

**Nichtlinear-optische Eigenschaften  
von mono-, bis- und tris-donor-substituierten  
Triazinen und Tricyanobenzolen**

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

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Ralf Matschiner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.03.2000  
Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. R. Wortmann

Kaiserslautern 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1994 bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz und in der Zeit von Januar 1999 bis Dezember 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. R. Wortmann angefertigt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.03.2000

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Himbert

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wortmann

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Wortmann für die vielen Anregungen und wertvollen Diskussionen sowie für die stete Unterstützung dieser Arbeit.

Frau Dr. S. Lebus, Herrn Dr. C. Glania und Herrn Dr. P. Krämer schulde ich großen Dank für vielfältige Gespräche und Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dr. N. Detzer sowie Frau G. Borrmann gilt mein aufrichtiger Dank für die sorgfältige Synthese und Reinigung der benötigten Substanzen und Lösungsmittel.

Herrn Privatdozent Dr. J. J. Wolff, Universität Heidelberg, sowie den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. F. Siegler, danke ich herzlich für die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.

Für Britta

# ZUSAMMENFASSUNG

Die Optimierung organischer Moleküle für die nichtlineare Optik ist seit 15 bis 20 Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Anfangs konzentrierten sich die Untersuchungen auf lineare donor-akzeptor-substituierte Chromophore, bei denen der Tensor der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\beta$  lediglich eine signifikante Komponente aufweist. Dipolare und nichtdipolare Chromophore mit mehrdimensionalem Charakter der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung weisen einige Vorteile gegenüber diesen herkömmlichen eindimensionalen Chromophoren auf. In der Literatur wird intensiv diskutiert, inwieweit die nichtlinear-optischen Eigenschaften dieser Chromophore, aus den Eigenschaften der sie aufbauenden dipolaren Untereinheiten ableitbar sind. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob Optimierungsstrategien dipolarer Chromophore auf nichtdipolare Chromophore übertragen werden können.

Zur Klärung der Zusammenhänge werden in dieser Arbeit Messungen an mehreren systematischen Reihen einfach, zweifach und dreifach donor-substituierter 1,3,5-Triazin- und 1,3,5-Tricyanobenzol-Akzeptoreinheiten vorgestellt. Als Donoren werden Diethylaminophenyl-, Diethylaminophenylethynyl- und Diethylaminophenylethenyl-Einheiten eingesetzt. Neben optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen werden zur Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften polarisationsabhängig durchgeführte feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISH) und Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) eingesetzt. Durch Kombination der Methoden gelingt die Ermittlung aller signifikanten Komponenten des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung. Grundvoraussetzung für die Bestimmung molekularer Größen aus der Kombination verschiedener Meßmethoden ist die konsistente Formulierung der Einflüsse lokaler Felder. Nur dann ist die Vergleichbarkeit der aus verschiedenen Methoden gewonnenen molekularen Daten gewährleistet.

Die Moleküle zeigen mit Ausnahme der mit kurzen Donoreinheiten substituierten Tricyanobenzole geringe sterische Hinderungen und bieten daher gute Voraussetzungen für die systematische Untersuchung ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Substanzen wird eine ausgeprägte Korrelation zwischen den Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung von dipolaren einfach und zweifach donor-substituierten Chromophoren und nichtdipolaren dreifach donor-substituierten Chromophoren experimentell belegt. Mit dem vorliegenden Strukturkonzept gelingt die Ausdehnung der sehr guten nichtlinear-optischen Eigenschaften der eindimensionalen Chromophore auf dipolare und nicht-dipolare Chromophore mit zweidimensionaler Struktur des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung. Das dreifach diethylaminophenylethynyl-substituierte Tricyanobenzolderivat zeigt eine der größten für nichtdipolare Chromophore je ermittelten Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung</b> . . . . .	13
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> . . . . .	18
2.1 Suszeptibilitäten und Polarisierbarkeiten . . . . .	18
2.1.1 Makroskopische Suszeptibilitäten . . . . .	18
2.1.2 Molekulare Polarisierbarkeiten . . . . .	24
2.1.3 Symmetrieeigenschaften molekularer Polarisierbarkeiten . . . . .	28
2.2 Störungstheoretische Darstellung molekularer Polarisierbarkeiten . . . . .	31
2.2.1 Statische Polarisierbarkeiten . . . . .	31
2.2.2 Dynamische Polarisierbarkeiten . . . . .	33
2.2.3 Dynamisch-statische Polarisierbarkeiten . . . . .	36
2.2.4 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ für Moleküle mit $C_{2v}$ -Symmetrie . . . . .	37
2.2.5 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ für Moleküle mit $D_{3h}$ -Symmetrie . . . . .	41
2.3 Partielle molare und modell-molare Polarisierbarkeiten . . . . .	43
2.4 Modelle zur Beschreibung lokaler Felder . . . . .	47
2.4.1 Onsager-Modell der lokalen Felder . . . . .	47
2.4.2 Onsager-Lorentz-Modell . . . . .	52
2.4.3 Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle . . . . .	55
2.5 Experimentelle Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten . . . . .	57
2.5.1 Permittivitäts- und Refraktionsmessungen . . . . .	57
2.5.2 Optische Absorptionsmessungen . . . . .	63
2.5.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) . . . . .	65
2.5.4 Feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISH) . . . . .	70
2.5.5 Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) . . . . .	80
2.5.6 Berechnung einzelner Tensorkomponenten . . . . .	88
<b>3. Experimenteller Teil</b> . . . . .	91
3.1 Vorstellung der Substanzen . . . . .	91
3.2 Dichte-, Permittivitäts- und Refraktionsmessungen . . . . .	97

3.3	Optische Absorptionsmessungen . . . . .	98
3.4	Elektrooptische Absorptionsmessungen . . . . .	98
3.5	Feldinduzierte Frequenzverdopplung . . . . .	101
3.5.1	EFISH-Messungen an schwach absorbierenden Lösungen . . . . .	108
3.6	Hyper-Rayleigh-Streuung . . . . .	111
3.6.1	HRS-Messungen an schwach absorbierenden Lösungen . . . . .	114
3.6.2	Fluoreszenzanteile bei der HRS-Messung . . . . .	116
3.6.3	Fluoreszenzunterdrückung durch Fremdlöschung . . . . .	120
3.6.4	Berechnung statischer Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung . . . . .	121
3.6.5	HRS-Depolarisation . . . . .	125
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>	<b>143</b>
4.1	Einfach donor-substituierte Chromophore . . . . .	143
4.1.1	Optische und elektrooptische Absorptionsmessungen . . . . .	143
4.1.2	Dichte- und Refraktionsmessungen . . . . .	155
4.1.3	Ergebnisse der EFISH-Messungen . . . . .	156
4.1.4	Ergebnisse der HRS-Messungen . . . . .	161
4.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	167
4.2	Zweifach donor-substituierte Chromophore . . . . .	173
4.2.1	Optische und elektrooptische Absorptionsmessungen . . . . .	173
4.2.2	Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen . . . . .	177
4.2.3	Ergebnisse der EFISH-Messungen . . . . .	178
4.2.4	Ergebnisse der HRS-Messungen . . . . .	182
4.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	187
4.3	Dreifach donor-substituierte Chromophore . . . . .	191
4.3.1	Optische Absorptionsmessungen . . . . .	191
4.3.2	Ergebnisse der HRS-Messungen . . . . .	193
4.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	201
4.4	Vergleich der einfach, zweifach und dreifach substituierten Chromophore . . . . .	204
<b>5.</b>	<b>Schlußbetrachtungen . . . . .</b>	<b>213</b>

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	<i>p</i> NA, 3,5-DNA und TATNB . . . . .	14
1.2	Beispiele für zweidimensionale $C_{2v}$ -Chromophore. . . . .	16
2.1	Zweiniveau-System . . . . .	38
2.2	Dreineiveau-System für $C_{2v}$ -Symmetrie . . . . .	39
2.3	Vierniveau-System für $D_{3h}$ -Symmetrie . . . . .	41
2.4	Superposition der freien und der gebundenen harmonischen Welle . . . . .	74
2.5	Depolarisationsverhältnis $\rho_{ZX}^{ZZ}$ . . . . .	86
2.6	Depolarisationsverhältnis $\rho_{ZX}^{ZZ}$ – vergrößerter Ausschnitt . . . . .	87
3.1	Strukturformeln der 1,3,5-Triazin-Derivate . . . . .	92
3.2	Strukturformeln der 1,3,5-Tricyanobenzol-Derivate . . . . .	93
3.3	Absorptionsspektren von Substanz <b>15</b> in Cyclohexan und Dioxan . . . . .	95
3.4	Meßanordnung der EOAM . . . . .	99
3.5	Meßanordnung der EFISH- und HRS-Messungen . . . . .	102
3.6	Meßpunkte und Fitkurve für EFISH-Messung am Quarzkristall . . . . .	104
3.7	Meßpunkte und Fitkurve für typische EFISH-Messung . . . . .	105
3.8	EFISH-Fitkurve für absorbierende Lösungen . . . . .	109
3.9	EFISH-Fitkurve für absorbierende Lösungen – vergrößerte Darstellung . . . . .	110
3.10	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>13</b> . . . . .	110
3.11	HRS-Messungen von <i>p</i> NA in Dioxan . . . . .	113
3.12	HRS-Messung an absorbierenden Lösungen . . . . .	115
3.13	Charakteristik der verwendeten HRS-Interferenzfilter . . . . .	118
3.14	Abhängigkeit des $2\omega$ -Signals von der Filterbreite für Substanz <b>13</b> . . . . .	119
3.15	Real- und Imaginärteil der Dispersionsfunktion . . . . .	124
3.16	HRS-Depolarisation für verschiedene Substanzen . . . . .	125
3.17	Depolarisationswerte $\rho_{ZX}(A)$ gegen extrapolierte Depolarisation $\rho_{ZX}(0)$ . . . . .	128
3.18	Blendenfunktion . . . . .	130
3.19	Berechnete reine Signale für <i>p</i> NA . . . . .	132
3.20	Verhältnis der Funktionen $W_X$ und $W_Y$ . . . . .	133



3.21	Normierte senkrechte Meßsignale verschiedener Substanzen . . . . .	134
3.22	Normierte parallele Meßsignale verschiedener Substanzen . . . . .	135
3.23	Normierte Linearkombination paralleler und senkrechter Signale . . . . .	136
3.24	Auf Blende 40 mm normierte Funktion $F(A)$ verschiedener Substanzen . . . . .	136
3.25	Auf Blende 20 mm normierte Funktion $F(A)$ verschiedener Substanzen . . . . .	137
3.26	Blendenkorrekturfaktor $S(A)$ für die Meßblende 40 mm . . . . .	139
3.27	Verhältnisse der $C_{qZ}$ von verschiedenen Substanzen mit $pNA$ . . . . .	140
3.28	Blendenfunktion für Messungen ohne Spiegel . . . . .	142
4.1	Absorptionsspektren der einfach substituierten 1,3,5-Triazine . . . . .	144
4.2	Absorptionsspektren der einfach substituierten 1,3,5-Tricyanobenzole . . . . .	144
4.3	EOA-Spektrum der Substanz <b>1</b> . . . . .	145
4.4	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>1</b> . . . . .	145
4.5	EOA-Spektrum der Substanz <b>4</b> . . . . .	146
4.6	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>4</b> . . . . .	146
4.7	EOA-Spektrum der Substanz <b>4</b> in Cyclohexan . . . . .	147
4.8	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>4</b> in Cyclohexan . . . . .	147
4.9	EOA-Spektrum der Substanz <b>7</b> . . . . .	148
4.10	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>7</b> . . . . .	148
4.11	EOA-Spektrum der Substanz <b>10</b> . . . . .	149
4.12	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>10</b> . . . . .	149
4.13	EOA-Spektrum der Substanz <b>13</b> . . . . .	150
4.14	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>13</b> . . . . .	150
4.15	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>1</b> . . . . .	158
4.16	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>4</b> . . . . .	158
4.17	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>7</b> . . . . .	159
4.18	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>13</b> . . . . .	159
4.19	EFISH-Meßwerte und Regression für Substanz <b>7</b> . . . . .	160
4.20	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>1</b> . . . . .	162
4.21	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>4</b> . . . . .	163
4.22	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>7</b> . . . . .	163
4.23	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>13</b> . . . . .	164
4.24	HRS-Depolarisation für <b>13</b> . . . . .	165
4.25	Absorptionsspektren der zweifach substituierten Chromophore . . . . .	173
4.26	Absorptionsspektren zweier zweifach substituierten Moleküle in MCH . . . . .	174
4.27	EOA-Spektrum der Substanz <b>14</b> in Dioxan . . . . .	175

4.28	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>14</b> . . . . .	175
4.29	EOA-Spektrum der Substanz <b>5</b> in MCH . . . . .	176
4.30	EOA-Linearkombinationen der Substanz <b>5</b> in MCH . . . . .	176
4.31	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>2</b> . . . . .	179
4.32	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>5</b> . . . . .	179
4.33	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>8</b> . . . . .	180
4.34	EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für Substanz <b>14</b> . . . . .	180
4.35	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>2</b> . . . . .	184
4.36	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>5</b> . . . . .	184
4.37	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>8</b> . . . . .	185
4.38	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>14</b> . . . . .	186
4.39	HRS-Depolarisation für <b>2</b> und <b>14</b> . . . . .	186
4.40	Absorptionsspektren der dreifach substituierten Triazine . . . . .	192
4.41	Absorptionsspektren der dreifach substituierten Tricyanobenzole . . . . .	192
4.42	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>3</b> . . . . .	196
4.43	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>9</b> . . . . .	196
4.44	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>11</b> . . . . .	197
4.45	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>12</b> . . . . .	197
4.46	Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz <b>15</b> . . . . .	198
4.47	HRS-Depolarisation für <b>12</b> und <b>15</b> . . . . .	199
4.48	Optische Absorptionsspektren der phenyl-verlängerten Triazine . . . . .	206
4.49	Optische Absorptionsspektren der phenylethynyl-verlängerten Triazine . . . . .	207
4.50	Optische Absorptionsspektren der phenylethenyl-verlängerten Triazine . . . . .	208
4.51	Optische Absorptionsspektren der phenyl-verlängerten Tricyanobenzole . . . . .	209
4.52	Optische Absorptionsspektren der phenylethynyl-verlängerten Tricyanobenzole . . . . .	210
5.1	Orbitalkoeffizienten HOMO-LUMO für <b>4</b> . . . . .	213
5.2	Übergangsdichte und Differenz der Orbitalkoeffizienten für <b>4</b> . . . . .	214
5.3	Orbitalkoeffizienten für <b>5</b> . . . . .	215
5.4	Senkrechte Übergangsdichten für <b>5</b> . . . . .	215
5.5	Parallele Übergangsdichten für <b>5</b> . . . . .	216
5.6	Orbitalkoeffizienten für <b>6</b> . . . . .	217
5.7	Parallele Übergangsdichten für <b>6</b> . . . . .	218
5.8	Senkrechte Übergangsdichten für <b>6</b> . . . . .	218

# TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Systematische Bezeichnungen der untersuchten Moleküle . . . . .	94
3.2	Daten zu den verwendeten Lösungsmitteln . . . . .	95
3.3	Daten zur Kalibriersubstanz <i>pNA</i> . . . . .	96
3.4	Daten zu den verwendeten Zellgläsern . . . . .	107
3.5	Extinktionsdaten einiger 1,3,5-Tricyanobenzole bei 532 nm . . . . .	108
3.6	Blendenfunktion $f(A)$ . . . . .	129
3.7	Blendenfunktion $f(A)$ für Messungen ohne Spiegel . . . . .	141
4.1	EOAM-Resultate aus Messungen in Dioxan und Cyclohexan für <b>4</b> . . . . .	153
4.2	Optische und elektrooptische Daten der einfach substituierten Chromophore .	154
4.3	G-Faktoren und Feldfaktoren für DRP-Messungen . . . . .	155
4.4	Dichte- und Refraktionsdaten der einfach substituierten Chromophore . . . .	156
4.5	G-Faktoren und Feldfaktoren für EFISH- und HRS-Messungen . . . . .	157
4.6	Ergebnisse der EFISH-Messungen an den einfach substituierten Chromophoren	160
4.7	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>1</b> . . . . .	161
4.8	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>4</b> . . . . .	161
4.9	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>7</b> . . . . .	162
4.10	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>13</b> . . . . .	164
4.11	Ergebnisse der HRS-Messungen an den einfach substituierten Chromophoren	166
4.12	Ergebnisse der Messungen an den einfach substituierten Chromophoren . . . .	171
4.13	$\beta$ -Tensorkomponenten der einfach substituierten Chromophoren . . . . .	172
4.14	Absorptions-, Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsdaten der zweifach sub- stituierten Chromophore . . . . .	177
4.15	Ergebnisse der EFISH-Messungen an zweifach substituierten Chromophoren .	178
4.16	Ergebnisse der HRS-Messungen an den zweifach substituierten Chromophoren	182
4.17	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>2</b> . . . . .	183
4.18	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>5</b> . . . . .	183
4.19	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>8</b> . . . . .	183
4.20	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>14</b> . . . . .	185

---

4.21	Ergebnisse der Messungen an den zweifach substituierten Chromophoren . . .	189
4.22	$\beta$ -Tensorkomponenten der zweifach substituierten Chromophoren . . . . .	190
4.23	Absorptionsdaten der dreifach substituierten Triazine . . . . .	191
4.24	Absorptionsdaten der dreifach substituierten Tricyanobenzole . . . . .	193
4.25	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>3</b> . . . . .	194
4.26	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>9</b> . . . . .	194
4.27	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>11</b> . . . . .	195
4.28	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>12</b> . . . . .	195
4.29	Regressionsdaten der HRS-Messungen für <b>15</b> . . . . .	195
4.30	Ergebnisse der HRS-Messungen an den dreifach substituierten Triazinen . . .	199
4.31	Ergebnisse der HRS-Messungen an den dreifach substituierten Tricyanobenzolen	200
4.32	Ergebnisse der Messungen an den dreifach substituierten Triazinen . . . . .	202
4.33	Zusammenfassung der Ergebnisse der dreifach substituierten Tricyanobenzolen	203
4.34	Vergleich der phenyl-substituierten Triazine . . . . .	206
4.35	Vergleich der phenylethynyl-substituierten Triazine . . . . .	207
4.36	Vergleich der phenylethenyl-substituierten Triazine . . . . .	208
4.37	Vergleich der phenyl-substituierten Tricyanobenzole . . . . .	209
4.38	Vergleich der phenylethynyl-substituierten Tricyanobenzole . . . . .	210

# 1. EINLEITUNG

Erst mit der Verfügbarkeit von Lasern als Lichtquellen hoher Intensität konnten Abweichungen von einem linearen Antwortverhalten der Materie bei Wechselwirkung mit Licht beobachtet werden. Die nichtlineare Optik (NLO) beschäftigt sich mit der Erforschung und Beschreibung der dabei auftretenden Phänomene. Die relevanten Materialeigenschaften sind die elektrischen Suszeptibilitäten  $\chi$ . Lineare Phänomene wie Brechung, Reflektion und Absorption werden durch die Suszeptibilität erster Ordnung  $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$  beschrieben. Nichtlineare Prozesse werden entsprechend durch Suszeptibilitäten höherer Ordnung  $\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1, \omega_2 \dots \omega_n)$  beschrieben. Das Argument von  $\chi^{(n)}$  enthält die an der betrachteten Wechselwirkung beteiligten Frequenzen der elektrischen Felder in der Maker-Terhune-Notation [1]: durch elektrische Felder der Frequenzen  $\omega_1 \dots \omega_n$  wird eine Polarisation der Frequenz  $\Omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots \omega_n$  induziert.

Wichtige Phänomene, die durch Suszeptibilitäten zweiter Ordnung beschrieben werden sind optische Gleichrichtung (Erzeugung eines statischen Feldes aus zwei optischen Feldern –  $\chi^{(2)}(0; -\omega, \omega)$ ), der lineare elektrooptische Effekt (Pockels-Effekt – die Beeinflussung der Brechzahl eines Mediums durch ein statisches elektrisches Feld –  $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ ) und die Frequenzverdopplung ( $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ ). Effekte zweiter Ordnung treten nur in nicht-zentrosymmetrischen Materialien auf. Beispiele für Effekte dritter Ordnung sind der statische Kerr-Effekt (die Beeinflussung der Brechzahl eines Mediums durch ein äußeres Feld mit quadratischer Abhängigkeit von der Feldstärke),  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ , die Frequenzverdreifung  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  und die feldinduzierte Frequenzverdopplung  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ .

Nichtlinear-optische Materialien bieten damit eine Reihe von Eigenschaften, die sie für praktische Anwendungen interessant machen. Neben der Frequenzverdopplung von Lasern, sind in den letzten Jahren Anwendungen in der Informationstechnologie in den Vordergrund gerückt. Dabei haben organische Materialien gegenüber den traditionellen anorganischen Materialien eine Reihe von Vorteilen. Neben einer einfachen und kostengünstigen Herstellung ist es vor allem ihr schnelles Antwortverhalten, das diese Materialien auszeichnet.

Die makroskopischen Eigenschaften organischer Materialien ergeben sich aus der vektoriel- len Addition molekularer Größen und sind daher rein elektronischen Ursprungs. Die Antwort auf ein äußeres elektrisches Wechselfeld ist dadurch sehr schnell. Mögliche Anwendungen sind

demzufolge schnelle optoelektronische Schalter, die für die Informationsübertragung im immer schneller wachsenden globalen Datenverkehr benötigt werden. Bauelemente, die das Schalten von Licht durch Licht ermöglichen könnten die heutige elektronische Datenverarbeitung ablösen. Unter dem Oberbegriff Photonik werden diese Themengebiete zusammengefaßt.

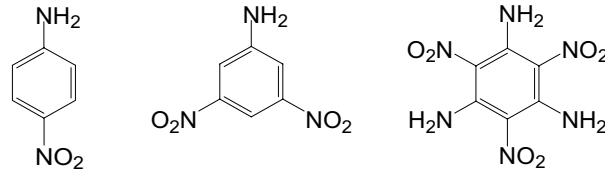


Abb. 1.1: Prototypen von NLO-Chromophoren: *para*-Nitroanilin (*pNA*), 3,5-Dinitroanilin (3,5-DNA) und Triamino-trinitrobenzol (TITNB).

Zur Entwicklung organischer NLO-Materialien müssen einerseits die Eigenschaften der Moleküle optimiert werden, andererseits müssen die Moleküle im Material so angeordnet sein, daß sich die molekularen Beiträge nicht gegenseitig wieder aufheben. Dies kann z.B. erreicht werden durch Ausrichtung der Moleküle in gepolten Polymeren, in Gast-Wirt-Systemen, in flüssigkristallinen Phasen oder in Form von nicht-zentrosymmetrischen Molekülkristallen.

