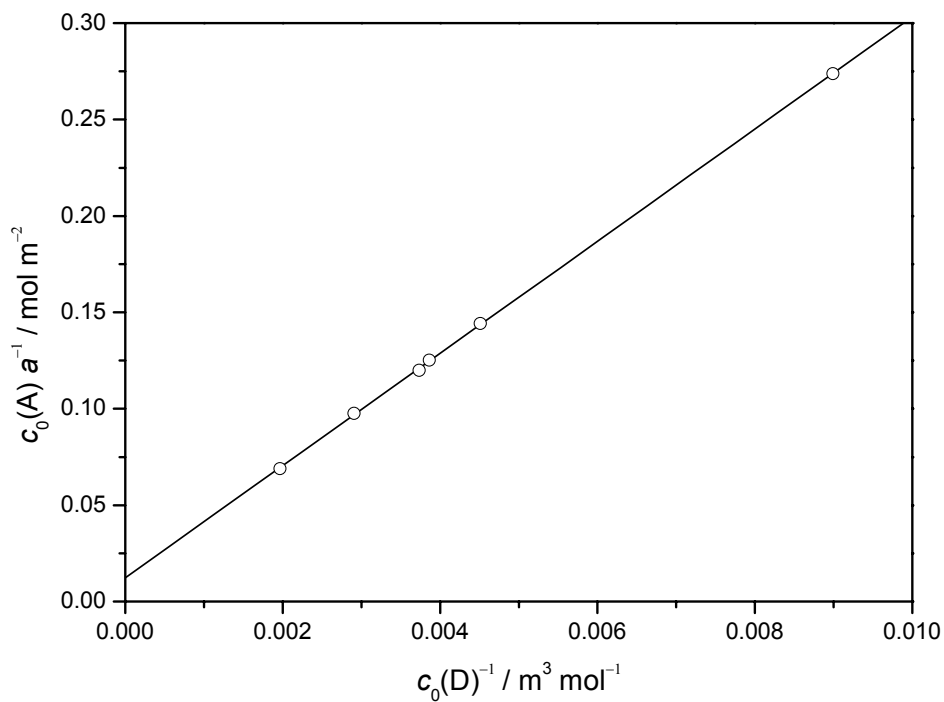


Abb. 4.54: Messwerte und lineare Regression der UV/Vis-Messungen an **18** in CCl_4 bei 298 K.

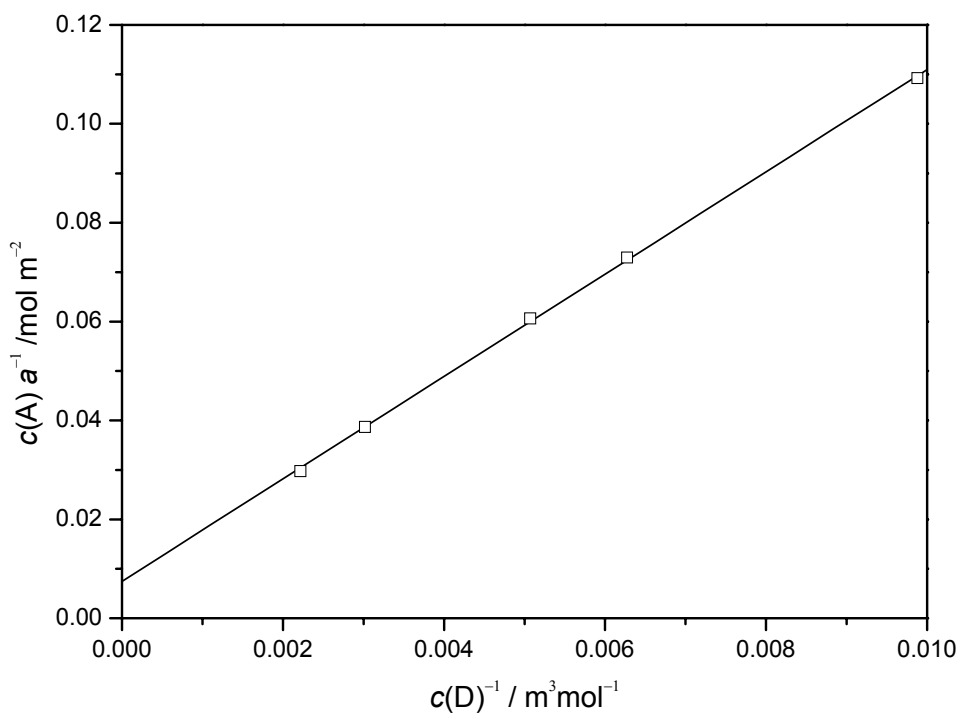


Abb. 4.55: Messwerte und lineare Regression der UV/Vis-Messungen an **19** in CCl_4 bei 298 K.

Wie man erkennen kann liegt eine hervorragende Übereinstimmung von Theorie und Experiment vor. Aus den Steigungen der Geraden und den Achsenabschnitten lässt sich mittels Gl. (2.8.13) der molare dekadische Absorptionskoeffizient ε_{DA} und die Komplexbildungskonstante K_c der CT-Komplexe bestimmen. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Tab. 4.18 aufgeführt.

Tab. 4.18: Ergebnisse der Auswertung nach Benesi-Hildebrand für die UV/Vis-Spektroskopie Messungen an **18** und **19**.

	18	19
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}$	373.4	418.0
$I_A / \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	22.0	26.0
$\mu^{\text{ag}} / 10^{-30} \text{C m}$	4.7	5.2
$K_c / 10^{-4} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	4.2 ± 0.3	7.2 ± 0.7
$\varepsilon_{\text{DA}} / \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	81 ± 5	134 ± 12

Die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen zeigen, dass der Komplex **19** mit Hexamethyl-Benzol (HMB) als Donormolekül eine wesentlich stärker bathochrom verschobene Absorptionsbande zeigt. Des Weiteren sind sowohl das Übergangsmoment, als auch die Komplexbildungskonstante und der molare dekadische Absorptionskoeffizient dieses Komplexes wesentlich größer als für **18**, dem Komplex mit 1,2,4,5-Tetramethyl-Benzol (Durol) als Donor. Dies ist sehr gut konsistent mit der Annahme, dass Durol ein schwächerer π -Donor als Hexamethylbenzol ist. Generell sind die Werte für die Übergangsdipolmomente jedoch sehr klein. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit denen des Komplex Mesitylen/*p*BQ, der von Wortmann untersucht wurde, so liegen diese Werte sehr nahe bei den dort berichteten Größen von $K_c = 2.0 \pm 0.2$ und $\varepsilon_{\text{DA}} = 153 \pm 12$.^[122] Lediglich der Wert für die Komplexbildungskonstante von **18** erscheint etwas zu groß. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Wert für diese Konstante aus dem

Achsenabschnitt berechnet wird und dieser schon auf Grund kleinster Schwankungen in den Messergebnissen beträchtlich unterschiedliche Werte liefern kann. Allgemein ist die Übereinstimmung jedoch durchaus zufrieden stellend.