Die für nichtlineare Effekte zweiter Ordnung zu optimierende molekulare Größe ist die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\beta$ . Prototyp eines nichtlinear-optischen Chromophors ist *para*-Nitroanilin (*pNA*), das vielfach als Referenzsubstanz eingesetzt wird. Es besteht aus einem konjugierten  $\pi$ -System, das durch eine Donor-Akzeptor-Substitution in eine Richtung sehr einfach, in die Gegenrichtung aber nur schwer polarisierbar ist. Daraus ergeben sich Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen der Polarisierung des Moleküls und dem angelegten äußeren Feld. Ausgehend von dieser Grundstruktur wurde durch Variation der Substituenten oder Modifikationen des  $\pi$ -Systems eine große Zahl von solchen linearen NLO-Chromophoren synthetisiert und untersucht. Eine Übersicht über die verwendeten Konzepte und Strukturen findet sich in [2]. Der  $\beta$ -Tensor von Molekülen dieser Grundstruktur wird durch eine einzige Komponente  $\beta_{zzz}$  dominiert, wobei  $z$  im molekülfesten Koordinatensystem die durch die Substituenten bestimmte Achse ist. Solche eindimensionalen Chromophore werden im Rahmen eines störungstheoretischen Modells durch den Beitrag einer einzigen niedrig liegenden elektronischen Absorption ausreichend beschrieben. Die Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$  ist dann proportional zum Quadrat des mit der Anregung verbundenen Übergangsdipols  $\mu^{ag}$  und zur Dipoländerung  $\Delta\mu$  bei der Anregung. Diese Größen können aus optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen bestimmt werden.

Durch ihren dipolaren Charakter neigen solche Moleküle zur Kristallisation in zentrosym-

metrischen Raumgruppen. Ein weiteres Problem bei der Optimierung solcher linearen NLO-Chromophore ist die Tatsache, daß die Vergrößerung von  $\beta$  durch Änderung der molekularen Struktur oft mit einer Verschiebung der Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen verbunden ist. Bei der Frequenzverdopplung kann dies zur Reabsorption der zweiten Harmonischen führen (Transparenz-Effizienz-Problem).

Der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\beta$  ist ein Tensor dritter Stufe und besitzt 27 Komponenten. Lineare Donor-Akzeptor-substituierte Moleküle nutzen nur die Komponente  $\beta_{zzz}$ . Wortmann [3] führte mit Molekülen des 3,5-Dinitroanilin-Typs eine Klasse von Chromophoren ein, die neben der Diagonalkomponente  $\beta_{zzz}$  auch signifikante Querkomponenten  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{yzy}$  und  $\beta_{yyz}$  aufweisen. Elektrooptische Absorptionsmessungen zeigen, daß solche Moleküle einen niedrig liegenden senkrechten Übergang aufweisen. Die Bestimmung der relevanten Tensorkomponenten kann durch Kombination zweier nichtlinear-optischer Experimente erfolgen: der polarisationsabhängigen Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) und der polarisationsabhängig durchgeführten feldinduzierten Frequenzverdopplung (EFISH).

Moleküle die signifikante Querkomponenten aufweisen werden oft als „zweidimensionale“ NLO-Chromophore bezeichnet, wobei sich das Attribut zweidimensional auf die Struktur des  $\beta$ -Tensors bezieht. Für diese zweidimensionalen  $C_{2v}$ -symmetrischen Moleküle ist eine Frequenzverdopplung über die Querkomponenten möglich. Bei der Frequenzverdopplung über die Tensorkomponente  $\beta_{zyy}$  ist die erzeugte zweite Harmonische senkrecht zum Übergangsdipol polarisiert und wird dadurch in einem perfekt orientierten System nicht wieder reabsorbiert. Das Transparenz-Effizienz-Problem kann dadurch umgangen werden. Solche Systeme bieten darüber hinaus die Möglichkeit einer Phasenanpassung der erzeugten zweiten Harmonischen und der Fundamentalwelle. Eine weitere interessante Eigenschaft begründet sich auf der unterschiedlichen Dispersion der Querkomponenten, die zu einer Abweichung von der Kleinman-Symmetrie führen kann. Die Kopplung der angeregten Zustände zweier Subchromophore kann zu einer Steigerung der Nichtlinearitäten führen, ohne dabei an Transparenz zu verlieren.

Zu Beginn der Arbeiten im Rahmen meiner Dissertation standen Untersuchungen an Molekülen des 3,5-Dinitroanilin-Typs und des 1,3-Diamino-5-nitrobenzol-Typs im Mittelpunkt. Die Strukturformeln der untersuchten Moleküle sind in Abb. 1.2 dargestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind bereits veröffentlicht [2, 4, 5] und sollen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Weitere Vertreter dieser Molekülklasse finden sich in [6, 7, 8].

Eine dritte Klasse von Chromophoren stellen nichtdipolare Moleküle mit dreizähliger Symmetrie dar, wie das in Abb. 1.1 abgebildete alternierend donor-akzeptor-substituierte  $D_{3h}$ -symmetrische Benzolderivat. Nichtdipolare Chromophore wurden erstmals von Ledoux et al. [9] vorgeschlagen und vor allem von Zyss et al. intensiv studiert [10, 11, 12, 13, 14]. Die Untersuchung solcher nichtdipolaren Systeme war erst mit der Etablierung der HRS als

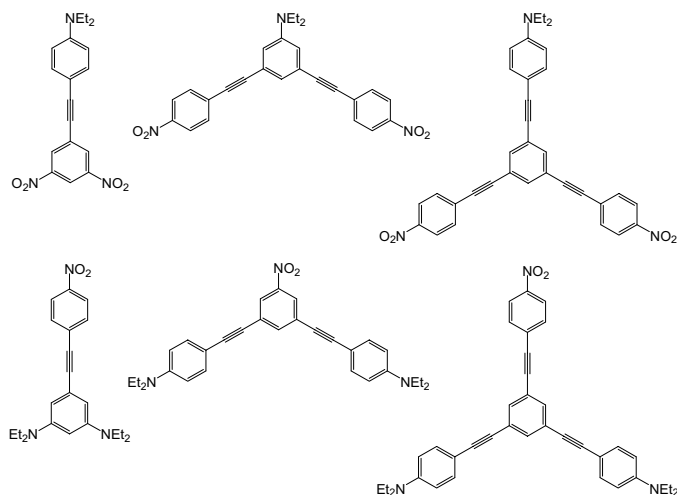


Abb. 1.2: NLO-Chromophore des 3,5-Dinitroanilin-Typs und des 1,3-Diamino-5-nitrobenzyl-Typs.

Meßmethode möglich. Da hierbei kein elektrisches Feld angelegt werden muß können auch ionische Systeme untersucht werden. Neben donor-substituierten Cyaninsalzen mit dreizähliger Symmetrie [15, 16, 17] wurden vor allem Farbstoffe vom Typ des Kristallviolett-Kations untersucht [12, 13, 18, 19, 20]. Salze bieten die interessante Möglichkeit die Kristallisation durch Wahl der Gegenionen zu beeinflussen. Das Strukturprinzip einer zentralen Donor- oder Akzeptoreinheit mit entsprechend symmetrischen Seitengruppen kann auch auf nicht-ionische Chromophore angewendet werden [8, 17, 21, 22, 23]. Die sehr intensiv untersuchten Subphthalocyanine [24, 25] stellen hier eine Ausnahme dar: sie besitzen aufgrund ihrer kegelförmigen Struktur ein Dipolmoment. Die Veröffentlichungen zu diesen Molekülen zeigen wie wichtig die Berücksichtigung eventuell vorhandener störender Fluoreszenzsignale bei der HRS-Messung ist – die publizierten Daten zu diesen Molekülen mußten zum Teil später korrigiert werden [26, 27]. Die in dieser Arbeit erstmals untersuchten Chromophore mit zentralen 1,3,5-Triazin- und 1,3,5-Tricyanobenzol-Akzeptoreinheiten zeigen ebenfalls große Fluoreszenzanteile im frequenzverdoppelten Signal. Durch geeignete Maßnahmen bei der Messung und Auswertung kann der Fluoreszenzanteil eliminiert werden.

Nichtdipolare Chromophore bieten eine Reihe von Vorteilen gegenüber dipolaren Molekülen. Durch das im Idealfall verschwindende Dipolmoment wird davon ausgegangen, daß diese Moleküle bessere Voraussetzungen für eine azentrische Kristallisation bieten. Dieser vermutete Zusammenhang zwischen der Größe des Dipolmoments und der Tendenz zur Kristallisation in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe wurde allerdings durch eine Analyse der Verbindungen in der „Cambridge Structural Database“ angezweifelt [28]. Durch die Kopplung mehrerer Subeinheiten kann bei nichtdipolaren Chromophoren eine Steigerung der



nichtlinear-optischen Eigenschaften erreicht werden, ohne dabei gegenüber den eindimensionalen Vergleichssubstanzen an Transparenz zu verlieren. Durch das verschwindende Dipolmoment sollte keine solvatochrome Verschiebung auftreten, so daß die nichtdipolaren Moleküle sogar eine verbesserte Transparenz aufweisen sollten.

In der Literatur wird intensiv diskutiert, inwieweit die nichtlinear-optischen Eigenschaften von nichtdipolaren Chromophoren aus den Eigenschaften der sie aufbauenden dipolaren Untereinheiten ableitbar sind [8, 14, 22]. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob Optimierungsstrategien dipolarer Chromophore auf nichtdipolare Chromophore übertragen werden können. Viele NLO-Chromophore weisen strukturelle Verzerrungen aufgrund von elektronischen und sterischen Effekten auf, die eine systematische Untersuchung erschweren. Zur Klärung der Zusammenhänge werden in dieser Arbeit Messungen an mehreren systematischen Reihen einfach, zweifach und dreifach donor-substituierter 1,3,5-Triazin- und 1,3,5-Tricyanobenzol-Akzeptoreinheiten vorgestellt. Als Donoren werden Diethylaminophenyl-, Diethylaminophenylethynyl- und Diethylaminophenylethenyl-Einheiten eingesetzt. Die beiden Strukturtypen wurden unter anderem deshalb ausgewählt, weil hier relativ geringe sterische Hinderungen zu erwarten sind. Zur Untersuchung der Chromophore werden verschiedene Methoden eingesetzt. Neben optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen werden zur Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften die feldinduzierte Frequenzverdopplung und die Hyper-Rayleigh-Streuung eingesetzt. Die Daten aus Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen werden zur Auswertung der konzentrationsabhängigen Messungen benötigt. Grundvoraussetzung für die Bestimmung molekularer Größen aus der Kombination verschiedener Meßmethoden ist die konsistente Formulierung der Einflüsse lokaler Felder. Nur dann ist die Vergleichbarkeit der aus verschiedenen Methoden gewonnenen molekularen Daten gewährleistet.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In den *Theoretischen Grundlagen* wird zunächst das Antwortverhalten molekularer Medien hinsichtlich der Einwirkung äußerer Felder auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene beschrieben. Danach wird auf die störungstheoretische Darstellung molekularer Polarisierbarkeiten eingegangen. Anschließend wird ein allgemeiner Formalismus zur Berücksichtigung lokaler Felder bei der Auswertung molekularer Größen aus Messungen an makroskopischen Systemen vorgestellt und für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden formuliert. Im *Experimentellen Teil* werden die Meßmethoden vorgestellt und die bei der Messung auftretenden Schwierigkeiten diskutiert. Im Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* werden die Resultate der Messungen an den verschiedenen Chromophoren vorgestellt, ausgewertet und interpretiert. Abschließend werden in den *Schlußbetrachtungen* die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefaßt.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Suszeptibilitäten und Polarisierbarkeiten

#### 2.1.1 Makroskopische Suszeptibilitäten

Die Beschreibung statischer und dynamischer elektromagnetischer Felder in Anwesenheit materieller Systeme erfolgt durch die Maxwell-Gleichungen. Betrachtet werden hier homogene, nichtmagnetische Medien ohne freie Ladungsträger. Die Kopplung der elektromagnetischen Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  an das Medium erfolgt ausschließlich durch die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  gemäß der Materialgleichung:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (2.1.1)$$

$\mathbf{P}$  ist die elektrische Polarisation (elektrische Dipoldichte) des Mediums,  $\varepsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums. Die elektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  am Ort  $\mathbf{r}$  und zur Zeit  $t$  ist eine Antwort des Mediums auf die Anwesenheit von Feldern an allen anderen Orten und zu früheren Zeiten. Bei der Betrachtung von optischen Feldern, deren Wellenlänge weit größer als die das Medium bildenden molekularen Einheiten sind und bei schwacher Kopplung zwischen den Molekülen, gilt für jeden Ort  $\mathbf{r}$  in der Näherung des lokalen Antwortverhaltens (vgl. [29] und [30])

$$\mathbf{P}(t) = \sum_n \mathbf{P}^{(n)}(t) \quad , \quad (2.1.2)$$

mit den Polarisationstermen  $n$ -ter Ordnung

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int d\tau_1 \dots d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1 \dots \tau_n) | \mathbf{E}(t - \tau_1) \dots \mathbf{E}(t - \tau_n) \quad . \quad (2.1.3)$$

Der vertikale Strich symbolisiert eine  $n$ -fache Tensorkontraktion.  $R_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\tau_1 \dots \tau_n)$  sind die zeitlichen Antwortfunktionen  $n$ -ter Ordnung, die als Tensoren  $(n+1)$ -ter Stufe durch  $(n+1)$  kartesische Indizes im raumfesten Koordinatensystem (kleine griechische Symbole) gekennzeichnet werden. Diese sind für negative Zeiten  $\tau_k$  gleich Null (Kausalitätsbedingung), sind reell, da  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$  reell sind (Realitätsbedingung), und können durch die Forderung nach

Invarianz bezüglich der  $n!$  Permutationen der Index-Zeit-Paare  $(\alpha_1, \tau_1) \dots (\alpha_n, \tau_n)$  (intrinsische Permutationssymmetrie) eindeutig gewählt werden. Ersetzen der Felder  $\mathbf{E}(t)$  durch ihre Fouriertransformierten  $\mathcal{E}(\omega)$

$$\mathbf{E}(t) = \int d\omega \mathcal{E}(\omega) \exp(-i\omega t) \quad , \quad (2.1.4)$$

$$\mathcal{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt \mathbf{E}(t) \exp(i\omega t) \quad , \quad (2.1.5)$$

führt zur Darstellung der Polarisierungen  $n$ -ter Ordnung

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int d\omega_1 \dots d\omega_n \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) | \mathcal{E}(\omega_1) \dots \mathcal{E}(\omega_n) \exp(-i\Omega t) \quad , \quad (2.1.6)$$

durch die Suszeptibilitätstensoren  $n$ -ter Ordnung

$$\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \int d\tau_1 \dots d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1 \dots \tau_n) \exp(i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j) \quad , \quad (2.1.7)$$

mit der Summenfrequenz

$$\Omega = \sum_{j=1}^n \omega_j \quad . \quad (2.1.8)$$

Aufgrund der Realitätsbedingung und der intrinsischen Permutationssymmetrie für die Funktionen  $\mathbf{R}^{(n)}$  folgt aus Gl. (2.1.7), daß die komplexe Konjugation der Suszeptibilität äquivalent ist zum Vorzeichenwechsel aller Frequenzargumente,

$$\left( \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) \right)^* = \chi^{(n)}(\Omega; -\omega_1 \dots -\omega_n) \quad , \quad (2.1.9)$$

und, daß die Suszeptibilitäten symmetrisch sind bezüglich der Permutationen aller Index-Frequenz-Paare  $(\alpha_1, \omega_1) \dots (\alpha_n, \omega_n)$ ,

$$\chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_i \dots \alpha_k \dots \alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_i \dots \omega_k \dots \omega_n) = \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_k \dots \alpha_i \dots \alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_k \dots \omega_i \dots \omega_n) \quad . \quad (2.1.10)$$

Weit weg von Resonanzen des Mediums und im Grenzfall  $\Omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n \rightarrow 0$  kann die Permutationssymmetrie auf alle Index-Frequenzpaare ausgedehnt werden, so daß auch der erste kartesische Index  $\mu$  und die zugehörige Frequenz  $\Omega$  mit den anderen Index-Frequenzpaaren vertauscht werden können. Von Kleinman-Symmetrie [31] (Index-Permutationssymmetrie)

spricht man dann, wenn die Suszeptibilitäten invariant bezüglich der Vertauschung aller kartesischen Indizes, ohne gleichzeitige Vertauschung der zugehörigen Frequenzen sind. Dies kann auch nur weit weg von Resonanzen erfüllt sein, wenn die Dispersion vernachlässigt werden kann.

Für die Betrachtung optischer und nichtlinear-optischer Experimente ist es zweckmäßig, das elektrische Feld als eine Superposition monochromatischer Felder der Amplitude  $\mathbf{E}^\Omega$  darzustellen:

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} \left( \mathbf{E}^\Omega e^{-i\Omega t} + (\mathbf{E}^\Omega)^* e^{i\Omega t} \right) \quad . \quad (2.1.11)$$

In diesem Fall ist auch die Polarisation als Überlagerung monochromatischer Anteile gegeben. Für die eindeutige Zerlegung der Polarisation in monochromatische Anteile wird zuerst die zeitabhängige Polarisation als Fouriersumme dargestellt:

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} \left( \mathbf{P}^\Omega e^{-i\Omega t} + (\mathbf{P}^\Omega)^* e^{i\Omega t} \right) \quad . \quad (2.1.12)$$

Die Komponenten  $\mathbf{P}^\Omega$  werden dann nach Termen verschiedener Ordnungen zerlegt:

$$\mathbf{P}^\Omega = \mathbf{P}^{(0)\Omega} + \mathbf{P}^{(1)\Omega} + \mathbf{P}^{(2)\Omega} + \mathbf{P}^{(3)\Omega} + \dots \quad . \quad (2.1.13)$$

Diese Zerlegung ist noch nicht eindeutig, da in einer Ordnung noch verschiedene Frequenzkombinationen zur selben Summenfrequenz beitragen können. Die Polarisationen bei einer Summenfrequenz  $\Omega$ , bei einer Ordnung  $n$  müssen daher noch in Beiträge verschiedener Frequenzkombinationen separiert werden:

$$\mathbf{P}^{(n)\Omega} = \sum \mathbf{P}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n) \quad , \quad \text{mit} \quad (2.1.14)$$

$$P_{\mu}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n) = \varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n) \chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n) E_{\omega_1}^{\alpha_1} \dots E_{\omega_n}^{\alpha_n} \quad . \quad (2.1.15)$$

In Gl. (2.1.14) soll über verschiedene Frequenzkombinationen summiert werden. Die Größen  $K$  sind numerische Entartungsfaktoren.

Für ein Medium, das mit einer Superposition monochromatischer Felder der Frequenzen  $\omega_1 \dots \omega_n$  wechselwirkt, kann nun nach Gl. (2.1.15) der Suszeptibilitätstensor  $n$ -ter Ordnung definiert werden durch:

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\alpha_1\dots\alpha_n}^{(n)\Omega}(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n) &= \frac{1}{\varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n)} \lim_{|E| \rightarrow 0} \frac{\partial^n P_\mu^\Omega}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 K(-\Omega; \omega_1, \dots, \omega_n)} \frac{\partial^n P_\mu^{(n)\Omega}}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \quad .
\end{aligned} \tag{2.1.16}$$

Der Grenzübergang für verschwindendes Feld gewährleistet, daß zur Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung auch nur Polarisationssterme  $n$ -ter Ordnung beitragen.

### Suszeptibilitäten für die Überlagerung eines statischen und eines optischen Feldes

Die Suszeptibilitätsterme sollen nun für eine Superposition eines statischen Feldes  $\mathbf{E}^0$  und eines optischen Feldes der Frequenz  $\omega$  und der Amplitude  $\mathbf{E}^\omega$  für alle möglichen Frequenzkombinationen aufgeführt werden. Die Fourierzerlegung des elektrischen Feldes enthält hier nur zwei Anteile

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^0 + \frac{1}{2} \left( \mathbf{E}^\omega e^{-i\omega t} + (\mathbf{E}^\omega)^* e^{i\omega t} \right) \quad , \tag{2.1.17}$$

mit der Fouriertransformierten

$$\mathcal{E}(\omega_1) = \mathbf{E}^0 \delta(\omega_1) + \frac{1}{2} \left( \mathbf{E}^\omega \delta(\omega_1 - \omega) + (\mathbf{E}^\omega)^* \delta(\omega_1 + \omega) \right) \quad . \tag{2.1.18}$$

Mit den Gln. (2.1.6) bis (2.1.10) erhält man folgende Polarisationssterme erster, zweiter und dritter Ordnung:

$$\begin{aligned}
P_\mu^{(1)}(t) &= \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(0; 0) E_\alpha^0 + \\
&\quad \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_\alpha^\omega e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.1.19}$$

$$\begin{aligned}
P_\mu^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0; 0, 0) E_\alpha^0 E_\beta^0 + \\
&\quad \frac{1}{4} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(0; -\omega, \omega) (E_\alpha^\omega)^* E_\beta^\omega + \text{c.c.} \right) + \\
&\quad \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \\
&\quad \frac{1}{4} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_\alpha^\omega E_\beta^\omega e^{-i2\omega t} + \text{c.c.} \right) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.1.20}$$

$$\begin{aligned}
P_{\mu}^{(3)}(t) = & \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0; 0, 0, 0) E_{\alpha}^0 E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \\
& \frac{3}{4} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(0; -\omega, \omega, 0) (E_{\alpha}^{\omega})^* E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 + \text{c.c.} \right) + \\
& \frac{3}{2} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \\
& \frac{3}{8} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) (E_{\alpha}^{\omega})^* E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \\
& \frac{3}{4} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^0 e^{-i2\omega t} + \text{c.c.} \right) + \\
& \frac{1}{8} \varepsilon_0 \left( \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_{\alpha}^{\omega} E_{\beta}^{\omega} E_{\gamma}^{\omega} e^{-i3\omega t} + \text{c.c.} \right) . \tag{2.1.21}
\end{aligned}$$

Durch Vergleich mit den Gln. (2.1.12) bis (2.1.15) können die Fourierkomponenten  $P^{(n)\Omega}$  der Polarisation und die Entartungsfaktoren  $K(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$  bestimmt werden. Die vorstehenden Suszeptibilitäten beschreiben sehr unterschiedliche Phänomene.  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  beschreibt die Frequenzverdopplung, d.h. die Erzeugung der harmonischen Frequenz, bei Einstrahlung eines optischen Feldes mit der Frequenz  $\omega$ , wobei die Amplitude der frequenzverdoppelten Welle quadratisch von der Amplitude der eingestrahelten Welle abhängt. Die Suszeptibilität  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  beschreibt die Frequenzverdreifung.  $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  beschreibt die lineare Änderung der Brechzahl eines Mediums durch ein angelegtes statisches Feld (Pockels-Effekt),  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$  die quadratische Änderung der Brechzahl durch ein statisches äußeres Feld (Kerr-Effekt), usw.

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind folgende Suszeptibilitäten von Interesse:  $\chi^{(1)}(0; 0)$  wird durch Permittivitätsmessungen bestimmt, aus Refraktionsmessungen erhält man  $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ , bei elektrooptischen Absorptionsmessungen bestimmt man  $\text{Im}[\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)]$ , aus EFISH-Messungen  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ . Auf die konkrete Ermittlung der Suszeptibilitäten und ihre jeweilige mikroskopische Interpretation wird bei der theoretischen Behandlung der einzelnen Meßmethoden eingegangen.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch kurz auf die Symmetrieeigenschaften der Suszeptibilitäten eingegangen werden. Wird ein Medium durch den Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(n)}$  charakterisiert, so muß dieser Tensor gegenüber allen durch die Symmetrie des Mediums erlaubten Symmetrieoperationen invariant sein. Diese Forderung führt bei inversionssymmetrischen Medien (inversionssymmetrische Kristalle, isotrope Lösungen) zum Verschwinden aller

Suszeptibilitäten gerader Ordnung. Für  $\chi^{(1)}$  und  $\chi^{(3)}$  ergibt sich <sup>1</sup> [30]

$$\chi_{\mu\alpha}^{(1)} = \chi_{ZZ}^{(1)} \delta_{\mu\alpha} \quad , \quad (2.1.22)$$

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \chi_{ZZZZ}^{(3)} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \chi_{ZZXX}^{(3)} \delta_{\mu\beta} \delta_{\alpha\gamma} + \chi_{ZZXZ}^{(3)} \delta_{\mu\gamma} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (2.1.23)$$

In isotropen Medien besitzt der Suszeptibilitätstensor erster Ordnung drei von Null verschiedene Komponenten, die Zahl der unabhängigen Komponenten ist eins. Der Suszeptibilitätstensor dritter Ordnung besitzt 21 von Null verschiedene Komponenten, die Zahl der unabhängigen Komponenten ist drei.

---

<sup>1</sup> Bei expliziter Angabe der kartesischen Koordinaten x,y,z werden im raumfesten Koordinatensystem Großbuchstaben, im molekülfesten Koordinatensystem Kleinbuchstaben verwendet.

### 2.1.2 Molekulare Polarisierbarkeiten

Für Materialien, die sich aus ungeladenen Molekülen zusammensetzen, sind die intermolekularen Wechselwirkungen (permanente und induzierte Dipolwechselwirkungen, Dispersions- und höhere Multipolwechselwirkungen) stets sehr viel kleiner als die intramolekularen chemischen Bindungsenergien. Die optischen und nichtlinear-optischen Eigenschaften des makroskopischen Mediums sind deshalb im wesentlichen durch die Eigenschaften der das Medium konstituierenden Moleküle bestimmt. Deren molekulare Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung  $\gamma^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$  bestimmen die im Abschn. 2.1.1 eingeführten makroskopischen Suszeptibilitäten  $n$ -ter Ordnung  $\chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$ .

Analog zur Beschreibung auf makroskopischer Ebene erzeugt ein zeitlich veränderliches Feld  $\mathbf{E}(t)$  einen zeitlich veränderlichen Dipol  $\mathbf{p}(t)$ , der sich aus Beiträgen verschiedener Ordnung zusammensetzt:

$$\mathbf{p}(t) = \sum_n \mathbf{p}^{(n)}(t) \quad . \quad (2.1.24)$$

Die Beiträge  $n$ -ter Ordnung  $\mathbf{p}^{(n)}(t)$  zum Dipol können mit den molekularen Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung  $\gamma^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$  dargestellt werden

$$\mathbf{p}^{(n)}(t) = \frac{1}{n!} \int d\omega_1 \dots d\omega_n \gamma^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) | \mathcal{E}(\omega_1) \dots \mathcal{E}(\omega_n) \exp(-i\Omega t) \quad , \quad (2.1.25)$$

mit der Summenfrequenz  $\Omega = \sum_{i=1}^n \omega_i$ . Die Polarisierbarkeiten nullter, erster, zweiter und dritter Ordnung werden üblicherweise durch die griechischen Buchstaben  $\boldsymbol{\mu} = \gamma^{(0)}$ ,  $\boldsymbol{\alpha} = \gamma^{(1)}$ ,  $\boldsymbol{\beta} = \gamma^{(2)}$  und  $\boldsymbol{\gamma} = \gamma^{(3)}$  bezeichnet.  $\boldsymbol{\beta}$  wird oft auch als Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung bezeichnet.

Aufgrund der Forderung nach Realität und intrinsischer Permutationssymmetrie der molekularen Antwortfunktionen gelten die zu Gln. (2.1.9) und (2.1.10) analogen Beziehungen:

$$\left( \gamma^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) \right)^* = \gamma^{(n)}(\Omega; -\omega_1 \dots -\omega_n) \quad , \quad (2.1.26)$$

$$\gamma_{r s_1 \dots s_i \dots s_k \dots s_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_i \dots \omega_k \dots \omega_n) = \gamma_{r s_1 \dots s_k \dots s_i \dots s_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_k \dots \omega_i \dots \omega_n) \quad , \quad (2.1.27)$$

so daß auch die molekularen Polarisierbarkeiten symmetrisch sind bezüglich der Permutation der Index-Frequenzpaare  $(s_1, \omega_1) \dots (s_n, \omega_n)$ . Die kleinen lateinischen Indizes stehen hier für kartesische Koordinaten im molekülfesten Koordinatensystem.



## Molekulare Polarisierbarkeiten für die Überlagerung eines statischen und eines optischen Feldes

Besteht das auf ein Molekül einwirkende zeitabhängige elektrische Feld aus einer Superposition monochromatischer Anteile, so resultieren wiederum einzelne Dipolbeiträge, die nach Ordnungen und Frequenzen sortiert werden können.

Für die Superposition eines statischen und eines optischen Feldes, wie sie durch Gl. (2.1.17) mit der Fouriertransformierten Gl. (2.1.18) gegeben ist, erhält man mit den Gln. (2.1.24) bis (2.1.27) folgende induzierten Momente erster, zweiter und dritter Ordnung zur Zeitabhängigkeit des Dipols  $\mathbf{p}(t)$ :

$$p_r^{(1)}(t) = \alpha_{rs}(0;0) E_s^0 + \frac{1}{2} \left( \alpha_{rs}(-\omega; \omega) E_s^\omega e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) , \quad (2.1.28)$$

$$p_r^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \beta_{rst}(0;0,0) E_s^0 E_t^0 + \frac{1}{8} \left( \beta_{rst}(0; -\omega, \omega) (E_s^\omega)^* E_t^\omega + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{2} \left( \beta_{rst}(-\omega; \omega, 0) E_s^\omega E_t^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{8} \left( \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega e^{-i2\omega t} + \text{c.c.} \right) , \quad (2.1.29)$$

$$p_r^{(3)}(t) = \frac{1}{6} \gamma_{rstu}(0;0,0,0) E_s^0 E_t^0 E_u^0 + \frac{1}{8} \left( \gamma_{rstu}(0; -\omega, \omega, 0) (E_s^\omega)^* E_t^\omega E_u^0 + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{4} \left( \gamma_{rstu}(-\omega; \omega, 0, 0) E_s^\omega E_t^0 E_u^0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{16} \left( \gamma_{rstu}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) (E_s^\omega)^* E_t^\omega E_u^\omega e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{8} \left( \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_s^\omega E_t^\omega E_u^0 e^{-i2\omega t} + \text{c.c.} \right) + \frac{1}{48} \left( \gamma_{rstu}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega E_u^\omega e^{-i3\omega t} + \text{c.c.} \right) . \quad (2.1.30)$$

Die Definition der Beiträge  $n$ -ter Ordnung zum molekularen Dipol in Gl.(2.1.25) unterscheiden sich von der für die Suszeptibilitäten in Gl. (2.1.6) durch die Faktoren  $\varepsilon_0$  und  $n!$ .

Die hier gegebene Definition gewährleistet die Konsistenz mit der üblichen Taylor-Reihenentwicklung des durch ein statisches Feld  $\mathbf{E}^0$  im Molekül induzierten Dipols

$$\mathbf{p}(t) = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}^0 + \frac{1}{2!} \boldsymbol{\beta} \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 + \frac{1}{3!} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^0 \quad . \quad (2.1.31)$$

In der Literatur werden z.B. bei der Definitionen der Polarisierbarkeit  $\boldsymbol{\beta}$  vier unterschiedliche Vorfaktoren verwendet, die sich zum Teil nicht einmal auf eine Reihenentwicklung zurückführen lassen [32]. Nur die Verwendung einer konsistenten Reihen-Entwicklung gewährleistet, daß bei der Extrapolation für  $\omega \rightarrow 0$  alle Polarisierbarkeiten der selben Ordnung den selben statischen Wert ergeben (z.B.  $\beta_{rst}(-\omega, \omega, 0)$  und  $\beta_{rst}(-2\omega, \omega, \omega)$  müssen auf den gleichen Wert  $\beta_{rst}(0; 0, 0)$  führen).

Die in Gln. (2.1.27) bis (2.1.30) vor den Polarisierbarkeiten stehenden Vorfaktoren, setzen sich aus zwei Anteilen zusammen. Ein Anteil kommt aus der Taylor-Reihenentwicklung (Faktor  $1/2$  bei  $\boldsymbol{\beta}$ , der andere kommt durch die Produkte der beteiligten Feldkomponenten zustande (Gl. (2.1.17)). Bei der sogenannten „perturbation series“-Konvention (B-Konvention), werden die Vorfaktoren der Reihenentwicklung in die Polarisierbarkeiten hineingezogen, die Feld-Produkt-Faktoren bleiben stehen. Diese Konvention wird zum Teil in quantenchemischen Rechenprogrammen verwendet (z.B. MOPAC [33], [34]); die Werte für die Komponenten der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\boldsymbol{\beta}$  sind um Faktor zwei kleiner, die Werte für die Komponenten der Polarisierbarkeit dritter Ordnung  $\boldsymbol{\gamma}$  sind um Faktor sechs kleiner als die Werte der Taylor-Konvention (T). Die dritte Konvention (X) zieht alle Vorfaktoren in die Polarisierbarkeiten hinein. In dieser Konvention haben die Polarisierbarkeiten  $\boldsymbol{\beta}$  und  $\boldsymbol{\gamma}$  für jeden nichtlinearen Prozess eine andere Definition. Die Definitionen sind im statischen Limit nicht gleich. Für die Frequenzverdopplung ( $\boldsymbol{\beta}(-2\omega; \omega, \omega)$ ) sind die Werte um einen Faktor vier gegenüber der T-Konvention kleiner.

Die vierte Konvention (B\*) wurde von einigen Autoren speziell zur Auswertung von EFISH-Messungen eingeführt und entzieht sich obiger Klassifikation über die Vorfaktoren. Die mit dieser Konvention ermittelten Werte für  $\boldsymbol{\beta}(-2\omega; \omega, \omega)$  müssen mit einem Faktor sechs multipliziert werden, um mit der T-Konvention übereinzustimmen. Auch diese Konvention erlaubt keine konsistente Extrapolation auf das statische Limit.

Für spätere Betrachtungen erweist es sich als zweckmäßig, effektive Polarisierbarkeiten  $\boldsymbol{\alpha}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0)$ ,  $\boldsymbol{\beta}(0; -\omega, \omega; \mathbf{E}^0)$  und  $\boldsymbol{\beta}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0)$  zu definieren, die von der statischen Feldkomponente  $\mathbf{E}^0$  abhängen. Aus den Gln. (2.1.28)–(2.1.30) erhält man folgende Beziehungen:

$$\alpha_{rs}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0) = \alpha_{rs}(-\omega; \omega) + \beta_{rst}(-\omega; \omega, 0) E_t^0 + \dots \quad , \quad (2.1.32)$$

$$\beta_{rst}(0; -\omega, \omega; \mathbf{E}^0) = \beta_{rst}(0; -\omega, \omega) + \gamma_{rstu}(0; -\omega, \omega, 0)E_u^0 + \dots \quad , \quad (2.1.33)$$

$$\beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0) = \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) + \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E_u^0 + \dots \quad , \quad (2.1.34)$$

$$\gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0; \mathbf{E}^0) = \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \delta_{rstuv}(-2\omega; \omega, \omega, 0, 0)E_u^0 + \dots \quad . \quad (2.1.35)$$

Bei der Behandlung der feldinduzierten Frequenzverdopplung treten Vektorteile der Polarisierbarkeit erster Ordnung  ${}^1\boldsymbol{\beta}$  und  ${}^2\boldsymbol{\beta}$  auf. Ihre Vektorkomponenten sind definiert über  ${}^1\beta_r = \beta_{r(ss)}$  und  ${}^2\beta_r = \beta_{s(rs)}$ . Damit erhält man folgende Darstellung für die Vektorteile:

$${}^1\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz} \\ \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \end{pmatrix} \quad , \quad (2.1.36)$$

$${}^2\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_{xxx} + \beta_{yxy} + \beta_{zxx} \\ \beta_{xyx} + \beta_{yyx} + \beta_{zyx} \\ \beta_{xzx} + \beta_{yzy} + \beta_{zzx} \end{pmatrix} \quad . \quad (2.1.37)$$

Die Klammerung weist auf die Vertauschbarkeit der in den Klammern stehenden Indizes hin.

### 2.1.3 Symmetrieeigenschaften molekularer Polarisierbarkeiten

Ein Polarisierbarkeitstensor  $n$ -ter Ordnung  $\gamma^{(n)}$  besitzt  $3^{n+1}$  Komponenten. Die Zahl der von Null verschiedenen Tensorkomponenten wird stark reduziert, wenn das Molekül einer Punktgruppe höherer Symmetrie zugeordnet werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle gehören, zumindest näherungsweise, zu den Punktgruppen  $C_{2v}$  ( $2mm$ ) und  $D_{3h}$  ( $\bar{6}2m$ ) und  $C_{3h}$  ( $\bar{6}$ ). Um für alle Moleküle das gleiche molekülfeste Koordinatensystem zu verwenden, wird die  $z$ -Achse immer so gewählt, daß sie in der Molekülebene der weitgehend planaren Moleküle liegt. Für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle entspricht dies der gängigen Konvention, nach der die Hauptsymmetrieachse der Moleküle mit der  $z$ -Achse des molekülfesten Koordinatensystems zusammenfällt. Für die  $D_{3h}$ -symmetrischen Moleküle wird eine der drei zweizähligen Drehachsen in der Molekülebene als  $z$ -Achse gewählt. Die in dieser Arbeit charakterisierten  $C_{3h}$ -symmetrischen Moleküle sind in ihrer Struktur den  $D_{3h}$ -Molekülen sehr ähnlich, so daß das Koordinatensystem in analoger Weise definiert wird.

Die molekularen Polarisierbarkeitstensoren müssen invariant sein bezüglich Anwendung der zu den Punktgruppen gehörenden Symmetrieeoperationen. Dies vermindert die Zahl der von Null verschiedenen Tensorkomponenten beträchtlich.

Eine weitere Reduzierung der signifikanten Tensorkomponenten kann über die räumliche Gestalt der Moleküle erfolgen. Alle hier untersuchten Moleküle sind planare  $\pi$ -konjugierte Systeme; die Molekülebene soll in der  $yz$ -Ebene des molekülfesten Koordinatensystems liegen, die  $x$ -Achse liegt somit senkrecht zur Molekülebene. Tensorkomponenten molekularer Polarisierbarkeiten, die die  $x$ -Achse als Index enthalten, sind in solchen Systemen meist zu vernachlässigen. Anhand der störungstheoretischen Ausdrücke in Abschn. 2.2 läßt sich dies leicht veranschaulichen: in den Gleichungen für diese Tensorkomponenten stehen Übergangsmomente des Dipoloperators, die senkrecht zur Molekülebene solcher planarer Systeme stehen und deshalb im Vergleich zu Übergangsmomenten in der Molekülebene vernachlässigbar klein sind.

#### Polarisierbarkeitstensoren für Moleküle mit $C_{2v}$ -Symmetrie

Eine Symmetriebetrachtung der molekularen Polarisierbarkeitstensoren kann wie oben beschrieben durch Forderung der Invarianz des Tensors bei Anwendung der zu einer Punktgruppe gehörenden Symmetrieeoperationen erfolgen. Eine alternative Möglichkeit besteht in einer Symmetrieanalyse der störungstheoretischen Ausdrücke für die molekularen Polarisierbarkeiten über die irreduziblen Darstellungen der in die Gleichungen eingehenden Größen [30]. Für den Grundzustandsdipol erhält man trivialerweise in  $C_{2v}$ -symmetrischen Molekülen nur eine von Null verschiedene Komponente  $\mu_z$ . Der Polarisierbarkeitstensor erster Ordnung

$\alpha(-\Omega; \Omega)$  mit  $\Omega = \omega, 0$ , hat in dem hier gewählten Hauptachsensystem drei nicht verschwindende Komponenten:

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz} \quad . \quad (2.1.38)$$

Für den Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  reduziert sich die Zahl der von Null verschiedenen Tensorkomponenten von 27 auf 7:

$$\beta_{xxz} = \beta_{xzx}, \beta_{zxx}, \beta_{yyz} = \beta_{yzy}, \beta_{zyy}, \beta_{zzz} \quad . \quad (2.1.39)$$

Die Ursache für die Gleichheit der Komponenten  $\beta_{xxz} = \beta_{xzx}$  und  $\beta_{yyz} = \beta_{yzy}$  ist die intrinsische Permutationssymmetrie der Tensors  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  im zweiten und dritten Index. Im allgemeinen ist eine vollständige Permutationssymmetrie in allen Indizes nur fern von Resonanzen und im Grenzfall für  $\omega \rightarrow 0$  zu erwarten. Für den Tensor  $\beta(0; 0, 0)$  ist die Kleinman-Symmetrie erfüllt; es gelten zusätzlich folgende Relationen:  $\beta_{zxx} = \beta_{xzx}$  und  $\beta_{zyy} = \beta_{yzy}$ .

Die Zahl der von Null verschiedenen Komponenten des Tensors  $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  reduziert sich hier von 81 auf 21:

$$\begin{aligned} \gamma_{xxx}, \gamma_{yyy}, \gamma_{zzz} \quad , \\ \gamma_{xxy} = \gamma_{xyx}, \gamma_{xyx}, \gamma_{yyx} = \gamma_{yxy}, \gamma_{yxy} \quad , \\ \gamma_{xzz} = \gamma_{zxx}, \gamma_{zxx}, \gamma_{zzx} = \gamma_{xzz}, \gamma_{xzz} \quad , \\ \gamma_{yyz} = \gamma_{zyz}, \gamma_{zyz}, \gamma_{zzy} = \gamma_{zyz}, \gamma_{zyz} \quad . \end{aligned} \quad (2.1.40)$$

Durch Vernachlässigung der Tensorkomponenten, die den Index  $x$  enthalten, reduziert sich die Zahl der signifikanten Komponenten der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung auf vier und die der Polarisierbarkeit dritter Ordnung auf acht:

$$\beta_{yyz} = \beta_{yzy}, \beta_{zyy}, \beta_{zzz} \quad , \quad (2.1.41)$$

$$\gamma_{yyy}, \gamma_{zzz}, \gamma_{yyz}, \gamma_{zyz}, \gamma_{zyz}, \gamma_{zzy}, \gamma_{zyz}, \gamma_{zyz} \quad . \quad (2.1.42)$$

Für die Polarisierbarkeit erster Ordnung stellt die Vernachlässigung der  $x$ -Komponente in planaren Systemen eine schlechte Näherung dar.

Die  $x$ - und  $y$ -Komponenten der Vektorteile der EFISH-Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (Gln. (2.1.36), (2.1.36)) werden zu Null, für die  $z$ -Komponente erhält man:

$${}^1\beta_z = \sum_s \beta_{z(ss)} = \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \quad , \quad (2.1.43)$$

$${}^2\beta_z = \sum_s \beta_{s(zs)} = \beta_{yzy} + \beta_{zzz} \quad . \quad (2.1.44)$$

Ist der Tensor  $\beta$  Kleinman-symmetrisch, so gilt  $\beta_{zyy} = \beta_{yzy}$  und die Vektorteile sind gleich:  ${}^1\beta_z = {}^2\beta_z = {}^v\beta_z$ . Die Skalarteile der Polarisierbarkeiten dritter Ordnung  $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  vereinfachen sich zu:

$${}^1\gamma = \sum_s \sum_r \gamma_{z(ss)z} = \gamma_{yyyy} + \gamma_{yzzz} + \gamma_{zyyz} + \gamma_{zzzz} \quad , \quad (2.1.45)$$

$${}^2\gamma = \sum_s \sum_r \gamma_{s(rs)r} = \gamma_{yyyy} + \gamma_{yzyz} + \gamma_{zyzy} + \gamma_{zzzz} \quad . \quad (2.1.46)$$

Für Kleinman-symmetrische  $\gamma$ -Tensoren ist  ${}^1\gamma = {}^2\gamma = {}^s\gamma$ .

### **Polarisierbarkeitstensoren für Moleküle mit $D_{3h}$ - und $C_{3h}$ -Symmetrie**

Der Grundzustandsdipol verschwindet in  $D_{3h}$  und  $C_{3h}$ -symmetrischen Systemen. Der Polarisierbarkeitstensor erster Ordnung  $\alpha(-\Omega; \Omega)$  mit  $\Omega = \omega, 0$  hat wiederum drei nicht verschwindende Komponenten; für planare  $\pi$ -Systeme dominieren in der Regel die in der Molekülebene liegenden Komponenten  $\alpha_{yy}$  und  $\alpha_{zz}$ .

Der Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung besitzt für  $D_{3h}$ -Symmetrie vier von Null verschiedene Komponenten, die aber nicht unabhängig voneinander sind [2]:

$$\beta_{zzz} = -\beta_{yyz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{zyy} \quad , \quad (2.1.47)$$

für  $C_{3h}$ -symmetrische Moleküle acht von Null verschiedene Komponenten, von denen zwei unabhängig voneinander sind:

$$\beta_{zzz} = -\beta_{yyz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{zyy} \quad , \quad (2.1.48)$$

$$\beta_{yyy} = -\beta_{zzy} = -\beta_{yzz} = -\beta_{zyz} \quad . \quad (2.1.49)$$

## 2.2 Störungstheoretische Darstellung molekularer Polarisierbarkeiten

Im folgenden Abschnitt sollen die Vorgehensweise bei der Ableitung der störungstheoretischen Ausdrücke für statische und dynamische molekulare Polarisierbarkeiten skizziert und die daraus resultierenden Ausdrücke angegeben werden.