Mit den so erhaltenen Größen war es möglich Lösungen bekannter CT-Komplex-Konzentration herzustellen und diese in der EOAM zu untersuchen. Dabei musste auf Grund der sehr kleinen Messsignale 10 min pro Messpunkt gemittelt werden. Die Anzahl der Gesamtmesspunkte ist deshalb etwas geringer als dies für die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Substanzen der Fall war. Auf Grund der breiten, strukturlosen Absorptionsbanden konnte eine etwas größere Schrittweite bei der Messung verwendet werden, ohne dass dadurch wichtige Messinformationen verloren gingen. Die EOA-Messungen sind in den Abbn. 4.56 und 4.57 dargestellt.

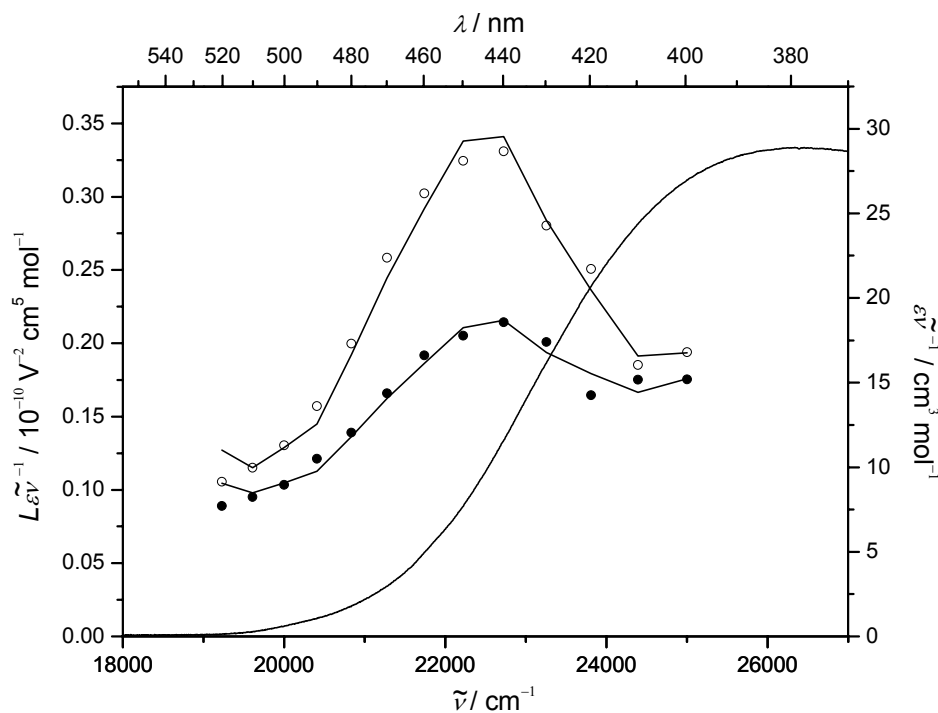


Abb. 4.56: EOAM von **18** in CCl_4 . Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

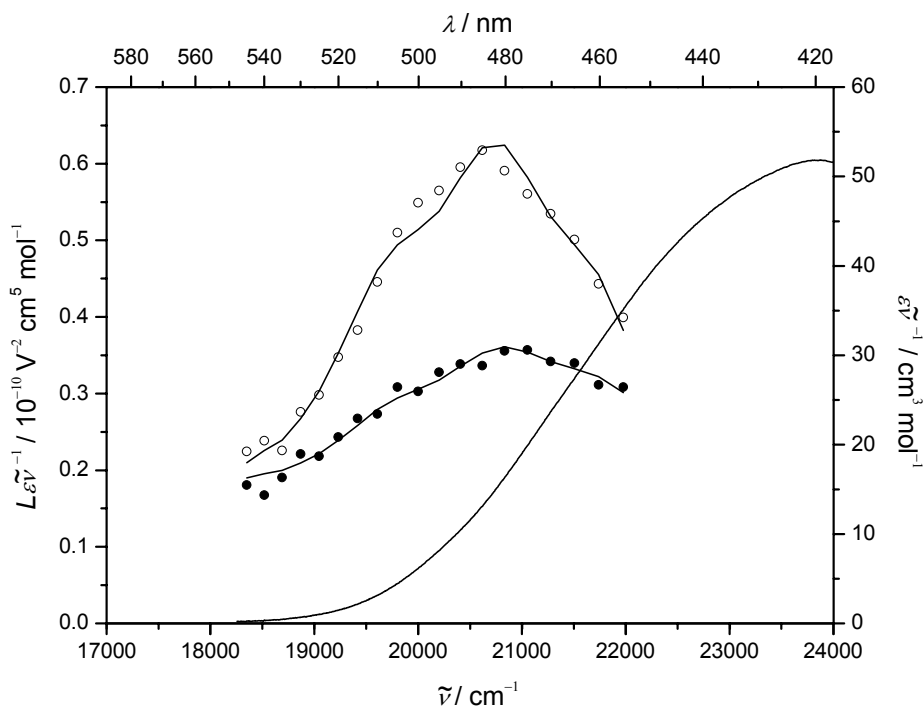


Abb. 4.57: EOAM von **19** in CCl_4 . Die offenen Kreise (\circ) korrespondieren zur Messung mit paralleler, die ausgefüllten Kreise (\bullet) zur Messung mit senkrechter Polarisation.

Aus den Darstellungen der Messergebnisse ist zu erkennen, dass trotz der geringen Signalintensität noch eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt werden konnte. Es ist bei beiden Komplexen eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung der EOA-Banden gegenüber dem optischen Absorptionsspektrum zu beobachten. Der Elektrodichroismus ist hingegen nur sehr wenig ausgeprägt. Das Signal für parallele und senkrechte Messung ist fast gleich groß. Dies bedeutet, dass die Auswertung nicht mittels der bisher verwendeten Näherung $E-6D$ für parallele elektronische Übergänge erfolgen kann. Vielmehr verliert der Koeffizient D auf Grund des sehr kleinen Elektrodichroismus an Bedeutung und kann für die Auswertung gleich null gesetzt werden. Des Weiteren wird $F = G$ und $H = I$ gesetzt, so dass eine Auswertung aus diesen Koeffizienten möglich ist.^[122] Diese Annahme ist, wie an Hand der Fitkoeffizienten zu sehen, durchaus sinnvoll. Verwendet man diese Näherung zur Auswertung, so erhält man die in Tab. 4.19 aufgeführten Werte für die molekularen Größen. Der Abstand zwischen Donor und Akzeptor wurde hierbei mittels den Gln. (2.4.5) und (2.4.6) berechnet, wobei $l = d_{\text{DA}}$ verwendet wurde. Zur Feldkorrektur wurde in diesem Fall der Lorentzfaktor für statische und optische Frequenzen verwendet.