### 2.2.1 Statische Polarisierbarkeiten

Betrachtet wird dabei ein molekulares System, charakterisiert durch den Hamiltonoperator  $H^{(0)}$ , die Energieeigenwerte  $w_i^{(0)}$  und die Eigenfunktionen  $\psi_i^{(0)}$ , die der zeitunabhängigen Schrödingergleichung genügen. Ein von außen angelegtes statisches Feld wird als Störung des molekularen Systems mit dem Störoperator

$$H^E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}^a \quad , \quad (2.2.1)$$

betrachtet.  $\boldsymbol{\mu}$  ist der Dipoloperator des Moleküls. Die Zustände  $\psi_i^{(0)}$  können je nach Problemstellung elektronischer oder vibronischer Natur sein und werden als reell angenommen. Das gestörte System wird charakterisiert durch den Hamiltonoperator  $H(E) = H^{(0)} + H^E$ . Die Eigenfunktionen  $\psi_i(E)$  sind durch die Entwicklungen

$$\psi_i(E) = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \quad , \quad (2.2.2)$$

mit

$$\psi_i^{(n)} = \sum_k c_{ik}^{(n)} \psi_k^{(0)} \quad , \quad (2.2.3)$$

gegeben, wobei  $\psi_i^{(n)}$   $n = 1, 2, \dots$  eine Korrektur  $n$ -ter Ordnung in der Störung  $H^E$  für die Wellenfunktionen darstellt. Die Größen  $c_{ik}^{(n)}$  sind Entwicklungskoeffizienten  $n$ -ter Ordnung, wobei in Gl. (2.2.3) über die vollständige Basis der ungestörten Eigenfunktionen summiert wird. Die Koeffizienten  $c_{ik}^{(n)}$  können in erster und zweiter Ordnung gängigen Lehrbüchern, z.B. [35], entnommen werden. Mit den damit bekannten Eigenfunktionen des gestörten System können die Matrixelemente des Dipoloperators

$$\boldsymbol{\mu}^{fi}(E) = \langle \psi_f(E) | \boldsymbol{\mu} | \psi_i(E) \rangle \quad , \quad (2.2.4)$$

mit den Eigenfunktionen bis zur zweiten Ordnung in der Störungstheorie berechnet werden und die darin auftretenden Koeffizienten mit der Entwicklung

$$\boldsymbol{\mu}^{fi}(E) = \boldsymbol{\mu}^{fi}(0) + \boldsymbol{\alpha}^{fi} \mathbf{E}^a + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}^{fi} \mathbf{E}^a \mathbf{E}^a + \dots \quad , \quad (2.2.5)$$

verglichen werden.

Man erhält für  $i \neq j$  die statischen Übergangspolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung, die die Änderung des Dipolübergangsmoments mit dem statischen elektrischen Feld beschreiben [30]:

$$\alpha_{rs}^{fi} = \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{fj} \mu_s^{ji}}{w_{ji}} + \sum_{j \neq f} \frac{\mu_s^{fj} \mu_r^{ji}}{w_{jf}} \quad , \quad (2.2.6)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rst}^{fi} = & 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_t^{fk} \mu_r^{kj} \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_r^{fk} (\mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj}) \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} \\ & + 2 \sum_{j \neq f} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_r^{ik} (\mu_t^{kj} - \mu_t^{ff} \delta^{kj}) \mu_s^{ji}}{w_{kf} w_{jf}} - \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{fi} \mu_t^{ij} \mu_s^{ji}}{w_{ji}^2} - \sum_{j \neq f} \frac{\mu_t^{fj} \mu_s^{jf} \mu_r^{fi}}{w_{jf}^2} \quad , \quad (2.2.7) \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen  $w_{ji} = w_j^{(0)} - w_i^{(0)}$ . Für  $i = f$  beschreibt Gl. (2.2.5) die Feldabhängigkeit des Erwartungswertes des molekularen Dipols im Zustand  $\psi_i$ . Die Größen  $\alpha^{ii}$  und  $\beta^{ii}$  sind die statischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung. Man erhält durch Vereinfachung von Gln. (2.2.6) und (2.2.7):

$$\alpha_{rs}^{ii}(0;0) = 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{ij} \mu_s^{ji}}{w_{ji}} \quad , \quad (2.2.8)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rst}^{ii}(0;0,0) = & 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_t^{ik} \mu_r^{kj} \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} + 4 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_r^{ik} (\mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj}) \mu_s^{ji}}{w_{ki} w_{ji}} - 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_r^{ii} \mu_s^{ji} \mu_t^{ji}}{w_{ji}^2} \quad . \quad (2.2.9) \end{aligned}$$

Der statische Polarisierbarkeitstensor 2. Ordnung muß wegen (2.1.27) symmetrisch bezüglich der Vertauschung der zweiten und dritten Indizes sein. Gl. (2.2.9) erfüllt diese Bedingung nicht, wohl aber die folgende Linearkombination::

$$\beta_{r(st)}^{ii}(0;0,0) = \frac{1}{2} \left( \beta_{rst}^{ii}(0;0,0) + \beta_{rts}^{ii}(0;0,0) \right) \quad , \quad (2.2.10)$$



wobei die Klammerung der Indizes  $s$  und  $t$  die Permutationssymmetrie kennzeichnen soll. Der in Gl. (2.2.10) definierte Tensor ist sogar symmetrisch bezüglich Vertauschung aller Indizes (Kleinman-Symmetrie), da die Benennung der Summationsindizes  $j$  und  $k$  in Gl. (2.2.7) beliebig ist.

## 2.2.2 Dynamische Polarisierbarkeiten

Das ungestörte System des vorherigen Abschnitts genügt der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^{(0)}(t) = H(t) \Psi_i^{(0)}(t) \quad , \quad (2.2.11)$$

mit den zeitabhängigen Wellenfunktionen  $\Psi_i^{(0)} = \exp(-i\omega t) \psi_i^{(0)}$  und den Eigenfrequenzen  $\omega_i = w_i/\hbar$ . Im dynamischen Fall ist der Störoperator zeitabhängig:

$$H^E(t) = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad . \quad (2.2.12)$$

Das gestörte System wird beschrieben durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator  $H(t) = H^{(0)} + H^E(t)$  und den Wellenfunktionen  $\Psi_i(t)$ , die wieder der zeitabhängigen Schrödingergleichung genügen. Näherungslösungen für die Wellenfunktionen  $\Psi_i(t)$  gewinnt man durch die Entwicklung

$$\Psi_i(t) = \Psi_i^{(0)}(t) + \Psi_i^{(1)}(t) + \Psi_i^{(2)}(t) + \dots \quad , \quad (2.2.13)$$

mit

$$\Psi_i^{(n)}(t) = \sum_k c_{ik}^{(n)}(t) \Psi_k^{(0)}(t) = \sum_k c_{ik}^{(n)}(t) \exp(-i\omega t) \psi_k^{(0)} \quad . \quad (2.2.14)$$

Für eine periodische Störung, die langsam eingeschaltet wird, sind die Koeffizienten  $c_{ik}^{(n)}(t)$  für  $n = 1, 2$  bei Wortmann [30] angegeben. Durch Vergleich der Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes des Dipols im Zustand  $\Psi_i$ ,

$$\mu_r^{ii}(t) = \langle \Psi_i(t) | \mu_r | \Psi_i(t) \rangle \quad , \quad (2.2.15)$$

mit der Entwicklung des Dipols nach dem elektrischen Feld, für die man aus Gln. (2.1.28)–(2.1.30) mit  $\mathbf{E}^0$  folgenden Ausdruck erhält:

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

$$+\frac{1}{8} \left( \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) E_s^\omega E_t^\omega e^{-i2\omega t} + \text{c.c.} \right) , \quad (2.2.16)$$

ergeben sich die folgenden störungstheoretischen Darstellungen der dynamischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung:

$$\alpha_{rs}^{ii}(-\omega; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq i} \left( \frac{\mu_r^{ij} \mu_s^{ji}}{\omega_{ji} + \omega} + \frac{\mu_s^{ij} \mu_r^{ji}}{\omega_{ji} - \omega} \right) = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq i} \mu_r^{ij} \mu_s^{ji} \left( \frac{\omega_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \right) , \quad (2.2.17)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rst}^{ii}(0; -\omega, \omega) &= -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \mu_r^{ii} \mu_s^{ij} \mu_t^{ji} \left( \frac{\omega_{ji}^2 + \omega^2}{(\omega_{ji} + \omega)^2 (\omega_{ji} - \omega)^2} \right) \\ &+ \frac{4}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_r^{ik} \left( \mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj} \right) \mu_s^{ji} \left( \frac{\omega_{ki}}{\omega_{ji} (\omega_{ki}^2 - \omega^2)} \right) \\ &+ \frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_s^{ik} \mu_r^{kj} \mu_t^{ji} \left( \frac{\omega_{ki} \omega_{ji} + \omega^2}{(\omega_{ki}^2 - \omega^2) (\omega_{ji}^2 - \omega^2)} \right) , \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rst}^{ii}(-2\omega; \omega, \omega) &= -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \mu_r^{ii} \mu_s^{ij} \mu_t^{ji} \left( \frac{1}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \right) \\ &+ \frac{4}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_r^{ik} \left( \mu_t^{kj} - \mu_t^{ii} \delta^{kj} \right) \mu_s^{ji} \left( \frac{\omega_{ki} \omega_{ji} + 2\omega^2}{(\omega_{ki}^2 - \omega^2) (\omega_{ji}^2 - 4\omega^2)} \right) \\ &+ \frac{2}{\hbar^2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \mu_s^{ik} \mu_r^{kj} \mu_t^{ji} \left( \frac{1}{(\omega_{ki} + \omega) (\omega_{ji} - \omega)} \right) . \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

Bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung wurde die intrinsische Permutationssymmetrie in den Indizes  $s$  und  $t$  ausgenutzt ( $s$  und  $t$  gehören beide zum induzierenden elektrischen Feld der Frequenz  $\omega$ , der Index  $r$  korrespondiert zu dem im Molekül erzeugten Dipol mit der Frequenz  $2\omega$ ). Einen diesbezüglich symmetrisierten Ausdruck erhält man analog zu Gl. (2.2.10). Für die hier interessierende Polarisierbarkeit  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  erhält man [2]:

$$\beta_{r(st)}(-2\omega; \omega, \omega) = \sum_{l \neq g} \beta_{r(st)}^{(lg)} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{r(st)}^{(mlg)} , \quad (2.2.20)$$

mit

$$\beta_{r(st)}^{(lg)} = \Delta \mu_r^{lg} \mu_s^{lg} \mu_t^{lg} {}^1\Omega^{(ll)} + \left( \mu_r^{lg} \Delta \mu_s^{lg} \mu_t^{lg} + \mu_r^{lg} \mu_s^{lg} \Delta \mu_t^{lg} \right) {}^2\Omega^{(ll)} , \quad (2.2.21)$$

$$\begin{aligned} \beta_{r(st)}^{(mlg)} = & \mu_r^{ml} \left( \mu_s^{mg} \mu_t^{lg} + \mu_t^{mg} \mu_s^{lg} \right) {}^1\Omega^{(lm)} + \mu_r^{lg} \left( \mu_s^{ml} \mu_t^{mg} + \mu_t^{ml} \mu_s^{mg} \right) {}^2\Omega^{(lm)} \\ & + \mu_r^{mg} \left( \mu_s^{ml} \mu_t^{lg} + \mu_t^{ml} \mu_s^{lg} \right) {}^2\Omega^{(ml)} \quad . \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

Die Summation in Gl. (2.2.20) erstreckt sich über die betrachteten Anregungszustände,  $g$  indiziert den Grundzustand. Für die Dispersionsfunktionen ergibt sich:

$${}^1\Omega^{(lm)} = \frac{2(\omega_{lg} \omega_{mg} - \omega^2)}{\hbar^2(\omega_{lg}^2 - \omega^2)(\omega_{mg}^2 - \omega^2)} \quad , \quad (2.2.23)$$

$${}^2\Omega^{(lm)} = \frac{2(\omega_{lg} \omega_{mg} + 2\omega^2)}{\hbar^2(\omega_{lg}^2 - \omega^2)(\omega_{mg}^2 - 4\omega^2)} \quad , \quad (2.2.24)$$

wobei die entarteten Funktionen  ${}^1\Omega^{(ll)}$  und  ${}^2\Omega^{(ll)}$  für  $m = l$  in den Ausdrücken (2.2.23) und (2.2.24) enthalten sind.  ${}^2\Omega^{(ml)}$  erhält man aus  ${}^2\Omega^{(lm)}$  durch Vertauschung der Indizes  $l$  und  $m$ . Die Größe  $\Delta\mu^{lg} = \mu^{ll} - \mu^{gg}$  ist die Differenz der Erwartungswerte der Dipole in den Zuständen  $|l\rangle$  und  $|g\rangle$ .

In der Darstellung in Gl. (2.2.20) lassen sich zwei grundsätzlich unterschiedliche Beiträge zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung erkennen:

- Dipolare Beiträge, die neben dem Übergangsdipol zwischen dem Grundzustand und dem betrachteten Anregungszustand die beim Übergang auftretende Dipoländerung enthalten (Gl. (2.2.21)). Bei der Summation sind nur der Grundzustand  $|g\rangle$  und jeweils ein angeregter Zustand  $|l\rangle$  beteiligt. Diese Beiträge werden deshalb auch als Zweiniveau-Beiträge bezeichnet.
- nichtdipolare Beiträge (Gl. (2.2.22)), die nur Übergangsdipole enthalten, darunter sind auch Übergangsdipole zwischen zwei Anregungszuständen. An der Summation sind der Grundzustand  $|g\rangle$  und zwei angeregte Zustände  $|l\rangle$  und  $|m\rangle$  beteiligt. Diese Beiträge werden deshalb auch als Dreiniveau-Beiträge bezeichnet.

Der Polarisierbarkeitstensor  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  ist im Gegensatz zum statischen Fall nicht Kleinman-symmetrisch. Wortmann [30] weist darauf hin, daß die in Gln. (2.2.17)–(2.2.19) angegebenen Ausdrücke der dynamischen Polarisierbarkeiten vollkommen konsistent zu den statischen Polarisierbarkeiten in Gln. (2.2.8) und (2.2.9) sind und im Grenzfall für  $\omega \rightarrow 0$  in diese übergehen. Für manche in der frühen Literatur [36, 37] angegebenen Ausdrücke ist dies nicht gegeben.

### 2.2.3 Dynamisch-statische Polarisierbarkeiten

Die dynamisch-statischen Polarisierbarkeiten  $\beta(-\omega; \omega, 0)$ ,  $\gamma(0; -\omega, \omega, 0)$  und  $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  können nach Gln. (2.1.32)–(2.1.34) als erste Ableitungen der effektiven Polarisierbarkeitstensoren  $\alpha(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0)$ ,  $\beta(0; -\omega, \omega; \mathbf{E}^0)$  und  $\beta(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0)$  nach dem statischen Feld  $\mathbf{E}^0$  aufgefaßt werden:

$$\beta_{rst}(-\omega; \omega, 0) = \left( \frac{\partial \alpha_{rs}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0)}{\partial E_t^0} \right)_{E^0=0}, \quad (2.2.25)$$

$$\gamma_{rstu}(0; -\omega, \omega, 0) = \left( \frac{\partial \beta_{rst}(0; -\omega, \omega; \mathbf{E}^0)}{\partial E_u^0} \right)_{E^0=0}, \quad (2.2.26)$$

$$\gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \left( \frac{\partial \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0)}{\partial E_u^0} \right)_{E^0=0}. \quad (2.2.27)$$

Ersetzt man in den störungstheoretischen Darstellungen der dynamischen Polarisierbarkeiten die Übergangsdipole und Energiedifferenzen durch die folgenden Entwicklungen

$$\mu_r^{ii}(\mathbf{E}^0) = \mu_r^{ij}(0) + \alpha_{rt}^{ij} E_t^0 + \dots, \quad (2.2.28)$$

$$w_{ij}(\mathbf{E}^0) = w_{ij}(0) - (\mu_t^{ij} - \mu_t^{ii}) E_t^0 + \dots, \quad (2.2.29)$$

so können durch Bildung der Ableitung der dynamischen Polarisierbarkeiten nach dem statischen Feld  $\mathbf{E}^0$ , die gesuchten dynamisch-statischen Polarisierbarkeiten berechnet werden. Auf die allgemeine Angabe der Ausdrücke wird hier verzichtet.

### 2.2.4 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ für Moleküle mit $C_{2v}$ -Symmetrie

Für die relevanten Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}$ ,  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{yzy}$  und  $\beta_{yyz}$  der dynamischen Polarisierbarkeit  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  sollen die störungstheoretischen Ausdrücke für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle näher betrachtet werden.

Bei Molekülen der Symmetrie  $C_{2v}$  liegt der Grundzustandsdipol  $\mu_g$  und die Dipoländerung  $\Delta\mu$  parallel zur  $C_2$ -Achse ( $z$ -Achse des molekülfesten Koordinatensystems). Für diese Moleküle gibt es entweder parallele ( $\Delta\mu = \Delta\mu_z e_z$ ,  $\mu^{ag} = \mu_z^{ag} e_z$ , mit  $e_z$ , dem Einheitsvektor in  $z$ -Richtung des molekülfesten Koordinatensystems) oder senkrechte polarisierte ( $\Delta\mu = \Delta\mu_z e_z$ ,  $\mu^{ag} = \mu_y^{ag} e_y$ ) Übergänge.

In den störungstheoretischen Ausdruck für  $\beta_{zzz}$  gehen nur  $z$ -polarisierte Übergangsmomente ein, die parallel zur  $C_2$ -Achse und damit parallel zum Grundzustandsdipol orientiert sind. Aus Gln. (2.2.20)–(2.2.22) erhält man mit  $r = s = t = z$ :

$$\beta_{zzz} = \sum_{l \neq g} \Delta\mu_z^{lg} (\mu_z^{lg})^2 \left( {}^1\Omega^{(ll)} + 2 {}^2\Omega^{(ll)} \right) + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{zzz}^{(mlg)} . \quad (2.2.30)$$

Der dipolare Anteil von  $\beta_{zzz}$  ist eine Summe von  $z$ -polarisierten Zweiniveau-Beiträgen. In die nichtdipolaren Dreiniveau-Beiträge gehen ebenfalls nur parallel polarisierte Übergangsdipole ein.

In den Ausdrücken für  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  fallen solche Produkte in den dipolaren Beiträgen weg, die gleichzeitig parallel und senkrecht polarisierte Übergangsdipole  $\mu_z^{lg} \mu_y^{lg}$  enthalten, da der Übergang ( $l \rightarrow g$ ) entweder rein parallel oder rein senkrecht polarisiert ist.

$$\beta_{zyy} = \sum_{l \neq g} \Delta\mu_z^{lg} (\mu_y^{lg})^2 {}^1\Omega^{(ll)} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{zyy}^{(mlg)} , \quad (2.2.31)$$

$$\beta_{yzy} = \beta_{yyz} = \sum_{l \neq g} \mu_y^{lg} \Delta\mu_z^{lg} \mu_y^{lg} {}^2\Omega^{(ll)} + \sum_{l \neq g} \sum_{m > l} \beta_{yzy}^{(mlg)} . \quad (2.2.32)$$

Die dipolaren Anteile der Tensorkomponenten  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  sind Summen von senkrecht polarisierten Zweiniveau-Beiträgen. Diese Komponenten werden daher als Querkomponenten bezeichnet. In die Dreiniveau-Beiträge gehen parallel und senkrecht polarisierte Übergangsdipole ein.

#### Zweiniveau-Beiträge - „Eindimensionale“ Moleküle

Die in den störungstheoretischen Darstellungen der dynamischen Polarisierbarkeiten auftretenden Dispersionsterme werden dann sehr groß, wenn die Frequenzen  $\omega$  und  $2\omega$  des eingestrahnten Lichts dicht bei einer Übergangsfrequenz des Moleküls liegen. Durch solche Ein- und

Zweiphotonenresonanzen,  $1/(\omega_{lg}^2 - \omega^2)$  und  $1/(\omega_{lg}^2 - 4\omega^2)$ , werden Beiträge niedrig liegender Singulettanregungen, wie sie bei organischen Molekülen häufig auftreten, dispersiv verstärkt.

Sehr oft liegt die Übergangsfrequenz  $\omega_{ag}$  zwischen dem Singulett-Grundzustand  $|g\rangle$  und dem ersten erlaubten Singulett-Anregungszustand  $|a\rangle$  weit getrennt von höheren Anregungen, so daß es dann gerechtfertigt ist, diesen Beitrag separat zu betrachten. Von einer Zweiniveaunäherung spricht man dann, wenn bei der Berechnung der Tensorkomponenten nur dieser Zweiniveau-Beitrag berücksichtigt wird. In dieser Näherung können dann selbstverständlich keine Dreiniveau-Beiträge auftreten.

Moleküle, deren Verhalten ausreichend in einem einem Zweiniveau-Schema beschrieben werden kann, werden als „eindimensional“ (1D) bezeichnet, da in die Berechnung der Tensorkomponenten nur ein Übergangsmoment mit einer bestimmten Polarisationsrichtung eingeht. Für solche linearen Systeme liegen Übergangsdipol, Dipol im Grundzustand und Dipoländerung parallel zueinander. Der Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung besitzt deshalb nur eine Komponente  $\beta_{zzz}$ .

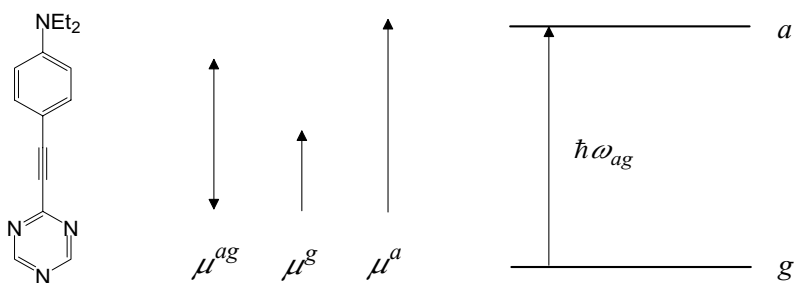


Abb. 2.1: Zweiniveau-Schema für einen parallelen Übergang.

Die Abb. 2.1 zeigt das Termschema eines Zweiniveau-Systems für einen parallelen Übergang ( $2\ ^1A_1 \leftarrow 1\ ^1A_1$ ). *pNA* ist der Prototyp eines Moleküls, dessen elektronische Eigenschaften von einem tief liegenden Übergang bestimmt werden. In der Abbildung wurde ein Molekül verwendet, das in etwas abgewandelter Form in dieser Arbeit charakterisiert wird.

In der Zweiniveaunäherung für *eine* parallele Bande, bei der Übergangsdipol, Grundzustandsdipol und Dipoländerung in der  $z$ -Achse des molekülfesten Koordinatensystems liegen, erhält man für die Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$  den störungstheoretischen Ausdruck:

$${}^1\beta_z = {}^2\beta_z = \beta_{zzz} = \Delta\mu_z^{ag}(\mu_z^{ag})^2 \Omega^{(aa)} \quad , \quad (2.2.33)$$

mit der Abkürzung

$$\Omega^{(aa)} = {}^1\Omega^{(aa)} + 2 {}^2\Omega^{aa} = \frac{6\omega_{ag}^2}{\hbar^2(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} . \quad (2.2.34)$$

Solche eindimensionalen Moleküle müssen dabei keine  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen, es muß nur die richtige Stellung der Momente zueinander gewährleistet sein.

### „Mehrdimensionale“ Moleküle der Symmetrie $C_{2v}$

Als mehrdimensional sollen alle Moleküle bezeichnet werden, deren Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung mehr als eine signifikante Komponente enthält. Für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle kommen die Querkomponenten  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  hinzu. Voraussetzung hierfür ist das Auftreten mindestens eines senkrecht polarisierten elektronischen Übergangs. Das einfachste Modellsystem für das Querkomponenten auftreten, ist ein Dreiniveau-System [2], wie es in Abb. 2.2 dargestellt ist.

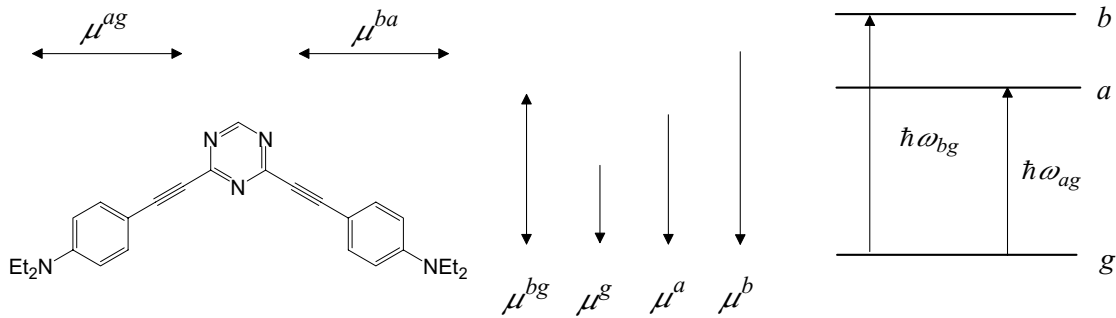


Abb. 2.2: Dreiniveau-Schema für ein  $C_{2v}$ -System mit einem parallelen und einem senkrechten Übergang.

Der Grundzustand gehört zur totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung  $A_1$ , der erste angeregte Zustand  $a$  soll zu  $B_2$ , der zweite angeregte Zustand zu  $A_1$  gehören. Damit ist der Übergang ( $a \leftarrow g$ ) senkrecht, der Übergang ( $b \leftarrow g$ ) parallel polarisiert. Der Übergang zwischen den beiden angeregten Zuständen ( $b \leftarrow a$ ) ist senkrecht polarisiert.

Für dieses Dreiniveau-System tragen dipolare Zweiniveau-Anteile und nichtdipolare Dreiniveau-Anteile zu den Komponenten des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung bei [2].

Zu der Komponente  $\beta_{zzz}$  tragen in diesem System nur dipolare Anteile bei. Nichtdipolare Dreiniveau-Beiträge können erst dann auftreten, wenn mindestens zwei Übergänge gleicher

Polarisation vorhanden sind.

$$\beta_{zzz} = \beta_{zzz}^{(bg)} = \Delta\mu_z^{bg} (\mu_z^{bg})^2 \Omega^{(bb)} = \Delta\mu_z^{bg} (\mu_z^{bg})^2 \frac{6\omega_{bg}^2}{\hbar^2(\omega_{bg}^2 - \omega^2)(\omega_{bg}^2 - 4\omega^2)} . \quad (2.2.35)$$

Zu den drei Querkomponenten  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  tragen dipolare und nichtdipolare Anteile bei. Für  $\beta_{zyy}$  erhält man mit Gl. (2.2.22)

$$\beta_{zyy} = \beta_{zyy}^{(ag)} + \beta_{zyy}^{(bag)} , \quad (2.2.36)$$

mit

$$\beta_{zyy}^{(ag)} = \Delta\mu_z^{ag} (\mu_y^{ag})^2 {}^1\Omega^{(aa)} = \Delta\mu_z^{ag} (\mu_y^{ag})^2 \frac{2}{\hbar^2(\omega_{ag}^2 - \omega^2)} , \quad (2.2.37)$$

und

$$\beta_{zyy}^{(bag)} = 2 \mu_z^{bg} \mu_y^{ba} \mu_y^{ag} {}^2\Omega^{(ba)} = 2 \mu_z^{bg} \mu_y^{ba} \mu_y^{ag} \frac{2(\omega_{bg}\omega_{ag} + 2\omega^2)}{\hbar^2(\omega_{bg}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} . \quad (2.2.38)$$

Für die Komponenten  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  erhält man:

$$\beta_{yzy} = \beta_{yzy}^{(ag)} + \beta_{yzy}^{(bag)} , \quad (2.2.39)$$

mit

$$\beta_{yzy}^{(ag)} = \Delta\mu_z^{ag} (\mu_y^{ag})^2 {}^2\Omega^{(aa)} = \Delta\mu_z^{ag} (\mu_y^{ag})^2 \frac{2(\omega_{ag}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} , \quad (2.2.40)$$

und

$$\beta_{yzy}^{(bag)} = \mu_y^{ba} \mu_z^{bg} \mu_y^{ag} ({}^1\Omega^{(ab)} + {}^2\Omega^{(ab)}) \quad (2.2.41)$$

$$= 2 \mu_y^{ba} \mu_z^{bg} \mu_y^{ag} \frac{\omega_{ag}\omega_{bg}(2\omega_{bg}^2 - 5\omega^2) + \omega^2(\omega_{bg}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{bg}^2 - \omega^2)(\omega_{bg}^2 - 4\omega^2)} .$$

Die Zweiniveau-Beiträge zu den Querkomponenten zeigen ein unterschiedliches Dispersionsverhalten. Für die Komponente  $\beta_{zyy}^{(ag)}$  tritt keine Zwei-Photonen-Resonanz ( $\omega = 2\omega_{ag}$ ) auf. In günstigen Fällen kann für Moleküle mit niedrig liegender Senkrechtbande eine Abweichung von der Kleinman-Symmetrie beobachtet werden, wenn die Frequenz  $\omega$  des eingestrahlten optischen Feldes sich einer Zweiphotonen-Resonanz nähert [3, 30].



Die Dreiniveau-Beiträge zeigen ebenfalls unterschiedliches Dispersionsverhalten. Die Einflüsse der Zweiniveau- und der Dreiniveau-Dispersionsterme verhalten sich gegenläufig. Falls die Übergangsfrequenzen  $\omega_{ag}$  und  $\omega_{bg}$  sehr nahe beieinander liegen oder sogar entartet sind ( $\omega_{ag} = \omega_{bg} = \bar{\omega}$ ) und das Produkt  $\Delta\mu_z^{ag}(\mu_y^{ag})^2$  gleich dem Produkt der drei Übergangsdipole  $\mu_y^{ba}\mu_z^{bg}\mu_y^{ag}$  ist, addieren sich die Zwei- und Dreiniveau-Beiträge der Querkomponenten gerade so, daß die drei Querkomponenten gleiches Dispersionsverhalten zeigen:

$$\beta_{zyy} = \beta_{yzy} = \beta_{yyz} = \Delta\mu_z^{ag}(\mu_y^{ag})^2 \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.2.42)$$

Eine Abweichung von der Kleinman-Symmetrie ist also nur zu erwarten, falls sich die oben angegebenen Produkte merklich unterscheiden und/oder die Energien der angeregten Zustände eine deutliche Aufspaltung zeigen.

### 2.2.5 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ für Moleküle mit $D_{3h}$ -Symmetrie

Abb. 2.3 zeigt das einfachste Termschema, mit dem ein  $D_{3h}$ -symmetrisches Molekül bestehend aus drei Donorsubstituenten und einem zentralen Akzeptor beschrieben werden kann [8].

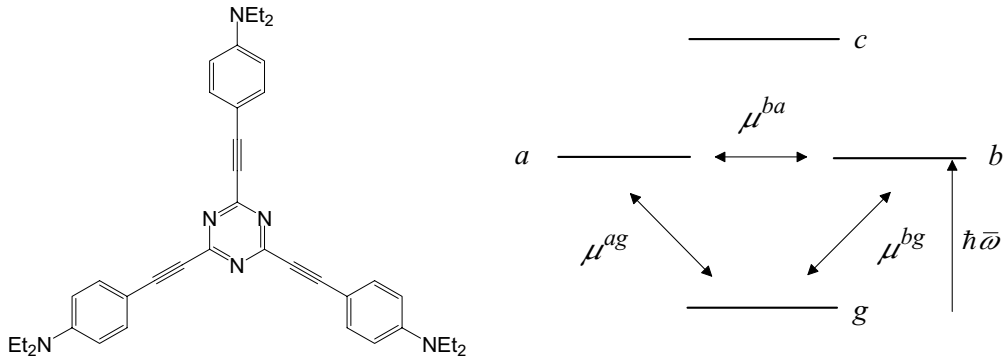


Abb. 2.3: Vierniveau-Schema für ein  $D_{3h}$ -System mit drei Anregungszuständen. Zwei davon sind entartet. Der Übergang in den Zustand  $c$  ist symmetrieverboten.

Die entarteten Zustände  $a$  und  $b$  gehören zur Darstellung  ${}^1E'$  der Symmetriegruppe  $D_{3h}$ . Der Übergang in den angeregten Zustand  $c$  ist aus Symmetriegründen verboten [8]. Der  $D_{3h}$ -symmetrische Fall ist damit in dem oben beschriebenen Dreiniveau-System enthalten, falls die angeregten Zustände entartet sind. Es gilt dann ( $\omega_{ag} = \omega_{bg} = \bar{\omega}$ ). Für die Tensorkomponenten erhält man mit den im letzten Abschnitt angegebenen Gleichungen die folgenden Ausdrücke:

$$\beta_{zzz} = \Delta\mu_z^{bg}(\mu_z^{bg})^2 \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.2.43)$$

$$\beta_{zyy} = \Delta\mu_z^{ag}(\mu_y^{ag})^2 \frac{2}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} + \mu_z^{bg} \mu_y^{ba} \mu_y^{ag} \frac{4(\bar{\omega}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad , \quad (2.2.44)$$

$$\beta_{yzy} = \Delta\mu_z^{ag}(\mu_y^{ag})^2 \frac{2(\bar{\omega}^2 + 2\omega^2)}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} + \mu_y^{ba} \mu_z^{bg} \mu_y^{ag} \frac{4}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad . \quad (2.2.45)$$

Für ein  $D_{3h}$ -symmetrisches Molekül muß für die Querkomponenten und die Diagonalelemente für alle Frequenzen  $\omega$  die Beziehung (2.1.48) gelten:

$$\beta_{zzz} = -\beta_{yyz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{zyy} \quad .$$

Dies ist nur erfüllt, falls folgende Relationen für die Produkte der Dipoländerungen und Übergangsdipole gelten:

$$\Delta\mu_z^{bg}(\mu_z^{bg})^2 = -\Delta\mu_z^{ag}(\mu_y^{ag})^2 = -\mu_z^{bg} \mu_y^{ba} \mu_y^{ag} \quad . \quad (2.2.46)$$

Damit lassen sich die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung darstellen durch:

$$\beta_{zzz} = -\beta_{yyz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{zyy} = \mu^{ag} \mu^{bg} \mu^{ba} \frac{6\bar{\omega}^2}{\hbar^2(\bar{\omega}^2 - \omega^2)(\bar{\omega}^2 - 4\omega^2)} \quad . \quad (2.2.47)$$

Die Einteilung in Parallel- und Senkrechtkomponenten verliert für  $D_{3h}$ -symmetrische Moleküle ihre Bedeutung. Die Aussage, daß für  $D_{3h}$ -symmetrische Moleküle nur nichtdipolare Anteile in die Tensorcomponenten eingehen [38], ist damit nicht haltbar. Zu  $\beta_{zzz}$  tragen in diesem speziellen Dreineau-System sogar nur dipolare Anteile bei. Dabei verhalten sich die Beträge der beteiligten Übergangsdipole und Dipoländerungen so, daß die oben genannten Beziehungen zwischen den Tensorelementen erfüllt sind.

## 2.3 Partielle molare und modell-molare Polarisierbarkeiten

Im folgenden Abschnitt soll ein allgemeiner Formalismus zur Ermittlung molekularer Polarisierbarkeiten  $\gamma^{(n)}$  aus Messungen an makroskopischen Mehrkomponentensystemen vorgestellt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an flüssigen Lösungen der Probensubstanz in Lösungsmittel vorgenommen. Die zu bestimmenden makroskopischen Größen sind die Polarisierungen  $P_\mu^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$  oder die makroskopischen Suszeptibilitäten  $n$ -ter Ordnung  $\chi_{\mu\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n)$ , die im folgenden abkürzend durch  $P^{(n)}$  und  $\chi^{(n)}$  bezeichnet werden. Zur Bestimmung der molekularen Polarisierbarkeiten  $\gamma^{(n)}$  müssen die Beiträge des Lösungsmittels und der gelösten Substanz zur Suszeptibilität  $\chi^{(n)}$  getrennt werden.

In kondensierten Phasen setzt sich zudem die Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung aus molekularen Antworten verschiedener Ordnungen zusammen. Induzierte Momente in der Umgebung geben Beiträge zum lokalen elektrischen Feld  $\mathbf{E}^L$  am Molekülort, das dann nicht mehr identisch mit dem mittleren elektrischen Feld („Maxwell-Feld“)  $\mathbf{E}$  im Medium ist. Die Berücksichtigung dieser lokalen Felder geschieht im Rahmen eines molekularen Modells. Liptay [39, 40] entwickelte hierfür einen allgemein gültigen Formalismus, mit dem eine systematische Ableitung der Zusammenhänge zwischen makroskopischen und mikroskopischen Größen möglich ist. Dazu werden sogenannte partielle molare Größen (PMG) definiert, wie sie in der chemischen Thermodynamik zur Beschreibung der Änderung einer extensiven Größe in Abhängigkeit der Stoffmenge  $n_J$  (in mol) einer bestimmten Komponente verwendet werden. Sie ermöglichen eine modellfreie Darstellung der Resultate von Messungen an makroskopischen Systemen.

Die innerhalb eines molekularen Modells berechenbaren Korrekturen bezüglich des lokalen Feldes am Ort des Moleküls (s. Kap. 2.4), sind abhängig von der Zusammensetzung der Phase. Die Einführung modell-molarer Größen (MMG) berücksichtigt dies in allgemeiner Form, unabhängig vom gewählten Modell. Die MMG's selber sind, wie der Name schon andeutet, nicht mehr modellfrei, d.h. der Wert der modell-molaren Größe hängt vom gewählten Modell für die lokalen Felder ab.

Die Definition modellfreier Meßgrößen und der Zwischenschritt über die Einführung modell-molarer Größen gewährleistet vollkommene Transparenz bezüglich der Modelleinflüsse auf die Berechnung der mikroskopischen Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung  $\gamma^{(n)}$ .

Die makroskopische Gesamtpolarisierbarkeit  $Z^{(n)}$ ,

$$Z^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(-\Omega; \omega_1 \dots \omega_n) V \quad , \quad (2.3.1)$$

mit dem Volumen  $V$  der Phase, stellt eine zur Suszeptibilität korrespondierende extensive Größe dar. Für eine homogene, flüssige Phase bestehend aus Lösungsmittel (Index 1) und

gelöster Substanz (Index 2) bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$ , kann die Gesamtpolarisierbarkeit als Funktion der Stoffmengen  $n_J$  der Komponenten ( $J = 1,2$ ) dargestellt werden

$$Z^{(n)} = Z_1^{(n)} n_1 + Z_2^{(n)} n_2 \quad , \quad (2.3.2)$$

$$Z_J^{(n)} = \left( \frac{\partial Z^{(n)}}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} \quad ; \quad J = 1,2 \quad . \quad (2.3.3)$$

Die Größen  $Z_J^{(n)}$  sind die zur makroskopischen Polarisierbarkeit  $Z^{(n)}$  korrespondierenden PMG's und werden daher als partielle molare Polarisierbarkeiten bezeichnet [30]. Der Zusammenhang zwischen Substanzmengendichte (Konzentration)  $c_J$  und dem Massenbruch  $w_J = m_J / \sum_K m_K$ , ist mit der Massendichte  $\rho = \sum_J m_J / V$  und den molaren Massen  $M_J$  ( $J=1,2$ ) der Komponenten gegeben durch:

$$c_J = \frac{n_J}{V} = \rho \frac{w_J}{M_J} \quad . \quad (2.3.4)$$

Mit Gl. (2.3.2) resultieren folgende Abhängigkeiten der Suszeptibilität von der Zusammensetzung der Phase:

$$\chi^{(n)} = \frac{1}{\varepsilon_0 V} \left( Z_1^{(n)} n_1 + Z_2^{(n)} n_2 \right) \quad (2.3.5)$$

$$= \frac{1}{\varepsilon_0} \left( Z_1^{(n)} c_1 + Z_2^{(n)} c_2 \right) \quad . \quad (2.3.6)$$

Mit (2.3.4) folgt für die Suszeptibilität  $\chi^{(n)}$  in Abhängigkeit vom Massenbruch  $w_2$  des gelösten Moleküls:

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{Z_1^{(n)}(1-w_2)}{M_1} + \frac{Z_2^{(n)}w_2}{M_2} \right) \quad . \quad (2.3.7)$$

Zur Bestimmung der PMG  $Z_2^{(n)}$  ermittelt man nach Gl. (2.3.7) die lineare Abhängigkeit von  $\chi/\rho$  für verschwindenden Massenbruch  $w_2$

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} + w_2 \lim_{w_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \chi^{(n)}/\rho}{\partial w_2} \right)_{p,T,n'_J} + \dots \quad . \quad (2.3.8)$$

Die Grenzwerte für verschwindenden Massenbruch der Komponente 2 werden durch einen Stern gekennzeichnet.  $\chi^{(n)*}$  und  $\rho^*$  sind also Suszeptibilität und Dichte des reinen Lösungsmittels.

Mit Gl. (2.3.7) folgt:

$$\frac{\chi^{(n)}}{\rho} = \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} + \left( \frac{Z_2^{(n)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\chi^{(n)*}}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.3.9)$$

Nach Gl. (2.3.9) kann der Grenzwert  $Z_2^{(n)*}$  der partiellen molaren Polarisierbarkeit der Komponente 2 für verschwindenden Massenbruch experimentell ermittelt werden.

Für die Berechnung der modell-molaren Polarisierbarkeiten wird das partielle molare Volumen  $V_2^*$  der gelösten Substanz benötigt. Es ist analog zur Gl. (2.3.3) definiert durch

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n'_j} \quad (2.3.10)$$

und kann aus der Abhängigkeit der Dichte der Lösung vom Massenbruch der Komponente 2 bestimmt werden nach:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho^*} + \left( \frac{V_2^*}{M_2} - \frac{1}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad (2.3.11)$$

Die modell-molaren Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung werden analog zur Definition der partiellen molaren Polarisierbarkeiten als Summe unabhängiger Molekülbeiträge eingeführt:

$$Z^{(n)} = \zeta_1^{(n)} n_1 + \zeta_2^{(n)} n_2 \quad (2.3.12)$$

$\zeta_J^{(n)}$  entspricht dann dem mit der Avogadrokonstanten  $N_A$  multiplizierten mittleren Beitrag eines Moleküls der Molekülsorte  $J$  zur makroskopischen Polarisierbarkeit  $Z^{(n)}$  [30, 39, 41]. Jedem Molekül der Phase kann ein Dipol  $p^{(n)}$  zugeordnet werden, mit dem es zum makroskopischen Dipol  $P^{(n)}V$  beiträgt. Der statistisch-mechanische Mittelwert des Dipols einer Komponente sei  $\langle p_J^{(n)} \rangle$ . Der makroskopische Dipol, der dieser Komponente zugeordnet werden kann ist dann  $n_J N_A \langle p_J^{(n)} \rangle$ . Mit den Gln. (2.1.16) und (2.3.1) folgt aus Gl. (2.3.12) die allgemeine Darstellung

$$\zeta_{J\mu\alpha_1\dots\alpha_n}^{(n)}(-\Omega; \omega_1\dots\omega_n) = \frac{N_A}{K(-\Omega; \omega_1\dots\omega_n)} \frac{\partial^n}{\partial E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots \partial E_{\alpha_n}^{\omega_n}} \langle p_{J\mu}^{(n)} \rangle(-\Omega; \omega_1\dots\omega_n) \quad (2.3.13)$$

Die Berechnung der modell-molaren Größe  $\zeta_2^{(n)}$  kann aus der experimentell zugänglichen partiellen molaren Größe  $Z_2^{(n)}$  erfolgen. Aus der partiellen Ableitung von Gl. (2.3.12) nach  $n_2$  erhält man folgenden Zusammenhang der MMG  $\zeta_2^{(n)}$  mit der PMG  $Z_2^{(n)}$ :

$$\zeta_2^{(n)} = Z_2^{(n)} - \left[ n_1 \left( \frac{\partial \zeta_1^{(n)}}{\partial n_2} \right) + n_2 \left( \frac{\partial \zeta_2^{(n)}}{\partial n_2} \right) \right] \quad (2.3.14)$$

$\zeta_2^{(n)}$  und  $Z_2^{(n)}$  sind nur dann gleich, wenn die Ableitungen der modell-molaren Polarisierbarkeiten des Lösungsmittels und des gelösten Moleküls nach der Stoffmenge des gelösten Moleküls verschwinden.

Die modell-molare Polarisierbarkeit  $\zeta_J^{(n)}$  enthält neben der zu bestimmenden molekularen Polarisierbarkeit  $\gamma_J^{(n)}$  eine Reihe von makroskopischen Modellvariablen  $\xi_k$ , die von der Substanzmenge  $n_2$  abhängen können. Diese Modellvariablen lassen sich durch intensive Größen der Phase darstellen (wie z.B. die statische Permittivität oder die Brechzahl der Lösung).  $X_k = \xi_k V$  definiert die zur Modellvariablen  $\xi_k$  korrespondierende extensive Größe der Phase, die wiederum durch partielle molare Größen  $X_{k,J}$  dargestellt werden kann.

$$X_k = X_{k1} n_1 + X_{k2} n_2 \quad , \quad (2.3.15)$$

$$X_{k,J} = \left( \frac{\partial X_k}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} = \left( \frac{\partial (\xi_k V)}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} \quad . \quad (2.3.16)$$

Damit erhält man für die Ableitungen

$$\left( \frac{\partial \xi_k}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} = \frac{1}{V} (X_{k,J} - \xi_k V_J) \quad , \quad (2.3.17)$$

mit der Definition der partiellen molaren Volumina  $V_J$  aus Gl. (2.3.10).