Tab. 4.19: Ergebnisse der EOA-Messungen an **18** und **19** in CCl_4 . Zum Vergleich sind die Daten für PBQ/Mesitylen angegeben.^[122]

	18	19	pBQ/Mesitylen
$E / 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$	291 ± 88	456 ± 133	-116 ± 140
$F / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	604 ± 70	1347 ± 71	616 ± 119
$G / 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	567 ± 69	1267 ± 70	599 ± 119
$H / 10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	3878 ± 434	1983 ± 486	2232 ± 546
$I / 10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	3010 ± 357	2207 ± 357	2327 ± 546
$\mu_g / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	2.9 ± 0.4	8.4 ± 0.9	3.7 ± 0.6
$\Delta\mu / 10^{-30} \text{ C m}^{\text{b.)}}$	41.9 ± 2.4	32.6 ± 3.3	33.9 ± 2.8
c^2	0.012 ± 0.001	0.023 ± 0.004	0.026 ± 0.004
$d_{\text{DA}} / \text{pm}$	268 ± 15	213 ± 21	223 ± 18
$\beta^0 / 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$	2.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2

Vergleicht man den Wert für das Grundzustandsdipolmoment von **18** mit dem in der Literatur gefundenen Wert für den Mesitylen-Komplex, so erkennt man, dass die beiden Werte sehr eng zusammen liegen und im Fehler etwa gleich sind. Der Wert für **19** liegt jedoch etwa um das doppelte höher. Ein Grund hierfür könnte die größere Donorstärke des HMB sein, die schon eine partielle Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor im Grundzustand vermuten lässt. Vergleicht man nun die Werte für die Dipoldifferenz, so erkennt man, dass hier **19** sehr eng bei den Werten von Mesitylen liegt, während **18** einen signifikant höheren Wert zeigt. Es ist also zu erwarten, dass **18** einen etwas stärkeren CT während der Anregung erfährt. Die aus den Resonanzparametern berechneten Molekülabstände liegen für alle Komplexe recht ähnlich und stellen vernünftige Werte für solche Molekülkomplexe dar.^[79, 80] Die in

der ZNM-Näherung berechneten Werte für die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung zeigen, dass es sich hierbei natürlich nicht um eine Optimierung der NLO-Eigenschaften eines Moleküls handelt. Es ist vielmehr zu erwarten, dass sich HRS-Messungen an solchen Molekülkomplexen als sehr schwierig herausstellen werden.

4.4.2 HRS-Messungen

Da die zur Bildung der CT-Komplexe verwendeten Moleküle alle zentrosymmetrisch sind, ist von den einzelnen Molekülen kein HRS-Signal zu erwarten. Als Lösungsmittel wurde CCl_4 verwendet, welches auch nur ein sehr kleines HRS-Signal besitzt. Dieses kann wieder mit Mitteln der konzentrationsabhängigen HRS-Messungen vom Signal des Molekülkomplexes absepariert werden. Die EDA-Komplexe selbst sind nicht mehr zentrosymmetrisch. Eine Darstellung ihrer Geometrie ist in Abb. 3.4 gegeben. Die Symmetrie der Komplexe wurde auf C_s festgelegt, da die abgebildete Anordnung einer idealisierten Vorstellung entspricht, die sicherlich nicht so in Lösung vorliegen wird. Da die Komplexe dann kein Inversionszentrum mehr besitzen, entsteht die Möglichkeit zur Frequenzverdopplung. Auf Grund des sehr kleinen Übergangsdipolmomentes der CT-Anregung ist jedoch kein großes Signal zu erwarten. Dieses wird allein durch eine intermolekulare Wechselwirkung hervorgerufen und ist somit sehr interessant für wissenschaftliche Untersuchungen.

Da aus den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Messungen die Komplexbildungskonstanten und die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten bekannt sind, ist es möglich Lösungen definierter Komplexkonzentrationen herzustellen. Aus diesem Grund wurde jede Probenlösung für die HRS zusätzlich durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Typische HRS-Messungen an den Komplexen **18** und **19** sind in den Abbn. 4.58 und 4.59 dargestellt.

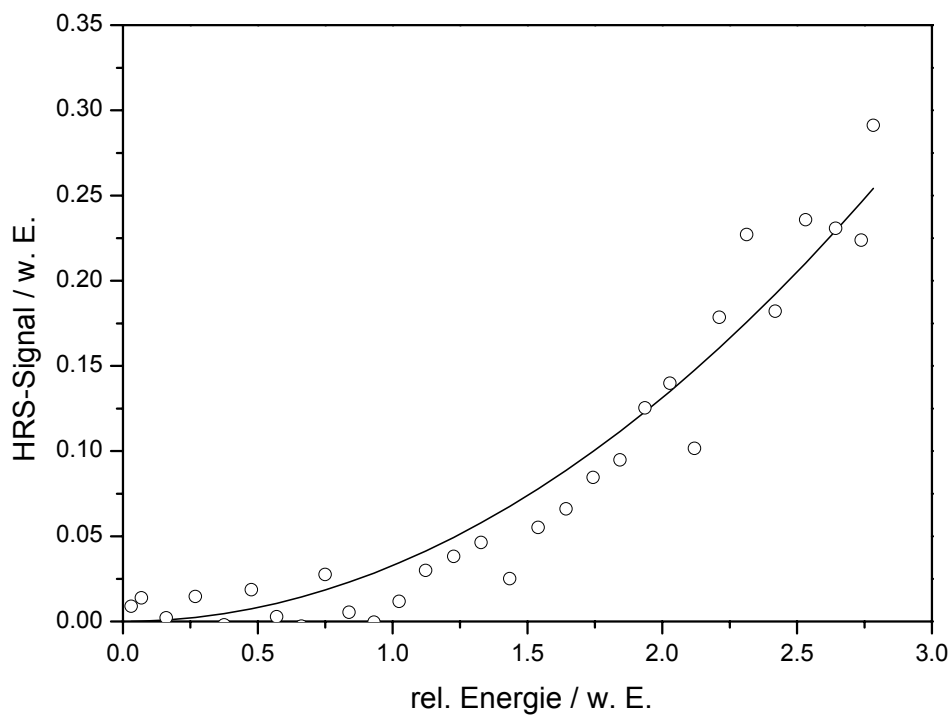


Abb. 4.58: HRS-Messungen an **18** in CCl_4 für $c_{DA} = 15.85 \text{ mol m}^{-3}$.