Aus der Berechnung der partiellen Ableitungen in Gl. (2.3.14) erhält man mit Gl. (2.3.17) im Grenzübergang für verschwindenden Massenbruch  $w_2 \rightarrow 0$  den allgemein gültigen Zusammenhang zwischen partieller molarer Polarisierbarkeit  $Z_2^{(n)}$  und modell-molarer Polarisierbarkeit  $\zeta_2^{(n)}$  [30]

$$\zeta_2^{(n)*} = Z_2^{(n)*} - \sum_k (X_{k2}^* - \xi_k^* V_2^*) \chi^{(n)*} G_k^{(n)*} \quad , \quad \text{mit} \quad (2.3.18)$$

$$G_k^{(n)*} = \frac{\varepsilon_0}{\zeta_1^{(n)*}} \left( \frac{\partial \zeta_1^{(n)}}{\partial \xi_k} \right)^* \quad . \quad (2.3.19)$$

In den Gln. (2.3.18) und (2.3.19) sind alle Größen bekannt oder experimentell zugänglich, außer den Ableitungen  $(\partial \zeta_1^{(n)} / \partial \xi_k)$ , die auf der Grundlage eines mikroskopischen Modells berechnet werden müssen.

## 2.4 Modelle zur Beschreibung lokaler Felder

Durch die in kondensierten Medien nicht zu vernachlässigenden elektrischen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, unterscheidet sich das lokal am Ort eines Moleküls wirkende elektrische Feld  $\mathbf{E}^L$  von dem mittleren äußeren Maxwell-Feld  $\mathbf{E}$  im Medium. Die Berechnung dieser lokalen Felder ist das Hauptproblem bei der mikroskopischen Interpretation der Suszeptibilitäten. Für praktische Anwendungen stehen bis heute nur Kontinuumsmodelle zur Verfügung. Die Umgebung eines Moleküls wird dabei als dielektrisches Kontinuum approximiert und die Wechselwirkung von Molekül und Umgebung klassisch behandelt. Das von den Kontinuumsmodellen am besten begründete Onsager-Modell wurde von Wortmann [30] für den Bereich der nichtlinearen Optik (NLO) erweitert. Es konnte gezeigt werden, daß das wegen seiner einfachen Anwendung am weitesten verbreitete Lorentz-Modell als Spezialfall des Onsager-Modells interpretiert werden kann.

### 2.4.1 Onsager-Modell der lokalen Felder

Im Onsager-Modell wird ein gelöstes Molekül als polarisierbarer Punktdipol approximiert, der sich im Zentrum eines sphärischen oder ellipsoidförmigen Hohlraumes im Lösungsmittel befindet. Das Lösungsmittel wird als isotropes, homogenes, dielektrisches Kontinuum angesehen. Das lokale elektrische Feld  $\mathbf{E}^L$  am Ort des Moleküls wird als Summe eines Hohlraumfeldes  $\mathbf{E}^H$  und eines Reaktionsfeldes  $\mathbf{E}^R$  dargestellt:

$$\mathbf{E}^L(t) = \mathbf{E}^H(t) + \mathbf{E}^R(t) \quad . \quad (2.4.1)$$

Die Beziehung (2.4.1) wird für statische und optische Felder bei der Ableitung der bekannten Gleichungen nach Clausius-Mosotti und Lorenz-Lorentz verwendet. Für die Anwendung auf nichtlinear-optische Experimente wird das lokale Feld in seine Fourierkomponenten zerlegt, wobei angenommen wird, daß das äußere elektrische Feld als Superposition monochromatischer Komponenten aufgebaut wird:

$$\mathbf{E}^L(t) = \sum_{\Omega} \frac{1}{2} \left( \mathbf{E}^{L\Omega} e^{-i\Omega t} + (\mathbf{E}^{L\Omega})^* e^{i\Omega t} \right) \quad . \quad (2.4.2)$$

Für die bei den hier betrachteten Experimenten vorkommenden Anteile mit  $\Omega = 0$ ,  $\omega$  und  $2\omega$  gilt dann jeweils:

$$\mathbf{E}^{L\Omega} = \mathbf{E}^{H\Omega} + \mathbf{E}^{R\Omega} \quad . \quad (2.4.3)$$

Das Hohlraumfeld für Frequenz  $\Omega$  wird durch das makroskopische, von außen auf das Medium einwirkende Feld mit der Fourieramplitude  $\mathbf{E}^\Omega$  erzeugt:

$$\mathbf{E}^{H\Omega} = \mathbf{f}^{H\Omega} \cdot \mathbf{E}^\Omega \quad . \quad (2.4.4)$$

Das Reaktionsfeld entsteht durch Rückwirkung der durch den Dipol  $\mathbf{p}^\Omega$  des gelösten Moleküls in der Lösungsumgebung induzierten Polarisation auf das gelöste Molekül:

$$\mathbf{E}^{R\Omega} = \mathbf{f}^{R\Omega} \cdot \mathbf{p}^\Omega \quad . \quad (2.4.5)$$

$\mathbf{f}^{H\Omega}$  und  $\mathbf{f}^{R\Omega}$  sind die Hohlraumfeldtensoren und Reaktionsfeldtensoren, deren Diagonalelemente für ellipsoidförmige Lösungsmittel Hohlräume mit den Halbachsen  $a_r$ ,  $r = x, y, z$ , durch folgende Ausdrücke gegeben sind [42, 43]:

$$f_r^{H\Omega} = f_r^H(-\Omega; \Omega) = \frac{\varepsilon^\Omega}{\varepsilon^\Omega - \kappa_r(\varepsilon^\Omega - 1)} \quad , \quad (2.4.6)$$

$$f_r^{R\Omega} = f_r^R(-\Omega; \Omega) = \frac{3\kappa_r(1 - \kappa_r)(\varepsilon^\Omega - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a_x a_y a_z (\varepsilon^\Omega - \kappa_r(\varepsilon^\Omega - 1))} \quad , \quad (2.4.7)$$

mit  $\varepsilon^\Omega$ , der relativen Permittivität des Lösungsmittels (die Konzentrationsabhängigkeit der Modellvariablen wurde durch die PMG-MMG-Korrektur bereits berücksichtigt) bei der Frequenz  $\Omega$ :

$$\varepsilon^\Omega = \chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) + 1 \quad , \quad (2.4.8)$$

und den Depolarisationsfaktoren  $\kappa_r$ :

$$\kappa_r = \frac{1}{2} a_x a_y a_z \int_0^\infty ds (s + a_r^2)^{-1} \left( (s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2) \right)^{-1/2} \quad , \quad (2.4.9)$$

die der Bedingung  $\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z = 1$  genügen. Für einen sphärischen Hohlraum mit dem Radius  $a$  vereinfachen sich die Gln. (2.4.6) bis (2.4.9) zu

$$f^{H\Omega} = f_x^{H\Omega} = f_y^{H\Omega} = f_z^{H\Omega} = \frac{3\varepsilon^\Omega}{2\varepsilon^\Omega + 1} \quad , \quad (2.4.10)$$

$$f^{R\Omega} = f_x^{R\Omega} = f_y^{R\Omega} = f_z^{R\Omega} = \frac{2(\varepsilon^\Omega - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^\Omega + 1)} \quad , \quad (2.4.11)$$



$$\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \frac{1}{3} \quad . \quad (2.4.12)$$

Die Fourierkomponenten  $p^\Omega$  des im Reaktionsfeldtensor auftretenden molekularen Dipols werden in erster Ordnung approximiert. Für statische Felder ( $\Omega = 0$ ) setzt sich der Gesamtdipol des gelösten Moleküls zusammen aus dem permanenten Dipol  $\boldsymbol{\mu}$  und einem über die statische Polarisierbarkeit erster Ordnung  $\boldsymbol{\alpha}(-\Omega; \Omega)$  induzierten Beitrag

$$\mathbf{p}^0 = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\alpha}(0; 0) \cdot \mathbf{E}^{L0} + \dots \quad . \quad (2.4.13)$$

Die Fourierkomponente  $\mathbf{p}^\Omega$  bei den Frequenzen  $\Omega = \omega$  und  $\Omega = 2\omega$  wird induziert über die entsprechende optische Polarisierbarkeit erster Ordnung  $\boldsymbol{\alpha}(-\Omega; \Omega)$  nach

$$\mathbf{p}^\omega = \boldsymbol{\alpha}(-\omega; \omega) \cdot \mathbf{E}^{L\omega} + \dots \quad , \quad (2.4.14)$$

$$\mathbf{p}^{2\omega} = \boldsymbol{\alpha}(-2\omega; 2\omega) \cdot \mathbf{E}^{L2\omega} + \dots \quad . \quad (2.4.15)$$

Für den statischen Fall soll der Ausdruck für das lokale Feld berechnet werden. Einsetzen der Gln. (2.4.3) bis (2.4.5) in Gl. (2.4.13) ergibt:

$$p_r^0 = \mu_r + \alpha_{rr}(0; 0)(E_r^{H0} + E_r^{R0}) \quad (2.4.16)$$

$$= \mu_r + \alpha_{rr}(0; 0)(f_r^{H0} E_r^0 + f_r^{R0} p_r^0) \quad (2.4.17)$$

$$= F_r^{R0} \mu_r + \alpha_{rr}(0; 0) F_r^{R0} f_r^{H0} E_r^0 \quad (2.4.18)$$

Zur einfacheren Schreibweise wurde folgende Kurznotation verwendet:

$$F_r^{R\Omega} = \frac{1}{1 - f_r^{R\Omega} \alpha_{rr}(-\Omega; \Omega)} \quad , \quad \text{mit } \Omega = 0 \quad . \quad (2.4.19)$$

Dabei wurde angenommen, daß das Molekül ausreichende Symmetrie besitzt, um die Molekülachsen so wählen zu können, daß sie mit den Halbachsen des Lösungsmittelhohlraumes und des Polarisierbarkeitsellipsoids zusammenfallen.

Durch Einsetzen von Gl. (2.4.18) in Gl. (2.4.5) erhält man einen Ausdruck für das statische Reaktionsfeld, der sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt:

$$E_r^{R0} = f_r^{R0} F_r^{R0} \mu_r + f_r^{R0} \alpha_{rr}(0; 0) F_r^{R0} f_r^{H0} E_r^0 \quad , \quad (2.4.20)$$

einem Anteil verursacht durch den permanenten Dipol und einem Anteil, der durch ein von außen angelegtes statisches Feld über die Polarisierbarkeit den Dipol und damit das Reaktionsfeld beeinflusst.

Für das gesamte statische lokale Feld erhält man damit:

$$E_r^{L0} = f_r^{H0} E_r^0 + f_r^{R0} F_r^{R0} \mu_r + f_r^{R0} \alpha_{rr}(0;0) F_r^{R0} f_r^{H0} E_r^0 \quad . \quad (2.4.21)$$

Die von dem äußeren angelegten Feld abhängigen Terme lassen sich zusammenfassen und man erhält schließlich:

$$E_r^{L0} = f_r^{R0} F_r^{R0} \mu_r + f_r^{H0} F_r^{R0} E_r^0 = E_r^{R\mu^0} + E_r^{Le^0} \quad , \quad (2.4.22)$$

wobei  $E_r^{R\mu^0}$  den Teil des statischen Reaktionsfeldes bezeichnet, der durch den statischen Dipol  $\mu^0$  des gelösten Moleküls verursacht wird.  $E_r^{Le^0}$  wird durch das von außen angelegte statische Feld  $E^0$  erzeugt.

Auf gleichem Wege erhält man die lokalen Felder für die Frequenzen  $\omega$  und  $2\omega$ :

$$E_r^{L\omega} = f_r^{H\omega} F_r^{R\omega} E_r^\omega \quad , \quad (2.4.23)$$

$$E_r^{L2\omega} = f_r^{R2\omega} p_r^{2\omega} \quad , \quad (2.4.24)$$

wobei für das frequenzverdoppelte lokale Feld in erster Näherung kein Hohlraumfeld zu berücksichtigen ist, da das entsprechende optische Feld erst im Medium erzeugt wird. Das lokale Feld für die harmonischen Frequenzen ist damit allein durch das Reaktionsfeld gegeben.

### Mikroskopische Permittivitäten

Das statische Reaktionsfeld (Gl. (2.4.20)) enthält einen Beitrag, der die Rückwirkung der durch den Dipol des gelösten Moleküls in der Umgebung induzierten Polarisation auf das Molekül beschreibt. Dieses auch ohne äußeres angelegtes Feld vorhandene Reaktionsfeld ist für die als Solvatochromie bezeichnete lösungsmittelabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden verantwortlich. Bei genauerer Untersuchung wurde festgestellt, daß manche Lösungsmittel sich dabei anders verhalten, als man dies aus Kenntnis der statischen Permittivität  $\epsilon^0$  erwartet hätte. Ihnen kann eine mikroskopische statische Permittivität  $\epsilon^m$  zugeordnet werden, die sich erheblich von der makroskopischen Permittivität unterscheidet. Baumann ([44],

S. 115) gibt für Dioxan den Wert  $\varepsilon^m = 6$  an, für Benzol  $\varepsilon^m = 5$ , bei makroskopischen Permittivitäten von  $\varepsilon^0 = 2.209$  und  $2.274$  (alles bei  $25^\circ \text{C}$ ). Dimroth und Reichardt [45] führten zur Quantifizierung dieser Lösungsmittelleffekte eine empirische Skala ein, die auf der Bestimmung der Übergangsenergie der langwelligsten Absorptionsbande eines geeignet gewählten Betain-Farbstoffes beruht ( $E_T(30)$ -Werte, die per Definition in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben werden). Für Dioxan ergibt sich für diesen speziellen Farbstoff eine Übergangsenergie von  $36.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\varepsilon^0 = 2.209$ ), für Benzol  $34.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\varepsilon^0 = 2.274$ ) für Tetrahydrofuran (THF) erhält man  $37.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\varepsilon^0 = 7.390$ ), für Cyclohexan  $30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\varepsilon^0 = 2.015$ ). Diese Angaben verdeutlichen die abweichenden Reaktionsfeldeinflüsse von Dioxan und Benzol. Die angegebenen  $E_T(30)$ -Werte wurden [46] entnommen.

Die Wirkung der mikroskopischen Permittivität  $\varepsilon^m$  muß nur im Reaktionsfeldtensor  $f_r^{R0}$  (Gl. (2.4.7)) im statischen Fall berücksichtigt werden:

$$f_r^{R0} = f_r^R(0;0) = \frac{3\kappa_r(1 - \kappa_r)(\varepsilon^m - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a_x a_y a_z (\varepsilon^m - \kappa_r(\varepsilon^m - 1))} \quad , \quad (2.4.25)$$

und im Onsager-Kugel-Modell (Gl. (2.4.11)):

$$f^{R0} = f_x^{R0} = f_y^{R0} = f_z^{R0} = \frac{2(\varepsilon^m - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^m + 1)} \quad . \quad (2.4.26)$$

Die Komponenten des Reaktionsfeldtensors  $F^{R0}$  (Gl. (2.4.19)) lauten dann:

$$F^{R0} = F_x^{R0} = F_y^{R0} = F_z^{R0} = \frac{1}{1 - \frac{2(\varepsilon^m - 1)}{(2\varepsilon^m + 1)} \frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3}} \quad . \quad (2.4.27)$$

Für die Berechnung der G-Faktoren (vgl. Abschn. (2.5.1)) ist es von entscheidender Bedeutung, ob die mikroskopische Permittivität eine Größe darstellt, der eine Modellvariable zugeordnet werden kann. Die mikroskopische Permittivität beschreibt lokale Wechselwirkungen, die auf die unmittelbare Lösungsumgebung beschränkt sind und damit eigentlich nicht von der Zusammensetzung der Phase abhängig sind; der mikroskopischen Permittivität könnte deshalb keine Modellvariable zugeordnet werden. Um Unstetigkeiten in der Berechnung der G-Faktoren zu vermeiden, wird angenommen, daß sich die mikroskopische Permittivität wie folgt darstellen läßt:

$$\varepsilon^m = \varepsilon^0 + \Delta\varepsilon \quad . \quad (2.4.28)$$

$\varepsilon^m$  enthält damit die Permittivität  $\varepsilon^0$ , der eine Modellvariable zugeordnet werden kann. Der Korrekturterm  $\Delta\varepsilon$  soll sich nicht mit der Zusammensetzung der Phase ändern. Für unpolare

Lösungsmittel bei denen mikroskopische und makroskopische Permittivitäten gleich sind, ist  $\Delta\varepsilon$  gleich Null.

Die mikroskopische Permittivität im Grenzfall des reinen Lösungsmittels ist gegeben durch:

$$\varepsilon^{m*} = \varepsilon^{0*} + \Delta\varepsilon \quad . \quad (2.4.29)$$

### 2.4.2 Onsager-Lorentz-Modell

Für die Berechnung der Feldfaktoren  $f_r^{H\Omega^*}$  und  $f_r^{R\Omega^*}$  im Onsager-Modell müssen gesicherte Daten über die Größe des Hohlraumes und über die Polarisierbarkeiten vorliegen. Für kleine, relativ rigide Moleküle können die Halbachsen über Bindungslängen und Wechselwirkungsradien berechnet werden. Die Diagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors können aus Refraktionsmessungen mit zusätzlichen Annahmen über die Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors ermittelt werden.

Für größere Moleküle lassen sich sehr oft keine sicheren Aussagen über die genaue Molekülkonformation machen, so daß hier eine Abschätzung der Halbachsen nicht genau genug möglich ist. Die Annahme eines kugelförmigen Hohlraumes mit isotropen Polarisierbarkeitskomponenten ist für die hier behandelten flachen, aromatischen Systeme ungeeignet.

Deshalb ist man gezwungen, vereinfachende Annahmen einzuführen, die dann letztendlich auf das sehr einfache, aber unzureichende Lorentzmodell führen. Als Zwischenstufe leistet das Onsager-Lorentz-Modell für die hier betrachteten Moleküle sehr gute Dienste.

Im folgenden werden ausgehend von dem Hohlraumfaktor  $f^{H\Omega}$  und den Reaktionsfeldfaktoren  $f^{R\Omega}$  und  $F^{R\Omega}$  im Onsager-Kugel-Modell Näherungen für die Polarisierbarkeit und den Kugelradius in den Reaktionsfeldfaktoren eingeführt.

Der Reaktionsfeldfaktor  $F^{R\Omega}$  für die Betrachtung der lokalen Felder am Ort des gelösten Moleküls ist gegeben durch Gl. (2.4.19) und lautet ausgeschrieben:

$$F^{R\Omega} = \frac{1}{1 - \frac{2(\varepsilon^\Omega - 1)}{(2\varepsilon^\Omega + 1)} \frac{\alpha_2(-\Omega; \Omega)}{4\pi\varepsilon_0 a_2^3}} \quad . \quad (2.4.30)$$

Das darin enthaltene Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha_2(-\Omega; \Omega)/4\pi\varepsilon_0 a_2^3$  des gelösten Moleküls kann näherungsweise durch das des Lösungsmittels ersetzt werden, was sicher für manche Moleküle eine grobe Näherung darstellt, aber oftmals einen kleineren Fehler verursacht als die Verwendung unsicherer Halbachsen und Polarisierbarkeiten im Onsager-Ellipsoid-Modell. Das Polarisierbarkeitsvolumen der Lösungsmittelmoleküle kann über die Clausius-Mosotti-Beziehung aus den Permittivitäten des Lösungsmittels berechnet werden. Dabei muß zwischen verschiedenen Fällen unterschieden werden:

- Polare Lösungsmittel sind solche Lösungsmittel, deren Moleküle permanente Dipolmomente besitzen. Sie unterscheiden sich im statischen Fall durch die hier auftretende Orientierungspolarisation von unpolaren Lösungsmitteln.
- Unpolare Lösungsmittel sind solche, deren Moleküle kein permanentes Dipolmoment besitzen. Für unpolare Lösungsmittel muß im statischen Fall eine eventuell abweichende mikroskopische Permittivität berücksichtigt werden.

### Statische Felder für unpolare Lösungsmittel

Für unpolare Lösungsmittel werden im Reaktionsfeldfaktor  $f^{R0}$  mikroskopische Permittivitäten  $\varepsilon^{m*}$  verwendet (vgl. Abschn. 2.4.1):

Das Polarisierbarkeitsvolumen des gelösten Moleküls wird durch das der Lösungsmittelmoleküle ersetzt. Die Clausius-Mosotti-Beziehung gibt einen Zusammenhang zwischen der statischen Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle und der makroskopischen statischen Permittivität eines unpolaren Lösungsmittels:

$$\frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{0*} - 1}{\varepsilon^{0*} + 2} \quad . \quad (2.4.31)$$

Der Reaktionsfeldfaktor  $F^{R0}$  (Gl.(2.4.27)) lautet dann:

$$F^{R0} = \frac{(2\varepsilon^m + 1)(\varepsilon^{0*} + 2)}{3(2\varepsilon^m + \varepsilon^{0*})} \quad . \quad (2.4.32)$$

Für das häufig auftretende Produkt der Feldfaktoren erhält man mit dem Hohlraumfaktor  $f^{H0}$  aus Gl. (2.4.10):

$$f^{H0} F^{R0} = \frac{\varepsilon^0(2\varepsilon^m + 1)(\varepsilon^{0*} + 2)}{(2\varepsilon^m + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^0 + 1)} \quad . \quad (2.4.33)$$

Der im Abschn. 2.3 vorgestellte PMG-MMG-Formalismus berücksichtigt die Abhängigkeit der Feldfaktoren von der Zusammensetzung der Phase. Die modell-molare Größe  $\zeta_2^{(n)*}$  berechnet sich nach Gl. (2.3.18) aus der partiellen molaren Größe  $Z_2^{(n)*}$  im Grenzfall für verschwindenden Massenbruch  $w_2$  der gelösten Substanz. In der modell-molaren Größe stehen dann in den Feldfaktoren nur die Permittivitäten des reinen Lösungsmittels. Dann gilt:

$$f^{H0*} F^{R0*} = \frac{\varepsilon^{0*}(2\varepsilon^{m*} + 1)(\varepsilon^{0*} + 2)}{(2\varepsilon^{m*} + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^{0*} + 1)} \quad . \quad (2.4.34)$$

Für unpolare Lösungsmittel, die keine mikroskopische Permittivität aufweisen geht  $\varepsilon^{m*}$  in die normale statische Permittivität  $\varepsilon^{0*}$  über. Man erhält für das Produkt der Feldfaktoren im Grenzfall des reinen Lösungsmittels dann den üblichen Lorentzfaktor:

$$f^{H0*} F^{R0*} = \frac{\varepsilon^{0*} + 2}{3} = L^{0*} \quad . \quad (2.4.35)$$

### Statische Felder für polare Lösungsmittel

Für polare Substanzen gilt die Clausius-Mosotti-Gleichung nur für optische Frequenzen, bei denen die von den molekularen Dipolen verursachte Orientierungspolarisation dem Feld nicht mehr folgen kann. Die auf die statische Polarisierbarkeit  $\alpha(0;0)$  zurückzuführenden Beiträge zur statischen Permittivität  $\varepsilon^{0*}$  des Lösungsmittels können durch die auf statische Frequenzen (unendliche Wellenlängen) extrapolierten optischen Permittivitäten  $\varepsilon^{\infty*} = (n^{\infty*})^2$  abgeschätzt werden (vgl. Ref. [42], S. 173):

$$\frac{\alpha(0;0)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{\infty*} - 1}{\varepsilon^{\infty*} + 2} \quad . \quad (2.4.36)$$

Für den Reaktionsfeldfaktor  $F^{R0}$  erhält man damit:

$$F^{R0} = \frac{(2\varepsilon^0 + 1)(\varepsilon^{\infty*} + 2)}{3(2\varepsilon^0 + \varepsilon^{\infty*})} \quad . \quad (2.4.37)$$

Das Produkt der Feldfaktoren,

$$f^{H0} F^{R0} = \frac{\varepsilon^0(\varepsilon^{\infty*} + 2)}{2\varepsilon^0 + \varepsilon^{\infty*}} \quad . \quad (2.4.38)$$

Im Grenzfall für  $w_2 \rightarrow 0$  ist die statische Permittivität der Lösung  $\varepsilon^0$  durch die des Lösungsmittels  $\varepsilon^{0*}$  zu ersetzen.

Das Produkt der Feldfaktoren kann hier nicht durch einen einfachen Lorentzfaktor  $L^{0*}$  (Gl. (2.4.35)) ausgedrückt werden.

### Optische Felder

Die Lorenz-Lorentz-Beziehung ([42], S.173) liefert hier für polare und unpolare Lösungsmittel einen Zusammenhang zwischen der makroskopischen Permittivität des Lösungsmittels  $\varepsilon^{\Omega*} = (n^{\Omega*})^2$  (Maxwell-Beziehung) und der molekularen Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle  $\alpha(-\Omega; \Omega)$ :

$$\frac{\alpha(-\Omega; \Omega)}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{\varepsilon^{\Omega*} - 1}{\varepsilon^{\Omega*} + 2} \quad , \quad \Omega = \omega, 2\omega \quad . \quad (2.4.39)$$

Für den Reaktionsfeldfaktor  $F^{R\Omega}$  im Onsager-Kugel-Modell (Gl. (2.4.30)) erhält man hiermit:

$$F^{R\Omega} = \frac{(2\varepsilon^\Omega + 1)(\varepsilon^{\Omega*} + 2)}{3(2\varepsilon^\Omega + \varepsilon^{\Omega*})} \quad , \quad \Omega = \omega, 2\omega \quad . \quad (2.4.40)$$

Mit dem Hohlraumfaktor  $f^{H\Omega}$  (Gl. (2.4.10)) erhält man für das Produkt der Feldfaktoren:

$$f^{H\Omega} F^{R\Omega} = \frac{\varepsilon^\Omega(2\varepsilon^\Omega + 1)(\varepsilon^{\Omega*} + 2)}{3(2\varepsilon^\Omega + \varepsilon^{\Omega*})(2\varepsilon^\Omega + 1)} \quad , \quad \Omega = \omega, 2\omega \quad . \quad (2.4.41)$$

Im Grenzfall für verschwindenden Massenbruch der gelösten Substanz ist:

$$F^{R\Omega*} = \frac{(2\varepsilon^{\Omega*} + 1)(\varepsilon^{\Omega*} + 2)}{9\varepsilon^{\Omega*}} \quad , \quad \Omega = \omega, 2\omega \quad , \quad (2.4.42)$$

und für das Produkt der Feldfaktoren erhält man

$$f^{H\Omega*} F^{R\Omega*} = \frac{\varepsilon^{\Omega*} + 2}{3} = L^{\Omega*} \quad , \quad \Omega = \omega, 2\omega \quad , \quad (2.4.43)$$

das hier wieder dem üblichen Lorentzfaktor entspricht.

### 2.4.3 Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle

Lineare und nichtlineare Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle unterscheiden sich von denen isolierter Moleküle in der Gasphase durch Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen. Die Beschreibung solcher Wechselwirkungen im Rahmen des Onsager-Modells und seiner Vereinfachungen war Gegenstand der letzten Abschnitte. Dabei trat im lokalen statischen Feld  $\mathbf{E}^{L0}$  der Reaktionsfeldanteil  $\mathbf{E}^{R\mu 0}$  auf, der auch ohne ein von außen angelegtes Feld wirksam ist (Gl. (2.4.22)). Dieser Reaktionsfeldanteil führt in der Regel zu einer Vergrößerung molekularer Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung durch induzierte Anteile, die von den entsprechenden Polarisierbarkeiten  $(n+1)$ -ter Ordnung vermittelt werden. Das Reaktionsfeld  $\mathbf{E}^{R\mu 0}$  ist an den Grundzustandsdipol des Moleküls gekoppelt und hat deshalb wohldefinierte Komponenten im molekülfesten Koordinatensystem. Mit (2.1.32)–(2.1.35) erhält man für diese Polarisierbarkeiten der gelösten Moleküle [47]:

$$\mu_r^{g,sol} = \mu_r^g(\mathbf{E}^{R\mu 0}) = \mu_r^g + \alpha_{rr}(0;0)E_r^{R\mu 0} + \dots = F_r^{R0}\mu_r^g + \dots \quad , \quad (2.4.44)$$

$$\alpha_{rr}^{sol}(-\omega; \omega) = \alpha_{rr}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^{R\mu 0}) = \alpha_{rr}(-\omega; \omega) + \beta_{rrz}(-\omega; \omega, 0)E_z^{R\mu 0} + \dots \quad , \quad (2.4.45)$$

$$\begin{aligned}
\beta_{rst}^{sol}(-2\omega; \omega, \omega) &= \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^{R\mu 0}) \\
&= \beta_{rst}(-2\omega; \omega, \omega) + \gamma_{rstz}(-2\omega; \omega, \omega) E_z^{R\mu 0} + \dots \quad , \quad (2.4.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{rstu}^{sol}(-2\omega; \omega, \omega, 0) &= \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0; \mathbf{E}^{R\mu 0}) \\
&= \gamma_{rstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) + \delta_{rstuz}(-2\omega; \omega, \omega, 0, 0) E_z^{R\mu 0} + \dots \quad . \quad (2.4.47)
\end{aligned}$$

Der hochgestellte Index „sol“ steht für „solute“ (Gelöstes). Aus Experimenten an Lösungen werden grundsätzlich die Polarisierbarkeiten des gelösten Moleküls erhalten, da das statische Reaktionsfeld  $\mathbf{E}^{R\mu 0}$  in Lösungen immer vorhanden ist.

Mikkelsen et al. [48] weisen darauf hin, daß die durch das Reaktionsfeld induzierten Anteile sehr groß werden können und oftmals die des isolierten Moleküls übertreffen. Einen Ausdruck zur Abschätzung der Größe des Reaktionsfeldes erhält man aus seiner Definition  $E_r^{R\mu 0} = f_r^{R0} F_r^{R0} \mu_r$  mit dem Reaktionsfeldfaktor  $f_r^{R0}$  im Onsager-Kugel-Modell aus Gl. (2.4.11) und dem Reaktionsfeldfaktor  $F_r^{R0}$  für reine dipolare Lösungsmittel (2.4.37) zu [2]:

$$E_r^{R\mu 0} = \frac{(\varepsilon^{0*} - 1)(\varepsilon^{\infty*} + 2)}{6\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon^{0*} + \varepsilon^{\infty*})} \mu_r \quad . \quad (2.4.48)$$

Schon für kleine statische Permittivitäten ( $\varepsilon^{0*} = 2.379$ ) und übliche Brechzahlen ( $\varepsilon^{\infty*} = 2.232$ ), einen Dipol von  $19.4 \cdot 10^{-30}$  Cm und einen Kugelradius von  $5.5 \cdot 10^{-10}$  m, erhält man eine Feldstärke von  $6 \cdot 10^8$  V/m (Daten für pNA in Toluol aus [49]; wobei für Toluol als unpolares Lösungsmittel für das die mikroskopische und die makroskopische Permittivität übereinstimmen, für  $\varepsilon^{\infty*}$  die statische Permittivität  $\varepsilon^{0*}$  einzusetzen ist).

Beim Vergleich experimenteller Resultate mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen darf dieser Aspekt nicht außer acht gelassen werden. In den letzten Jahren mehren sich deshalb Bestrebungen, Reaktionsfeldeinflüsse bei der quantenchemischen Berechnung molekularer Polarisierbarkeiten zu berücksichtigen [50, 51, 52, 53, 54, 55].

Um die Größen nicht mit Indizes zu überfrachten, wird der Index „sol“ in den folgenden Abschnitten nicht verwendet. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, daß alle aus Lösungen gewonnen Polarisierbarkeiten solche reaktionsfeldinduzierten Anteile enthalten.



## 2.5 Experimentelle Bestimmung molekularer Polarisierbarkeiten

Die bisherigen allgemeinen Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen makroskopischen Suszeptibilitäten und mikroskopischen Polarisierbarkeiten sollen für die in dieser Arbeit verwendeten Experimente konkretisiert werden. Am Beispiel der Permittivitäts- und Refraktionsmessungen werden die Zusammenhänge etwas ausführlicher dargestellt.

### 2.5.1 Permittivitäts- und Refraktionsmessungen

Betrachtet wird hier die Wechselwirkung einer statischen  $E_\alpha^0$  oder einer optischen Feldkomponente  $E_\alpha^\omega$  mit einer Lösung der zu untersuchenden Substanz. Die Meßfrequenz  $\omega$  soll fern von Resonanzen des Mediums liegen, so daß die entsprechende Suszeptibilität  $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$  als reell angenommen werden kann. Die relevanten Fourieramplituden  $\mathbf{P}^{(1)0}$  und  $\mathbf{P}^{(1)\omega}$  sind nach Gl. (2.1.19):

$$P_\mu^{(1)\Omega} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\Omega; \Omega) E_\alpha^\Omega \quad , \quad \Omega = 0, \omega \quad . \quad (2.5.1)$$

Die Suszeptibilitäten erster Ordnung für Permittivitäts- ( $\Omega = 0$ ) und Refraktionsmessungen ( $\Omega = \omega$ ) sind gegeben durch:

$$\chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \varepsilon^\Omega - 1 \quad , \quad \Omega = 0, \omega \quad , \quad (2.5.2)$$

mit den relativen Permittivitäten  $\varepsilon^0$  und  $\varepsilon^\omega = (n^\omega)^2$ , die direkt aus den Messungen erhalten werden. Für isotrope Medien besitzt der Tensor  $\chi^{(1)}$  nur eine unabhängige Komponente (vgl. Abschn. 2.1.1).

Die gemeinsame Auswertung führt auf die Spur der Polarisierbarkeit erster Ordnung und den Grundzustandsdipol der gelösten Moleküle.  $\chi^{(1)}(-\Omega; \Omega)$  ist reell, solange die Meßfrequenz  $\Omega$  nicht im Resonanzbereich des Mediums liegt. Die Massenbruchabhängigkeit der Suszeptibilitäten führt auf die partiellen molaren Polarisierbarkeiten erster Ordnung

$$Z^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^\Omega - 1)V = Z_1^{(1)}(-\Omega; \Omega) n_1 + Z_2^{(1)}(-\Omega; \Omega) n_2 \quad . \quad (2.5.3)$$

Nach Gl. (2.3.9) erhält man den Grenzwert der partiell molaren Größe des gelösten Moleküls für verschwindenden Massenbruch  $Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  aus der Auftragung von  $(\varepsilon^\Omega - 1)/\rho$  gegen  $w_2$ :

$$\frac{\varepsilon^\Omega - 1}{\rho} = \frac{\varepsilon^{\Omega*} - 1}{\rho^*} + \left( \frac{Z_2^{(1)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\varepsilon^{\Omega*} - 1}{\rho^*} \right) w_2 + \dots \quad . \quad (2.5.4)$$

Den Zusammenhang der modell-molaren Größe  $\zeta_2^{(1)}(-\Omega; \Omega)$  mit den molekularen Polarisierbarkeiten erhält man mit Gl. (2.3.13):

$$\zeta_{J\mu\alpha}^{(1)}(-\Omega; \Omega) = N_A \frac{\partial}{\partial E_\alpha^\Omega} \langle p_{J\mu}^{(1)\Omega} \rangle \quad . \quad (2.5.5)$$

Dazu ist der Orientierungsmittelwert des molekularen Dipols im raumfesten Koordinatensystem (griechische Indizes) zu berechnen. Die Fourierkomponenten  $\mathbf{p}_J^\Omega$  der molekularen Dipole der Komponente  $J$  erhält man im Onsager Modell nach den Gln. (2.4.13) und (2.4.14) mit den Ausdrücken für die lokalen Felder  $E^{L0}$  (Gl. (2.4.22)) und  $E^{L\omega}$  (Gl. (2.4.23)) im molekülfesten Koordinatensystem (lateinische Indizes) zu:

$$p_{Jr}^\Omega = F_r^{R0} \mu_{Jr} \delta^{\Omega 0} + f_r^{H\Omega} F_r^{R\Omega} \alpha_{Jrr}(-\Omega; \Omega) E_r^\Omega = \bar{\mu}_{Jr} \delta^{\Omega 0} + \bar{\alpha}_{Jrr}(-\Omega; \Omega) E_r^\Omega \quad , \quad (2.5.6)$$

mit

$$\bar{\mu}_{Jr} = F_r^{R0} \mu_{Jr} \quad , \quad (2.5.7)$$

$$\bar{\alpha}_{Jrr}(-\Omega; \Omega) = f_r^{H\Omega} F_r^{R\Omega} \alpha_{Jrr}(-\Omega; \Omega) \quad . \quad (2.5.8)$$

Das Symbol  $\delta^{\Omega 0}$  soll hier folgende Bedeutung haben:  $\delta^{\Omega 0} = 1$  für  $\Omega = 0$  und  $\delta^{\Omega 0} = 0$  für  $\Omega \gg 0$ .  $\bar{\mu}_J$  und  $\bar{\alpha}_J$  sind der effektive Dipol und die effektive Polarisierbarkeit erster Ordnung der Komponente  $J$  in Lösung.  $\mu_{Jr}$  ist der Grundzustandsdipol des freien Moleküls der Komponente  $J$ ,  $\alpha_{Jrr}(-\Omega; \Omega)$  ist die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls im Sinne des Abschnitts 2.4.3.

Für die Berechnung der Orientierungsmittelwerte  $\langle \mathbf{p}_J^{(1)\Omega} \rangle$  ist die Wechselwirkungsenergie  $\Delta W_J(\mathbf{E}^0)$  des Moleküls der Komponente  $J$  mit dem äußeren Feld  $\mathbf{E}^0$  zu betrachten:

$$\Delta W_J(\mathbf{E}^0) = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{E}^{L0} = -\bar{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \mathbf{E}^0 \quad . \quad (2.5.9)$$

Im Gegensatz zur Gl. (2.5.6) erhält man hier mit Gl. (2.4.22) für den effektiven Dipol in Lösung die Größe

$$\bar{\bar{\mu}}_{Jr} = f_r^{H0} F_r^{R0} \mu_{Jr} \quad . \quad (2.5.10)$$

Dieser Unterschied wird durch zweifache Überstreichung der effektiven Größe in Lösung gekennzeichnet.

Der Orientierungsmittelwert der molekularen Dipole  $\mathbf{p}_J^{(1)\Omega}$  ist zu berechnen nach:

$$\langle \mathbf{p}_J^{(1)\Omega} \rangle = \langle \mathbf{p}_J^{(1)\Omega} w_J(\tau) \rangle_\tau \quad . \quad (2.5.11)$$

Die Komponenten  $p_{J\mu}^{(1)\Omega}$  sind dabei im raumfesten Koordinatensystem analog Gl. (2.5.6) gegeben. Mit der Orientierungsverteilungsfunktion

$$w_J(\tau) = \frac{\exp(-\frac{1}{kT}\Delta W_J(\mathbf{E}^0))}{\langle \exp(-\frac{1}{kT}\Delta W_J(\mathbf{E}^0)) \rangle_\tau} \quad , \quad (2.5.12)$$

erhält man nach einer orthogonalen Transformation der Tensoren (im Falle des Onsager-Ellipsoid-Modells)  $\bar{\boldsymbol{\mu}}_J$ ,  $\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_J$  und  $\bar{\boldsymbol{\alpha}}_J$  vom raumfesten in das molekülfeste Koordinatensystem:

$$\langle p_{J\mu}^{(1)0} \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{kT} \bar{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_J + \text{sp} [\bar{\boldsymbol{\alpha}}_J(0; 0)] \right) \delta_{\mu\alpha} E_\alpha^0 \quad , \quad (2.5.13)$$

$$\langle p_{J\mu}^{(1)\omega} \rangle = \frac{1}{3} \text{sp} [\bar{\boldsymbol{\alpha}}_J(\omega; \omega)] \delta_{\mu\alpha} E_\alpha^\omega \quad . \quad (2.5.14)$$

Einsetzen in Gl. (2.5.5) liefert den Zusammenhang zwischen den modell-molaren Größen für die Permittivität ( $\Omega = 0$ ) und die Refraktion ( $\Omega = \omega$ ) und den molekularen Polarisierbarkeiten:

$$\zeta_J^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \zeta_{Jzz}^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \frac{1}{3} N_A \left( \frac{1}{kT} \bar{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_J \delta^{\Omega 0} + \text{sp} [\bar{\boldsymbol{\alpha}}_J(-\Omega; \Omega)] \right) \quad . \quad (2.5.15)$$

Die Grenzwerte  $\zeta_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  der modell-molaren Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls können aus der partiellen molaren Polarisierbarkeit  $Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  nach Gl. (2.3.18) berechnet werden. Aus der gemeinsamen Auswertung von Dichte- und Refraktionsmessungen erhält man mit den Gln. (2.5.7), (2.5.8) und (2.5.10) die Spur des Polarisierbarkeitstensors erster Ordnung und den Grundzustandsdipol. Eine Bestimmung der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors ist aus diesen Messungen nicht möglich. Im Onsager-Ellipsoidmodell und Onsager-Kugelmodell stehen in den Feldfaktoren die gesuchten Polarisierbarkeiten des Moleküls. Die Auswertung muß dann iterativ erfolgen.

Die modell-molaren Polarisierbarkeiten  $\zeta_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  enthalten neben den zu bestimmenden molekularen Polarisierbarkeiten die in den Feldfaktoren enthaltenen Permittivitäten  $\varepsilon^\Omega$ . Als makroskopische Modellvariablen  $\xi_k$  (vgl. Gl. (2.3.19)) werden die Größen

$$\xi_k = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^\Omega - 1) \quad , \quad (2.5.16)$$

gewählt. Die zugehörige makroskopische Polarisierbarkeit ist als extensive Größe gegeben durch:

$$X_k = \xi_k V = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(-\Omega; \Omega) V = Z^{(1)}(-\Omega; \Omega) \quad . \quad (2.5.17)$$

Die zu den Modellvariablen gehörenden partiellen molaren Größen  $X_{k2}$  sind dann direkt gegeben durch die partiellen molaren Polarisierbarkeiten des gelösten Moleküls für Permittivitäts- bzw. Refraktionsmessungen:

$$X_{k2} = Z_2^{(1)}(-\Omega; \Omega) \quad . \quad (2.5.18)$$

Nach den Gln. (2.3.18) und (2.3.19) erhält damit:

$$\zeta_2^{(1)*} = Z_2^{(1)*} - \left( Z_2^{(1)*} - \varepsilon_0 \chi^{(1)*} V_2^* \right) \chi^{(1)*} G_{\varepsilon^\Omega}^{(1)*} \quad , \quad (2.5.19)$$

$$G_{\varepsilon^\Omega}^{(1)*}(-\Omega; \Omega) = \frac{1}{\zeta_1^{(1)*}(-\Omega; \Omega)} \left( \frac{\partial \zeta_1^{(1)}(-\Omega; \Omega)}{\partial \varepsilon^\Omega} \right)^* \quad . \quad (2.5.20)$$

Die Berechnung der Korrekturfaktoren in Gl. (2.5.20) erfolgt aus den Ableitungen der modellmolaren Suszeptibilitäten des Lösungsmittels nach den Permittivitäten  $\varepsilon^\Omega$  mit anschließendem Grenzübergang für verschwindenden Massenbruch der gelösten Substanz. Es muß hierbei zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln unterschieden werden.

### G-Faktoren für Refraktionsmessungen

Im Onsager-Modell ist die modell-molare Polarisierbarkeit  $\zeta_1^{(1)}(-\omega; \omega)$  von polaren und unpolaren Lösungsmitteln nach Gln. (2.5.15) und (2.5.8)

$$\zeta_1^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{1}{3} N_A f^{H\omega} F^{R\omega} \text{sp} [\alpha_1(-\omega; \omega)] \quad . \quad (2.5.21)$$

Man berechnet für den Korrekturfaktor nach Gl. (2.5.20) mit dem Hohlraumfaktor  $f^{H\omega}$  aus Gl. (2.4.10) und dem Reaktionsfeldfaktor  $F^{R\omega}$  aus Gl.(2.4.19) (wobei im Reaktionsfeldfaktor  $F^{R\omega}$  hier die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels steht):

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon^\omega}^{(1)*} &= \frac{1}{f^{H\omega*}} \left( \frac{\partial f^{H\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* + \frac{1}{F^{R\omega*}} \left( \frac{\partial F^{R\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* \\ &= \frac{1}{\varepsilon^{\omega*} (2\varepsilon^{\omega*} + 1)} + \frac{3f^{R\omega*} \alpha_1(-\omega; \omega) F^{R\omega*}}{(\varepsilon^{\omega*} - 1)(2\varepsilon^{\omega*} + 1)} \quad . \end{aligned} \quad (2.5.22)$$

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wird über die Lorenz-Lorentz Beziehung Gl. (2.4.39) ersetzt und man erhält für die G-Faktoren im Onsager-Modell:

$$G_{\varepsilon^\omega}^{(1)*} = \frac{1}{\varepsilon^{\omega*}(2\varepsilon^{\omega*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{\omega*} - 1)}{3\varepsilon^{\omega*}(2\varepsilon^{\omega*} + 1)} = \frac{1}{3\varepsilon^{\omega*}} = \frac{1}{3(n^{\omega*})^2} \quad . \quad (2.5.23)$$

Ersetzt man bereits vor der Ableitung der Feldfaktoren nach  $\varepsilon^\omega$  das Polarisierbarkeitsvolumen des Lösungsmittels über die Lorenz-Lorentz-Beziehung, so erhält man für den Reaktionsfeldfaktor  $F^{R\omega}$  einen zu Gl. (2.4.40) analogen Ausdruck:

$$F^{R\omega} = \frac{(2\varepsilon^\omega + 1)(\varepsilon^{\omega*} + 2)}{3(2\varepsilon^\omega + \varepsilon^{\omega*})} \quad . \quad (2.5.24)$$

Die Permittivitäten des Lösungsmittels  $\varepsilon^{\omega*}$  sind nicht von der Zusammensetzung der Phase abhängig; ihnen sind keine Modellvariablen zugeordnet. Beachtet man diesen Unterschied zwischen gesternten und ungesterten Größen, so führt die Ableitung des durch Gl. (2.5.24) gegebenen Reaktionsfeldfaktors nach den Permittivitäten der Lösung  $\varepsilon^\omega$  auf den gleichen G-Faktor. Um das Produkt der Feldfaktoren der Lösung  $f^{H\omega} F^{R\omega}$  durch einen Lorentzfaktor  $L^\omega = (\varepsilon^\omega + 2)/3$  ausdrücken zu können, ist jedoch genau die Vernachlässigung dieses Unterschieds nötig. Eine Berechnung der G-Faktoren im Lorentz-Modell führt deshalb auf einen falschen G-Faktor.