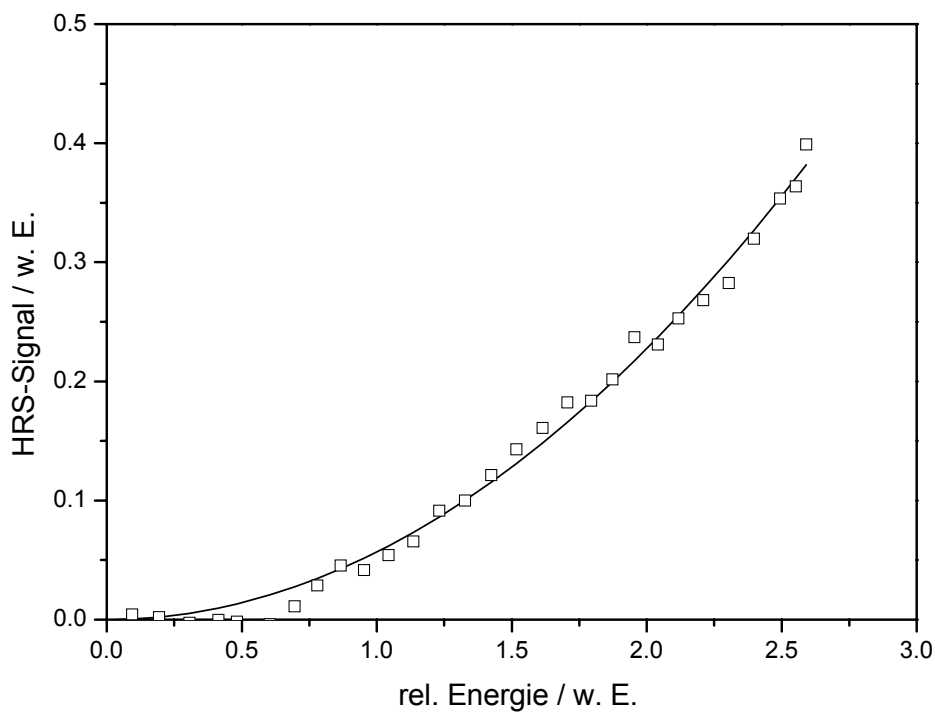
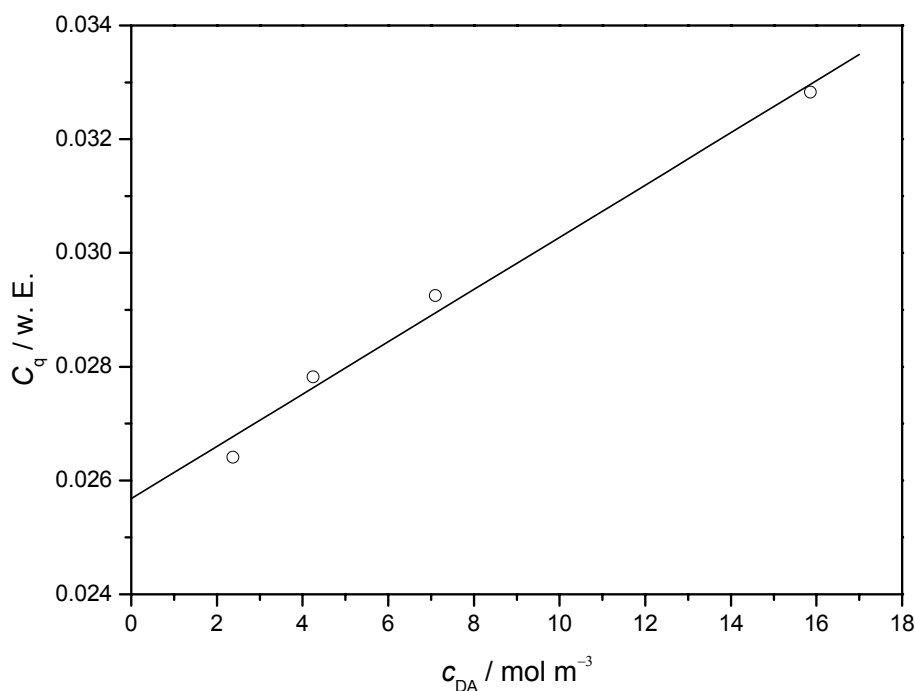


Abb. 4.59: HRS-Messungen an **19** in CCl_4 für $c_{DA} = 35.42 \text{ mol m}^{-3}$.

Man erkennt, dass die Schwankungen der Messsignale deutlich größer sind als in den bisher vorgestellten HRS-Messungen. Trotzdem besteht nach wie vor eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Obgleich das Signal/Rausch-Verhältnis nicht optimal war konnte demnach eine konsistente Auswertung der Fitparameter gewährleistet werden. Die dazu verwendeten Auftragungen sind in den Abbn. 4.60 und 4.61 dargestellt.



*Abb. 4.60: Messwerte und Regressionsgerade der HRS-Messung an **18** in CCl_4 für parallele Polarisation. Der Komplex zeigt keine Absorption der zweiten Harmonischen.*

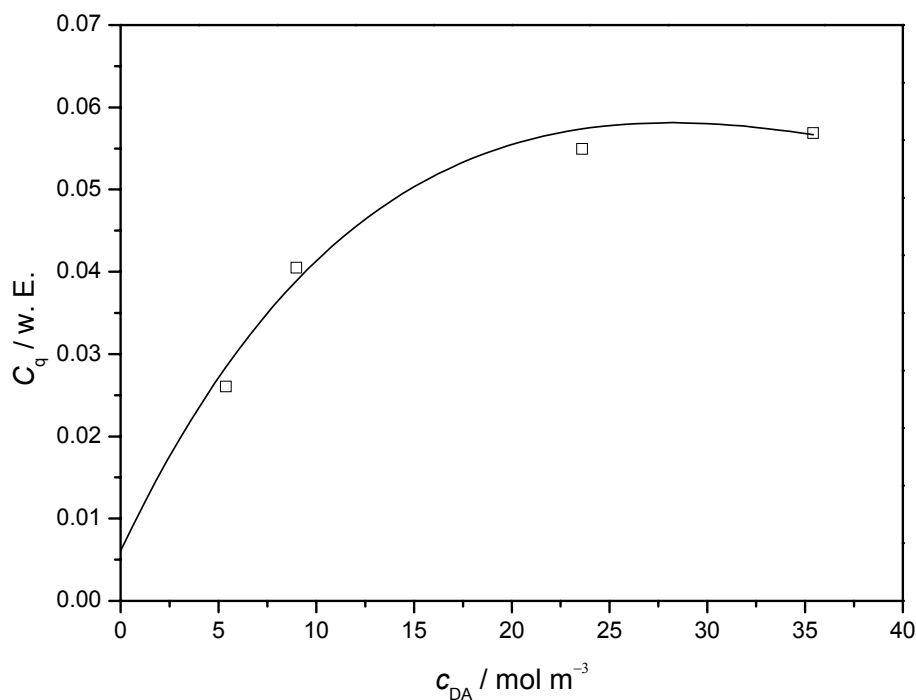


Abb. 4.61: Messwerte und Regression der HRS-Messung an **19** in CCl_4 für parallele Polarisation. Der Komplex zeigt leichte Absorption der zweiten Harmonischen ($\epsilon_{DA}^{532\text{nm}} = 0.6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$).

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl bei **18** als auch **19** für alle Messpunkte die Anpassung gut greift. Die Streuung der Messpunkte ist in Anbetracht der sehr kleinen HRS-Signale sehr gering. Es ist also festzuhalten, dass eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht wurde, die so nicht ohne weiteres zu erwarten war. Die Regression für **19** berücksichtigt dabei die sehr geringe, aber doch merkbare Absorption der zweiten Harmonischen. Da, wie schon erwähnt, die Effizienz für die Frequenzverdopplung bei diesen Komplexen sehr gering ist, spielt sogar ein solch kleiner Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge der zweiten Harmonischen eine entscheidende Rolle. Die Absorptionskorrektur wurde, wie üblich, mit Gl. (2.6.4) durchgeführt.

Die aus den Anpassungen erhaltenen Steigungen wurden mittels der Vergleichsmessung von *pNA* ausgewertet. Da *pNA* in 1,4-Dioxan gemessen werden musste, fallen die zu verwendenden Feldfaktoren in dieser Auswertung nicht einfach weg, sondern müssen nach dem Lorentz-Modell berechnet werden. Es wurde hierbei C_3 -Symmetrie angenommen.

Für solche Verbindungen ist es nicht sinnvoll von einer z -Komponente des β -Tensors zu sprechen. Die relevante Komponente von β wird hier durch die Richtung des CT zwischen den beiden Molekülen bestimmt. In diesem Fall gilt dann folgender Zusammenhang zwischen dem Rotationsmittelwert der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung und dem β -Wert des Komplexes:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{zz} = \frac{1}{7} \beta^2 \quad (3.6.5)$$

Das Vorzeichen des Tensorelementes ist aus den EOA-Messungen bekannt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.20 dargestellt.

Tab. 4.20: Ergebnisse der HRS-Messungen an den Komplexen 18 und 19 in CCl₄. Zum Vergleich sind die Daten für PBQ/Mesitylen angegeben.^{[122] a.)} aus EOAM

	18	19	pBQ/Mesitylen
λ_{ag} / nm	373.4	418.0	345
$\langle \beta^2 \rangle_{zz} / 10^{-100} \text{C}^2 \text{m}^6 \text{V}^{-4}$	7.4 ± 0.6	81 ± 14	–
$\beta(-2\omega; \omega, \omega) / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2}$	7.2 ± 0.6	24 ± 2	2.8 ± 0.3
$\beta^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2}$	4.5 ± 0.3	7.7 ± 0.6	1.9 ± 0.2
$\beta^0 / 10^{-50} \text{C m}^3 \text{V}^{-2} \text{ a.)}$	2.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2

Die Ergebnisse für das bestimmende Tensorelement der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung sind für beide Komplexe sehr klein. Man befindet sich mit dieser Art von HRS-Messung mit Sicherheit am unteren Limit der Detektionsfähigkeit des in dieser Arbeit vorgestellten Aufbaus. Trotz der sehr kleinen Signale sind die Fehler der Tensorelemente doch recht gering.

Die Abweichungen der statischen β -Werte aus den HRS-Messungen gegenüber den Werten aus den EOA-Messungen sind recht groß. Vergleicht man diese mit der sehr guten Übereinstimmung dieser Werte aus früheren Arbeiten, scheint eine so große Abweichung unerklärlich. Es ist zu bemerken, dass der in früheren Arbeiten verwendete HRS-Standard 2,6-Dimethyl-4-Nitro-N,N-Dimethyl-Anilin (26DA) nicht zur Verfügung stand. Auch aufwendigere Recherche ergab keine geeignete Quelle für diesen Farbstoff, der im Gegensatz zu *p*NA gut in CCl_4 löslich ist und von dem der β -Wert in diesem Lösungsmittel bekannt ist. Dieser Standard würde die Verwendung von etwas unsicheren Feldfaktoren, wie sie bei dieser Auswertung nötig war, überflüssig machen. Das Verwenden von falschen Feldfaktoren kann die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung leicht um einen Faktor zwei verfälschen, so dass man ohne weiteres eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Werten aus den EOA-Messungen erhalten würde. Diese liegen, wie bereits angemerkt, sehr nahe bei den Werten aus der Literatur, was in Anbetracht der geringen Unterschiede im Donormolekül sinnvoll erscheint.

Abschließend ist zu diesen Messungen zu sagen, dass es möglich war, solch kleine elektronische Effekte wie den CT-Übergang zwischen zwei Molekülen mittels HRS zu untersuchen. Die HRS bietet demnach eine sehr gute Möglichkeit, intermolekulare Wechselwirkungen zu untersuchen, was mit Sicherheit weitere interessante Perspektiven für diese Art von Messungen eröffnet.

5 Abschlussbetrachtungen

In dieser Arbeit wurden eine Reihe unterschiedlicher NLOphore untersucht. Die untersuchten Substanzklassen reichen von einfachen eindimensionalen Chromophoren, die verlängerte Analoga zu *p*NA darstellen und auf den klassischen Chromophoren Diamino-nitro-Stilben (DANS) und Dispersrot beruhen, über nichtdipolare Chromophore mit dreizähliger Symmetrie, bis hin zu ionischen Verbindungen. Die untersuchten CT-Komplexe stellen hierbei Ausnahmen dar, die vor allem von Interesse sind, um die Ursprünge des nichtlinear-optischen Antwortverhaltens solcher Verbindungen zu ergründen.

Für die eindimensionalen Chromophore stellte sich die Substitution der verbrückenden Etheneinheit durch eine Diazogruppe als geeignetes Mittel zur Optimierung der NLO-Eigenschaften dieser Substanzklasse heraus. Als Grund für diesen Trend konnte hauptsächlich die an den elektronegativen Stickstoffatomen lokalisierte Elektronendichte im LUMO dieser Verbindungen identifiziert werden. Die damit einhergehende bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande limitiert jedoch die Anwendbarkeit solcher Farbstoffe im sichtbaren Spektralbereich.

Umso interessanter sind aus diesem Gesichtspunkt die untersuchten Chromophorereihen der OPVs und OPEs. Diese Chromophore zeigen mit größerer Konjugationslänge eine hypsochrome Verschiebung. Dies eröffnet neue Perspektiven für die Anwendung in Frequenzverdopplern auf Polymerbasis. Es stellte sich jedoch heraus, dass die NLO-Effizienz nicht beliebig durch das Einführen weiterer Wiederholungseinheiten erhöht werden kann. Für die OPEs gibt es schon nach dem Chromophor mit zwei Wiederholungseinheiten eine Sättigung der NLO-Antwort. Dieser schon bei früheren Untersuchungen solcher langkettigen eindimensionalen Donor/Akzeptor-Systemen auftretende Effekt konnte auf den reduzierten Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor zurückgeführt werden. Dieser Sachverhalt ist auch die Erklärung für die beobachtete hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande: Die Verschiebung sollte korrekterweise als nicht so stark bathochrom bezeichnet werden, da durch die geringere Ladungstrennung bei Anregung die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel reduziert wird.

Für alle eindimensionalen Chromophore erwies sich das Zwei-Niveau-Modell (ZNM) als hervorragende Näherung, die zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse dieser Moleküle dienen kann. Durch gezielte Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse sollte es möglich sein, noch effizientere NLOphore herzustellen. Gerade die Substanzklassen der OPVs und OPEs könnten durch stärkere Donor/Akzeptor-Kombinationen optimiert werden.

Die untersuchten nichtdipolaren Chromophore bieten den wichtigen Vorteil, dass sie auf Grund ihrer Symmetrie nur sehr geringe bzw. verschwindende Dipolmomente aufweisen können. Dadurch wird die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel auf ein Minimum reduziert, und die für gewöhnlich beobachtete, unerwünschte bathochrome Verschiebung wird effektiv unterdrückt. Durch Verlängerung der Seitenketten des zentralen Benzolrings der Chromophore konnte zum einen die sterische Abstoßung reduziert und zum anderen die Konjugationslänge erhöht werden. Der erste Punkt führt zu einer besseren Überlappung zwischen den Orbitalen der Donor- bzw. Akzeptoreinheit mit dem sie verbindenden π -System, der zweite zu einer wesentlichen Vergrößerung des Übergangsdipolmomentes. Dies führte für den an allen Seitenketten verlängerten Chromophor zu einer der größten für nichtdipolare NLOphore je festgestellten Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Die Transparenz im sichtbaren Spektralbereich ist für diesen Farbstoff zudem sehr zufrieden stellend, so dass er für die Anwendung in der Frequenzverdopplung geeignet scheint. Eine noch wesentlich bessere Transparenz zeigte der nichtdipolare Farbstoff mit einer Heptaazalen-Einheit als Akzeptor. Trotz der extrem kurzen Konjugationslänge zeigte dieser Farbstoff ein NLO-Antwortverhalten, das mit *p*NA vergleichbar war. Gerade diese ermutigenden Ergebnisse zeigen, dass nichtdipolare Farbstoffe sehr geeignete Kandidaten für die Anwendung in der Erzeugung höherer Harmonischer sind. Lediglich die Produktion von geeigneten Kristallen ist noch eine offene Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnte.

Gerade im Hinblick auf ihre guten Kristallisationseigenschaften sind ionische Farbstoffe sehr interessant. Tatsächlich wurden mit ionischen Verbindungen wie DAST schon sehr viel versprechende nichtlinear-optische Effekte erzielt.^[96] Die Kristallzucht stellte sich hierbei als relativ einfach heraus. In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere ionische Verbindungen mit Hilfe der polarisationsabhängigen HRS untersucht. Für die von Herrn Musumarra hergestellten Farbstoffe **15** und **16** konnten dabei moderate NLO-Effizienzen festgestellt werden, wobei die Transparenz der Farbstoffe im sichtbaren Bereich hervorragend ist. Das zu DAST analoge Molekül **17** zeigte etwas geringere Transparenz, wies jedoch einen wesentlich höheren Wert für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung auf. Es wäre also durchaus lohnenswert mit dieser

Verbindung Kristallisationsexperimente durchzuführen, um sie für weitergehende Anwendungen zu testen. Man kann mit Sicherheit ähnlich gute Resultate erwarten, wie sie schon für den Farbstoff DAST berichtet wurden. Das Anwendungsgebiet dieser Verbindung ist mit Sicherheit eher im Bereich der elektrooptischen Modulation zu suchen, bei der die Transparenzanforderungen im sichtbaren Bereich nicht so kritisch sind.

Abschließend wurden die Messungen an intermolekularen CT-Komplexen diskutiert. Diese Verbindungen dienen nicht der Optimierung des NLO-Anwortverhaltens, sondern sollen vielmehr einen Einblick in das Entstehen eines NLO-Prozesses durch intermolekulare Wechselwirkungen geben. Ein Frequenzverdopplungsexperiment wie die HRS bietet für solche Untersuchungen sehr gute Grundvoraussetzungen, da bei dieser Methode die strukturellen Eigenschaften eines Systems sehr sensitiv getestet werden können. Das NLO-Anwortverhalten der molekularen Komplexe war erwartet schwach, jedoch, im Gegensatz zu bisher gängigen Vorstellungen, durchaus messbar. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die verwendete Apparatur zur NLO-Messung wieder vollständig in den Messbetrieb überführt werden konnte. Sie stellt nun wieder ein wertvolles Werkzeug zur Charakterisierung von NLOphoren dar.

Weitergehende Bemühungen sollten in Richtung des Ausbaus der Apparatur auf Wellenlängen-abhängige Messungen der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung gehen. Mit einem geeigneten Laser-OPO-System könnten genügend große Intensitäten bei unterschiedlichen Wellenlängen zwischen 300 bis 1200 nm erzeugt werden. Pläne, die bestehende Apparatur in diese Richtung zu erweitern, liegen vor. Die Möglichkeit zur spektralen Auflösung des EFISHG-Experimentes würde dabei wichtige Erkenntnisse bezüglich der Dispersion der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung geben. Speziell könnte das Verhalten der unterschiedlichen Vektorteile der Polarisierbarkeit, die bei der EFISHG gemessen werden, untersucht werden. Dadurch könnte eine Verletzung oder das Vorliegen von Kleinman-Symmetrie nachgewiesen werden. Des Weiteren wäre es so möglich, das durch die Störungstheorie vorhergesagte Resonanzverhalten der Zwei-Niveau-Ausdrücke erstmals in Lösung nachzuprüfen. Solche frequenzabhängigen Untersuchungen existieren in geeignetem Maße bisher nur für die Gasphase. Untersuchungen in der flüssigen Phase beschränken sich bisher auf nur einige wenige Wellenlängen und sind bezüglich der daraus erhalten Informationen keinesfalls zufrieden stellend.^[54]

Vom Apparativen abgesehen sollte das Augenmerk auf diesem Gebiet der Spektroskopie vor Allem auf der Optimierung der verwendeten Farbstoffsysteme liegen. Die vorliegenden

Untersuchungen zeigen deutlich, dass die vorgeschlagenen Synthesekonzepte funktionieren, dass es jedoch noch viel für die Optimierung der NLOphore zu tun gibt. Die Problematik, dass höhere Effizienz der Farbstoffe mit einer schlechteren Transparenz einhergeht, konnte auch in dieser Arbeit nicht gelöst werden. Auch die zu diesem Zweck untersuchten OPVs und OPEs sind dabei, obschon sie gute Ansätze zeigen, noch nicht die Lösung des Problems. Gelingt es, diese Farbstoffe mit stärkeren Donoren und Akzeptoren zu versehen, und gleichzeitig die Transparenz weiterhin in einem Bereich zu halten, in dem sie noch für die Anwendung geeignet wären, so würden sich hier neue aussichtsreiche Perspektiven ergeben.

Die neuartige Heptaazalen-Einheit als Akzeptor stellt einen weiteren Ansatzpunkt dar, den es unbedingt weiter zu verfolgen gilt. Falls es gelingen sollte diese Einheit in größere Chromophorgerüste mit besseren Konjugationseigenschaften einzubauen, so sind von dieser Farbstoffklasse neue Impulse für die organische NLO zu erwarten.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der nicht Gegenstand dieser Promotion sein konnte, ist die Einbindung der untersuchten Substanzen in geeignete Wirtssysteme bzw., ihre direkte Verarbeitung zu makroskopischen Bauteilen. Dabei könnten die untersuchten dipolaren NLOphore in geeignete Polymere eingebracht werden. Insbesondere wäre die Verwendung solcher Farbstoffe in Haupt- oder Seitenkettenpolymeren aussichtsreich. In letzteren lassen sich die Farbstoffe besonders effektiv durch geeignete Polungstechniken, wie z. B. „Corona-Poling“ ausrichten und so die Effizienz der Frequenzverdopplung erhöhen. Allerdings lässt sich in solchen Materialien nur ein geringer Anteil an Farbstoffen ausrichten. Einen wesentlich besseren Ansatz bietet hier die Ausrichtung der Chromophore durch Selbstorganisation. Könnte man hier die Tendenz mancher Farbstoffe, Aggregate höherer Ordnung zu bilden, und eine gutes molekulares NLO-Antwortverhalten vereinen, so würden sich hier Strukturen mit extrem großer Effizienz herstellen lassen. Diese wären jedoch hauptsächlich für elektrooptische Anwendungen geeignet, da die Frage der Phasenanpassung bzw. Quasiphasenanpassung in solchen Materialien nicht einfach zu lösen ist und es so zu keiner zufrieden stellenden Nettoverstärkung der Frequenzverdoppelten Welle über die Länge des Polymers kommen könnte.

Zusammenfassend ist also zu bemerken, dass in dieser Arbeit neue Chromophore für die NLO untersucht werden konnten. Das einfache ZNM, das für eindimensionale Chromophore entwickelt wurde, leistet hierbei hervorragende Dienste, um diese Art von NLOphoren zu beschreiben. Die vorgestellten Konzepte zur Optimierung von NLOphoren konnten weitestgehend bestätigt werden und bieten Spielraum für die weitere Vorgehensweise bei der Ver-

besserung der molekularen NLO-Eigenschaften der Farbstoffe. Es sollten aber auch gerade im Hinblick auf das Verständnis der Tensoreigenschaften der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung die Experimente zur Untersuchung des Dispersionsverhaltens nicht hinten angestellt werden. Die Konzepte für ein solches Experiment liegen vor und sind mit den neuen Möglichkeiten in der OPO-Herstellung auch realisierbar. Es zeigte sich im ganzen Werdegang der organischen NLO, dass es nicht reicht, die makroskopischen Eigenschaften zu verstehen, um ein Chromophor-System zu optimieren, sondern, dass es vielmehr notwendig ist, die NLO-Prozesse auf molekularer Ebene zu verstehen. Ehe dies noch nicht vollständig der Fall ist, wird es kaum gelingen, wirklich alle Eigenschaften der NLOphoren zu kontrollieren und gezielt einzusetzen. Viele neuere Arbeiten in diesem Bereich zeigen auf eindrucksvolle Art und Weise, dass sich diese Denkweise noch nicht vollständig durchgesetzt hat und dass man mit neuen scheinbaren Rekordwerten für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung viel Aufsehen erregen kann, ohne dass die zu Grunde liegenden Mechanismen immer vollständig verstanden sind. Es bleibt also noch weiterhin viel Klärungsbedarf im Bereich der Nichtlinearen Optik organischer Moleküle.

6 Literatur

- [1] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, New York, **2005**.
- [2] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, **1965**.
- [3] N. Bloembergen, *Rev. Mod. Phys.* **1982**, *54*, 685.
- [4] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, **1984**.
- [5] P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1990**.
- [6] D. M. Bishop, P. Norman, B. Champagne, B. Kirtman, E. Goovaert, W. E. Wenselers, M. H. Garcia, G. H. Cross, K. Clays, A. Persoons, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 9* (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, **2001**.
- [7] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
- [8] P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 23.
- [9] E. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 404-406.
- [10] E. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 681.
- [11] B. F. Levine, C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 445-447.
- [12] G. Mayer, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, *B287*, 54.
- [13] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666-2682.
- [14] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata), Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1997**, 89.
- [15] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446-457.

- [16] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664-2668.
- [17] R. H. Huijts, G. L. S. Hesselink, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 209.
- [18] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 323.
- [19] M. Blanchard-Desce, *Cond. Mat. News* **1993**, *2*, 12.
- [20] M. Blanchard-Desce, V. Bloy, J. M. Lehn, C. Runser, M. Barzoukas, A. Fort, J. Zyss, *SPIE Proc.* **1994**, *2143*, 20.
- [21] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643.
- [22] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631.
- [23] C. Glania, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1993**.
- [24] H. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4743.
- [25] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, J. K. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90.
- [26] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305.
- [27] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1998**, *340*, 99.
- [28] I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne, J. M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 440.
- [29] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320.
- [30] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1765.
- [31] J. Brunel, O. Mongin, A. Jutand, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4139.

-
- [32] G. Alcaraz, L. Euzenat, O. Mongin, C. Katan, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, M. Vaultier, *Chem. Commun.* **2003**, 2766.
- [33] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77.
- [34] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37.
- [35] N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 6.
- [36] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature (London)* **1987**, *330*, 360.
- [37] G. P. Bartholomew, I. Ledoux, S. Mukamel, G. C. Bazan, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13480.
- [38] M. Malaun, Z. R. Reeves, R. L. Paul, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Commun.* **2001**, 49.
- [39] K. Clays, *J. Non. Opt. Phys. & Mat.* **2003**, *12*, 475.
- [40] D. J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, **1981**.
- [41] P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A801.
- [42] D. P. Shelton, J. E. Rice, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 3-29.
- [43] A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- [44] J. J. P. Stewart, MOPAC 6.0, 1990 ed., **1983**
- [45] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 41.
- [46] R. Wortmann, Habilitationsschrift, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1993**.
- [47] D. I. Blochinzew, *Grundlagen der Quantenmechanik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, **1977**.
- [48] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 7590.
- [49] J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **1965**, *37*, 1.

- [50] J. J. Wolff, R. Wortmann, in *Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 32*, Academic Press, New York, **1999**, 121-217.
- [51] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1997**, *9*, 138-143.
- [52] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 99.
- [53] R. Matschiner, Dissertation, Universität Kaiserslautern (Kaiserslautern), **2000**.
- [54] G. Berkovic, G. Meshulam, Z. Kotler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3997.
- [55] J. Zyss, F. Kajzar, I. Ledoux, *Phys. Rev. A* **1987**, *36*, 2210.
- [56] A. F. Garito, C. C. Teng, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 6766.
- [57] D. P. Shelton, V. Mizrahi, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 3145.
- [58] D. P. Shelton, L. Zhengfang, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 3813.
- [59] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 577-588.
- [60] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1237.
- [61] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. B* **1998**, *15*, 302-307.
- [62] M. Barzoukas, A. Fort, M. Blanchard-Desce, *New Journal of Chemistry* **1997**, *21*, 309-316.
- [63] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, *Z. Naturforsch., A* **1982**, *37A*, 1369-1395.
- [64] W. Liptay, J. Becker, D. Wehning, W. Lang, O. Burkhard, *Z. Naturforsch., A* **1982**, *37A*, 1396-1408.
- [65] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- [66] R. Wortmann, D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1001-1007.
- [67] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization, Vol. 1*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.

-
- [68] W. F. Brown, in *Encyclopedia of Physics, Vol. XVII.* (Ed.: S. Flügge), Springer, Berlin, **1956**.
- [69] R. W. Munn, Y. Luo, P. Macak, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3105.
- [70] C. W. Glania, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1996**.
- [71] M. Goebel, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern (Kaiserslautern), **2002**.
- [72] P. Krämer, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1994**.
- [73] W. Baumann, in *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3B* (Eds.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**, 45.
- [74] E. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*, Dover, New York, **1952**.
- [75] K. V. Mikkelsen, H. Ågren, Y. Luo, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8240.
- [76] K. V. Mikkelsen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9362.
- [77] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239-245.
- [78] R. Cammi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4611.
- [79] G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1961**.
- [80] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes, Vol. 15*, Academic Press, London, New York, **1969**.
- [81] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [82] W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenburg, O. Elflein, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1967**, *71*, 548.
- [83] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724-9730.
- [84] W. Liptay, in *Excited States, Vol. 1* (Ed.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, 129.

- [85] W. Liptay, R. Wortmann, H. Schaffrin, O. Burkhard, W. Reitingner, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1988**, *120*, 429.
- [86] S. Lebus, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1995**.
- [87] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980.
- [88] D. L. Andrews, T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5026.
- [89] H. Meier, B. Mühling, H. Kolshorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1033-1042.
- [90] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, W. Baumann, M. Bletz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 302.
- [91] B. Traber, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4387-4390.
- [92] B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *20*, 1227-1238.
- [93] M. Fichera, C. G. Fortuna, G. Impallomeni, G. Musumarra, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 145-150.
- [94] C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2126.
- [95] F. Pan, M. S. Wong, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 592.
- [96] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schäfer, *Science* **1989**, *245*, 626.
- [97] H. Adachi, Y. Takahashi, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth.* **1999**, 568.
- [98] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents, Vol. II*, Vierte. Ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**.
- [99] W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1976**, *80*, 231.
- [100] K. D. Loosen, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1975**.
- [101] Z. H. Levine, *Int. J. Q. Chem.* **1994**, *28*, 411-419.
- [102] H. Zhong, H. Levine, D. C. Allan, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 1384-1403.

-
- [103] R. C. Miller, A. Savage, *Phys. Rev.* **1962**, 128, 2175.
- [104] D. A. Roberts, *IEEE J. Q. Electr.* **1992**, 28, 2057-2074.
- [105] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 10688.
- [106] S. Kurtz, J. Jerphagon, M. M. Choy, in *Landolt-Börnstein Numerical Data and Fundamental Relationship in Science and Technology, Vol. 11* (Eds.: K. H. Hellwege, A. M. Hellwege), Springer, Berlin, **1979**.
- [107] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.
- [108] K. Wostyn, K. Binnemans, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 3215.
- [109] W. Sakai, C. Koki, N. Tsutsumi, *J. Pol. Sci.* **2000**, 39, 247.
- [110] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 14-19.
- [111] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B02 ed., **2003**
- [112] H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, 3. Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1967**.

- [113] K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, B. Mühling, H. Meier, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10184.
- [114] I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, S. N. Yaliraki, F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 1.
- [115] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091.
- [116] V. Alain, S. Redoglia, M. Blanchard-Desce, S. Lebus, K. Lukaszuk, R. Wortmann, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 51.
- [117] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.
- [118] W. Liptay, *Angew. Chemie* **1969**, *81*, 195.
- [119] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1494.
- [120] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600.
- [121] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811.
- [122] R. Wortmann, K. Lukaszuk, in *Nonlinear Optical Responses of Molecules, Solides and Liquides: Methods and Applications* (Ed.: M. Papadopoulos), Research Signpost, Trivandrum (India), **2003**, 179-193.

Dank

Bedanken möchte ich mich bei sehr vielen Leuten und ich hoffe, dass ich hier niemanden vergessen werde. Falls das doch der Fall sein sollte, so ist es auf keinen Fall persönlich gemeint. Ihr kennt mich ja!! Also dann fangen wir mal an:

- Herrn Prof. Dr. Meier und dessen Mitarbeiter Dr. S. Mühling gilt mein Dank für die Synthese der untersuchten Polyene und Polyine und die theoretische und praktische Unterstützung.
- Herrn Dr. B. Traber gilt mein Dank für die Synthese der Farbstoffe mit dreizähliger Symmetrie und die davon gemessenen Kristallstrukturen.
- Herrn Prof. G. Musumarra und Herrn Prof. Dr. T Kolev gilt mein Dank für die Synthese der ionischen Chromophore.
- Herrn Prof. A. El-Khawaga gilt mein Dank für die Synthese der unterschiedlich substituierten Stilben Derivaten.
- Herrn Dr. R. Matschiner danke ich für die hilfreichen Tipps zum Aufbau der NLO-Apparatur.
- Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg gilt meine besonderer Dank dafür dass er die schwierige Aufgabe übernommen hat nach dem Tod von Herrn Prof. Wortmann die Betreuung meiner Arbeit zu übernehmen.
- Herrn Prof. H.-G. Kuball gilt mein Dank für seine stete Diskussionsbereitschaft und die wichtigen Hinweise die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- Herrn Prof. Dr. Wortmann werde ich immer dankbar dafür sein, dass ich ihn kennen lernen durfte und dass er mir die Möglichkeit gab an seiner herausragenden wissenschaftlichen Tätigkeit teilzuhaben. Ohne ihn hätte ich mich nie für die physikalische Chemie in dem Maße begeistern können wie dies heute der Fall ist.

- Frau Krull die für jeden von uns immer da war und auch so manches Frühstück gerettet hat. Auch Frau Heieck sie an dieser Stelle gedankt, vor allem auch für das große Engagement bei der Organisation der Weihnachtsfeiern. Zusammen waren sie die beste Anlaufstelle zur Aufklärung aller möglicher bürokratischer Verwirrungen.
- Andreas und Ruth möchte ich für die schöne, aber viel zu kurze gemeinsame Zeit im Arbeitskreis Wortmann danken.
- Alle den Studenten die bei mir ein Forschungspraktikum durchgeführt haben möchte ich danken. Ohne euch wäre diese Arbeit mit Sicherheit nicht entstanden. Also vielen Dank Alex, Marc, Andreas, Markus, Lisa, Mounaim, Kirsten, Nina, Boja (Thomas) und Sebastian.
- Mein Dank gilt vor allem auch meinen guten Freunden, die ich über die Jahre hier in K-town neu kennen gelernt habe, oder aus dem Saarland in die Pfalz retten konnte. Schön dass es euch gibt und das wir viele nette Stunden zusammen hatten
- Den Jungs vom Uni-Bolzplatz danke ich dafür, dass wir da einige Stunden lang den Ernst des Lebens vergessen konnten und wie ein paar Kinder einfach einem runden Lederding hinterher rennen konnten. Das hat echt gut getan!
- Uli Rösch und Mesfin Redi danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die Versorgung mit allerlei Weisheiten, die nicht nur die Uni betrafen!
- Dann gibt es da natürlich noch ein paar besondere Freunde. Ja, ich mein euch Anita, Oli, Jan, Daniela, David, Michl, Graziano, Sawa, Matthias und manchmal auch Axel, wenn er zu erreichen war! Ihr habt mir so oft Mut gemacht, wenn es mir mal schlecht ging. Ihr habt mir aber auch manchmal den entscheidenden Schubs gegeben wenn ich mal nicht voran kam, aber vor allem haben wir gelacht, geredet, getanzt, getrunken und gefeiert, na ja manchmal auch gelernt. Also ohne Euch wäre mein Leben hier in Kaiserslautern auf jeden Fall um einiges ärmer gewesen!
- Außerdem natürlich meiner Familie, die mich immer in allen Lebenslagen unterstützt und aufgefangen hat. Vielen, vielen Dank!

- Last but not least möchte ich jemandem Danken ohne den ich diese Arbeit bestimmt nie fertig geschrieben hätte. Sandra, danke für deine unendliche Geduld mit mir. Danke dafür, dass du mich in der letzten Phase der Promotion ertragen hast. Vielen Dank, dass es dich gibt!!

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Mark Alexander Josef Goebel
Geburtsdatum: 30.12.75
Geburtsort: Saarlouis
Familienstand: ledig

Schulbildung

1982 - 1986 Grundschole Hülzweiler
1986 - 1995 Max-Planck Gymnasium Saarlouis

Studium

Okt. 1996 Aufnahme des Studiums an der Universität Kaiserslautern
Mai 2001 Abschluss der Diplomhauptprüfung
Februar 2002 Abschluss des Studiengangs Diplom Chemie
März 2002 Beginn der Promotion unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. R. Wortmann
März 2002 – März 2005 Promotionsstipendiat im DFG Graduiertenkolleg „Nicht-lineare Optik und Ultrakurzzeitphysik“
März 2005 Tod von Herr Prof. Wortmann, Fortsetzung der Arbeit unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
Seit April 2005 Wissenschaftlicher Angestellter an der TU Kaiserslautern