Die Berechnung der G-Faktoren erfolgt zweckmäßigerweise immer mit den Feldfaktoren im Onsager-Kugel-Modell ohne vor der Differentiation das Polarisierbarkeitsvolumen des Lösungsmittels zu ersetzen. Erst nach Ausführung der Ableitung wird das Polarisierbarkeitsvolumen der Lösungsmittelmoleküle durch die Permittivitäten des Lösungsmittels ersetzt. Im Grenzübergang für verschwindenden Massenbruch des gelösten Moleküls stehen im G-Faktor nur noch die Permittivitäten des Lösungsmittels  $\varepsilon^{\omega*}$ . Bei der Ableitung der G-Faktoren gibt es damit keinen Unterschied zwischen Onsager-Kugel-Modell, Onsager-Lorentz-Modell und Lorentz-Modell.

### G-Faktoren für Permittivitätsmessungen in unpolaren Lösungsmitteln

Im Onsager-Modell ist die modell-molare Polarisierbarkeit  $\zeta_1^{(1)}(0; 0)$  von unpolaren Lösungsmitteln nach Gln. (2.5.15) und (2.5.8) gegeben durch:

$$\zeta_1^{(1)}(0; 0) = \frac{1}{3} N_A f^{H0} F^{R0} \text{sp} [\alpha_1(0; 0)] \quad . \quad (2.5.25)$$

Der Reaktionsfeldfaktor ist für unpolare Lösungsmittel mit eventuell vorhandener mikroskopischer Permittivität gegeben durch Gl. (2.4.27). Mit der Darstellung der mikroskopischen

Permittivität nach Gl. (2.4.28) erhält man für den Reaktionsfeldfaktor:

$$F^{R0} = \frac{1}{1 - \frac{2((\varepsilon^0 + \Delta\varepsilon) - 1) \alpha_1(0;0)}{(2(\varepsilon^0 + \Delta\varepsilon) + 1) 4\pi\varepsilon_0 a_1^3}} \quad (2.5.26)$$

Er enthält die makroskopische Permittivität, der eine Modellvariable zugeordnet ist. Man berechnet mit dem Hohlraumfaktor  $f^{H0}$  aus Gl. (2.4.10) und dem Reaktionsfeldfaktor  $F^{R0}$  aus Gl.(2.5.26) nach Gl. (2.5.20) für den G-Faktor:

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon^0}^{(1)*} &= \frac{1}{f^{H0*}} \left( \frac{\partial f^{H0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* + \frac{1}{F^{R0*}} \left( \frac{\partial F^{R0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* \\ &= \frac{1}{\varepsilon^{0*}(2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{3f^{R0*} \alpha_1(0;0) F^{R0*}}{(\varepsilon^{m*} - 1)(2\varepsilon^{m*} + 1)} \quad , \end{aligned} \quad (2.5.27)$$

mit  $\varepsilon^{m*} = \varepsilon^{0*} + \Delta\varepsilon$ . Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels darf nach der Differentiation im Grenzübergang für verschwindenden Massenbruch des Gelösten über die Clausius-Mosotti-Beziehung (Gl.(2.4.31)) ersetzt werden. Man erhält dann für den statischen G-Faktor unpolarer Lösungsmittel:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0*}(2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{0*} - 1)}{(2\varepsilon^{m*} + \varepsilon^{0*})(2\varepsilon^{m*} + 1)} \quad . \quad (2.5.28)$$

Für unpolare Lösungsmittel, bei denen sich mikroskopische und makroskopische Permittivität nicht unterscheiden, ist  $\varepsilon^{m*} = \varepsilon^{0*}$  und man erhält:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{1}{3\varepsilon^{0*}} \quad . \quad (2.5.29)$$

### G-Faktoren für Permittivitätsmessungen in polaren Lösungsmitteln

Im Onsager-Modell ist die modell-molare Polarisierbarkeit  $\zeta_1^{(1)}(0;0)$  von polaren Lösungsmitteln nach Gln. (2.5.15), (2.5.7), (2.5.8) und (2.5.10) gegeben durch

$$\zeta_1^{(1)}(0;0) = \frac{1}{3} N_A f^{H0} F^{R0} \left( \frac{1}{kT} F^{R0} \mu_1^2 + \text{sp} [\alpha_1(0;0)] \right) \quad . \quad (2.5.30)$$

Man berechnet für den Korrekturfaktor nach Gl. (2.5.20) den Ausdruck [30]:

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon^0}^{(1)*} &= \frac{1}{\varepsilon^{0*}(2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{3f^{R0*} \alpha_1(0;0) F^{R0*}}{(\varepsilon^{0*} - 1)(2\varepsilon^{0*} + 1)} + \\ &\quad \frac{f^{H0*} f^{R0*} \alpha_1(0;0) (F^{R0*})^3}{(\varepsilon^{0*} - 1)^2 (2\varepsilon^{0*} + 1)} \frac{N_A \mu_1^2}{\varepsilon_0 V_1^* kT} \quad . \end{aligned} \quad (2.5.31)$$

Mit Gl. (2.4.36) und der Onsager-Gleichung für reine Dipolflüssigkeiten (Refs. [30], [42], S. 178):

$$\frac{N_A \mu_1^2}{\varepsilon_0 V_1^* kT} = 9 \frac{(\varepsilon^{0*} - \varepsilon^{\infty*})(2\varepsilon^{0*} + \varepsilon^{\infty*})}{\varepsilon^{0*}(\varepsilon^{\infty*} + 2)^2} \quad , \quad (2.5.32)$$

erhält man den G-Faktor für Permittivitätsmessungen in polaren Lösungsmitteln:

$$G_{\varepsilon^0}^{(1)*} = \frac{\varepsilon^{\infty*}}{\varepsilon^{0*}(\varepsilon^{\infty*} + 2\varepsilon^{0*})} + \frac{2(\varepsilon^{\infty*} - 1)(\varepsilon^{0*} - \varepsilon^{\infty*})}{(\varepsilon^{\infty*} + 2\varepsilon^{0*})^2(\varepsilon^{0*} - 1)} \quad . \quad (2.5.33)$$

## 2.5.2 Optische Absorptionsmessungen

Die Messung der Absorption geschieht an sehr verdünnten Lösungen (Konzentration  $c_2$  im Bereich  $10^{-6}$  mol m<sup>-3</sup>) im Resonanzbereich des gelösten Moleküls. Der zugehörige Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$  ist deshalb eine komplexe Größe; der Tensor hat nur eine unabhängige Komponente (vgl. Abschn. 2.1.1).

Die Fourieramplitude für optische Absorptionsmessungen ist nach Gl. (2.1.19)

$$P_{\mu}^{(1)\omega} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_{\alpha}^{\omega} \quad . \quad (2.5.34)$$

Bei einer optischen Absorptionsmessung an einer isotropen Lösung bestimmt man üblicherweise den dekadischen Absorptionskoeffizienten  $a^{\omega}$  (Dimension m<sup>-1</sup>), der mit dem natürlichen Absorptionskoeffizienten  $\alpha^{\omega}$  und dem Imaginärteil der Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  verknüpft ist (Ref. [30]):

$$a^{\omega} = \frac{\alpha^{\omega}}{\ln(10)} = \frac{\omega}{\ln(10)n^{\omega}c_0} \text{Im} \left[ \chi^{(1)}(-\omega; \omega) \right] \quad . \quad (2.5.35)$$

Der natürliche Absorptionskoeffizient ist nach dem Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz [56] gegeben als Koeffizient für die Schwächung der Lichtintensität nach Durchtritt durch das absorbierende Medium der Schichtdicke  $x$ :

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad . \quad (2.5.36)$$

Das Lösungsmittel sollte im betrachteten Spektralbereich vollkommen transparent sein. Die partiellen und modell-molaren Polarisierbarkeiten der gelösten Substanz können deshalb nach Gln. (2.3.2) und (2.3.12) als identisch angenommen werden. Durch die sehr große

Verdünnung erhält man bei der Messung in guter Näherung den Grenzwert der modellmolaren Polarisierbarkeit  $\zeta_2^{(1)*}$  für  $w_2 \rightarrow 0$ . Mit der Darstellung der Suszeptibilitäten in Abhängigkeit der Konzentration  $c_2$  des gelösten Moleküls nach Gl. (2.3.6) erhält man

$$\frac{a^\omega}{\omega} = \frac{c_2}{\ln(10)n^{\omega*}c_0\varepsilon_0} \operatorname{Im} \left[ \zeta_2^{(1)*}(-\omega; \omega) \right] \quad . \quad (2.5.37)$$

Die traditionell in der Molekülspektroskopie verwendete Meßgröße ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient  $\kappa^\omega = a^\omega/c_2$ <sup>2</sup>, der üblicherweise aber in Abhängigkeit der Wellenzahl:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{\omega}{2\pi c_0} \quad , \quad (2.5.38)$$

angegeben wird. Für den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\kappa(\tilde{\nu})$  gilt dann:

$$\frac{\kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} = \frac{2\pi}{\ln(10)n^*(\tilde{\nu})\varepsilon_0} \operatorname{Im} \left[ \zeta_2^{(1)*}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu}) \right] \quad . \quad (2.5.39)$$

Aus Gl. (2.5.36) erhält man unter Verwendung des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für die Absorption (Extinktion)  $A$  einer Lösung der Konzentration  $c_2$  mit der Schichtdicke  $d$ :

$$\log \left( \frac{I(0)}{I(d)} \right) = A = \kappa c_2 d \quad , \quad (2.5.40)$$

wobei im betrachteten Wellenzahlbereich nur die gelöste Substanz absorbieren soll.  $\kappa(\tilde{\nu})$  kann so aus der Absorption  $A$  für verschiedene Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  ermittelt werden.

Die mikroskopische Interpretation der Polarisierbarkeit  $\zeta_2^{(1)*}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})$  ist nach Gl. (2.5.15)

$$\zeta_2^{(1)*}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu}) = \frac{1}{3} N_A \operatorname{sp} [\bar{\alpha}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})] \quad . \quad (2.5.41)$$

Der Imaginärteil kann über einen störungstheoretischen Ansatz im Resonanzbereich näherungsweise durch die Gleichung

$$\operatorname{Im} [\bar{\alpha}_{rs}(-\tilde{\nu}; \tilde{\nu})] = \frac{\pi}{hc_0} (\mu_r^{ag} \bar{\mu}_s^{ag}) s(\tilde{\nu}_{ag} - \tilde{\nu}) \quad (2.5.42)$$

dargestellt werden (Ref. [30]), wobei  $s$  eine normierte Bandenformfunktion ist,

$$\int s(\tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' = 1 \quad , \quad (2.5.43)$$

---

<sup>2</sup> Der molare dekadische Extinktionskoeffizient wird abweichend von der üblichen Bezeichnungsweise nicht mit  $\epsilon$  bezeichnet, um Verwechslungen mit der Permittivität auszuschließen.



die zur Berücksichtigung homogener und inhomogener Bandenverbreiterungen dient.  $\boldsymbol{\mu}^{ag}$  ist das Dipolübergangsmoment (Übergangsdipol)  $\langle a | \boldsymbol{\mu} | g \rangle$  für den Übergang ( $a \leftarrow g$ ) vom elektronischen Grundzustand ( $g$ ) in den angeregten Zustand ( $a$ ).

Damit ergibt sich die mikroskopische Interpretation des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten zu:

$$\frac{\kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{3} \frac{2\pi^2 N_A}{\ln(10) n^*(\tilde{\nu}) h c_0 \varepsilon_0} (\boldsymbol{\mu}^{ag} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^{ag}) s(\tilde{\nu}_{ag} - \tilde{\nu}) \quad . \quad (2.5.44)$$

Der effektive Übergangsdipol  $\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ag}$  wird durch eine Betrachtung der Brechzahlkorrektur im Lorentz-Modell über  $\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ag}/n^* \approx \boldsymbol{\mu}_{ag}$  (s. Ref. [30] S. 93) angenähert. Damit ist durch einfache Integration über die Absorptionsbande der Übergangsdipol  $\boldsymbol{\mu}_{ag}$  zugänglich:

$$I_A = \int_{\text{Bande}} \frac{\kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 N_A}{3 \ln(10) h c_0 \varepsilon_0} |\boldsymbol{\mu}^{ag}|^2 \quad . \quad (2.5.45)$$

Die Lage der Absorptionsbande mit dem Absorptionsmaximum bei  $\tilde{\nu}_{ag}$  liefert ferner die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem betrachteten Anregungszustand.

### 2.5.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung wird an die verdünnte Farbstofflösung zusätzlich ein moduliertes statisches elektrisches Feld angelegt. Dadurch ergeben sich kleine, aber dennoch meßbare Veränderungen des Absorptionsspektrums. Die Methode wurde von Liptay [57, 58, 59, 60, 61] entwickelt, weitere Darstellungen finden sich bei Wortmann [30, 62] und Baumann [44].

Die Fourieramplitude der makroskopischen Polarisation lautet für elektrooptische Absorptionsmessungen (Gl. (2.1.19) bis (2.1.21)):

$$P_\mu^\omega = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) E_\alpha^\omega + \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^0 E_\gamma^0 \quad , \quad (2.5.46)$$

wobei berücksichtigt wurde, daß die Suszeptibilität  $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  in isotropen Medien aus Symmetriegründen verschwindet. Es liegt nahe, eine effektive, vom statischen Feld abhängige Suszeptibilität erster Ordnung zu definieren:

$$\chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0) = \chi_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) + 3 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_\beta^0 E_\gamma^0 + \dots \quad , \quad (2.5.47)$$

Da die Meßfrequenz  $\omega$  hier in Resonanzbereichen des Mediums liegt, sind die Suszeptibilitäten komplexe Größen. Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung bestimmt man die

quadratische Abhängigkeit der Absorption einer Lösung vom angelegten statischen Feld. Die zugehörige Meßgröße ist die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ . Wie bei den optischen Absorptionsmessungen können die partiellen und modell-molaren Polarisierbarkeiten als identisch angenommen werden. Die Suszeptibilitäten in Gl. (2.5.47) können durch die entsprechenden modell-molaren Größen ersetzt werden:

$$\text{Im}\zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega; \mathbf{E}^0) = \text{Im}\zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) + 3 \text{Im}\zeta_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)E_{\beta}^0 E_{\gamma}^0 + \dots \quad (2.5.48)$$

Aus der Messung erhält man deswegen sofort den Grenzwert der modell-molaren Polarisierbarkeit für  $w_2 \rightarrow 0$ :

$$\text{Im} \left[ \zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \right] = \frac{1}{3} \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\partial^2}{\partial E_{\beta}^0 \partial E_{\gamma}^0} \text{Im} \left[ \zeta_{\mu\alpha}^{(1)}(-\omega; \omega) \right] \quad (2.5.49)$$

Die von Liptay ursprünglich für die EOA eingeführte Meßgröße wird mit  $\mathbf{L}$  bezeichnet und ist ebenfalls ein Tensor vierter Stufe, gegeben durch:

$$L_{\mu\alpha\beta\gamma}^{\omega} = \frac{1}{\kappa^{\omega}} \lim_{E^0 \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \kappa_{\mu\alpha}^{\omega}}{\partial E_{\beta}^0 \partial E_{\gamma}^0} \quad (2.5.50)$$

Mit Gl. (2.5.35) (mit  $a^{\omega} = \kappa^{\omega} c_2$ ) und der Suszeptibilität erster Ordnung gegeben durch Gl. (2.5.37) erhält man folgenden Zusammenhang der Meßgröße  $\mathbf{L}$  mit der entsprechenden modell-molaren Polarisierbarkeit:

$$\frac{L_{\mu\alpha\beta\gamma}^{\omega} \kappa^{\omega}}{\omega} = \frac{3}{\ln(10)n^{\omega*} c_0 \varepsilon_0} \text{Im} \left[ \zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) \right] \quad (2.5.51)$$

$\text{Im}[\zeta_2^{(3)}]$  ist ein Tensor vierter Stufe, der in isotropen Medien nur zwei unabhängige von Null verschiedene Komponenten  $\text{Im}[\zeta_{2ZZZZ}^{(3)}]$  und  $\text{Im}[\zeta_{2ZZXX}^{(3)}]$  besitzt. Diese können durch Messungen bei zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen des Anregungslichtes in der elektrooptischen Absorption bestimmt werden.

Den Zusammenhang mit den molekularen Größen erhält man nach Gl. (2.3.13) über:

$$\zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{N_A}{3} \frac{\partial^3 p_{\mu}^{(3)\bar{\nu}}}{\partial E_{\alpha}^{\bar{\nu}} \partial E_{\beta}^0 \partial E_{\gamma}^0} \quad (2.5.52)$$

Bei der Berechnung der modell-molaren Größe nach Gl. (2.5.52) werden drei verschiedene Feldeinflüsse betrachtet:

- *Orientierungseffekt:* Aus der Wechselwirkung des effektiven Dipols  $\bar{\mu}^g$  und der effektiven anisotropen Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}^g$  der gelösten Moleküle im Grundzustand resultiert eine Feldabhängigkeit der Orientierungsverteilung. Es kommt zu einer Vorzugsorientierung der Moleküle und damit der Übergangsmomente. Je nach Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichtes relativ zu dieser Vorzugsorientierung wird die Absorption verstärkt oder geschwächt. Aus der Quantifizierung dieses Effektes erhält man Informationen über die Größe des Grundzustandsdipols (bzw. der Polarisierbarkeitsanisotropie) und über die Orientierung des Übergangsdipols relativ zum Grundzustandsdipol im molekülfesten Koordinatensystem.
- *Bandenverschiebungseffekt:* Das statische elektrische Feld  $\mathbf{E}^0$  führt durch die Wechselwirkungsenergie  $W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}^0$  zu einer Störung der an der Absorption beteiligten Zustände. Je nachdem ob der Dipol des Grundzustandes  $\boldsymbol{\mu}^g$  oder der des Anregungszustandes  $\boldsymbol{\mu}^a$  größer ist, führt dies zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand und damit zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Absorptionswellenzahl. Daraus wird bei der Auswertung die Dipoländerung bei der elektronischen Anregung zugänglich.
- *Feldabhängigkeit des Übergangsdipols:* Im elektrischen Feld kann der Übergangsdipol analog zum Grundzustandsdipol in einer Reihe entwickelt werden. Die damit verbundene Veränderung des Absorptionsvermögens mit dem elektrischen Feld kann in Termen von Übergangspolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung ( $\boldsymbol{\alpha}^{ag}$  und  $\boldsymbol{\beta}^{ag}$ ) diskutiert werden. Diese werden in günstigen Fällen bei der Auswertung ebenfalls zugänglich.

Oft wird die Orientierung der Dipole im molekülfesten Koordinatensystem durch die Symmetrie des Moleküls eingeschränkt. Bei Molekülen der Punktgruppe  $C_{2v}$  ( $2mm$ ) kann der Übergangsdipol nur parallel oder senkrecht zum Grundzustandsdipol orientiert sein. Bei diesen Molekülen erlaubt die EOAM eine einfache Klassifizierung der Absorptionsbanden in Parallel- und Senkrechtbanden.

Die Ausarbeitung der Theorie soll hier nicht weiter ausgeführt werden. Da die zur Auswertung verwendeten Programme noch mit der ursprünglichen Meßgröße  $\mathbf{L}$  arbeiten, werden die Gleichungen in der ursprünglichen Formulierung angegeben. Als Ergebnis für die in Gl. (2.5.50) definierte relative Feldabhängigkeit des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten vom statischen Feld erhält man nach Umschreibung auf Wellenzahlen:

$$L_{\mu\alpha\beta\gamma} = L(\varphi, \tilde{\nu}) = Dr + \frac{1}{6}Es + Frt + Gst + Hru + Isu \quad , \quad (2.5.53)$$

wobei  $r$  und  $s$  Funktionen des Winkels  $\varphi$  zwischen statischem und optischem elektrischen

Feld,  $\mathbf{E}^0$  und  $\mathbf{E}^\omega$ , sind, die aus der Quantifizierung des Orientierungseffekts resultieren:

$$r = r(\varphi) = \frac{1}{5}(2 - \cos^2 \varphi) \quad , \quad (2.5.54)$$

$$s = s(\varphi) = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \varphi - 1) \quad . \quad (2.5.55)$$

Aus Messungen bei  $\varphi = 0^\circ$  und  $90^\circ$  erhält man die beiden unabhängigen von Null verschiedenen Komponenten des Tensors  $L_{ZZZZ}(\tilde{\nu}) = L(0^\circ, \tilde{\nu})$  und  $L_{ZZXX}(\tilde{\nu}) = L(90^\circ, \tilde{\nu})$ .

Die Funktionen  $t$  und  $u$  resultieren aus der Beschreibung des Bandenverschiebungseffektes und enthalten die relative erste und zweite Ableitung des Absorptionsspektrums nach der Wellenzahl:

$$t = t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{hc_0} \left( \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{d}{d\tilde{\nu}} \left( \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad , \quad (2.5.56)$$

$$u = u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2 c_0^2} \left( \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2} \left( \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad . \quad (2.5.57)$$

Die Bandenverschiebung ist meist klein gegen die Halbwertsbreite der Absorptionsbande, so daß die Bandenformfunktion im elektrischen Feld durch eine Taylor-Reihe bis zur zweiten Potenz approximiert werden kann.

Die elektrooptischen Koeffizienten  $D$  bis  $I$  werden durch multilineare Regression gemäß Gl. (2.5.53) ermittelt, wobei die Meßdaten gleichzeitig für  $\varphi = 0^\circ$  und  $90^\circ$  angepaßt werden. Die molekularen Größen hängen mit den Koeffizienten wie folgt zusammen:

$$D = \frac{1}{kT} \mathbf{R}^{(1)} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g + S^{(1)} \quad , \quad (2.5.58)$$

$$E = \frac{1}{(kT)^2} \left( 3(\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g)^2 - (\bar{\boldsymbol{\mu}}^g)^2 \right) + \frac{1}{kT} \left( 3(\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\alpha}}^g \cdot \mathbf{m}) - \text{sp}(\bar{\boldsymbol{\alpha}}^g) \right) + \frac{3}{kT} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g + 3S^{(2)} \quad , \quad (2.5.59)$$

$$F = \frac{1}{kT} \bar{\boldsymbol{\mu}}^g \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{2} \text{sp}(\Delta \bar{\boldsymbol{\alpha}}) + \mathbf{R}^{(1)} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}} \quad , \quad (2.5.60)$$

$$G = \frac{1}{kT} (\mathbf{m} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}^g)(\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}}) + \frac{1}{2} (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{m}) + \frac{1}{2} \mathbf{R}^{(2)} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}} \quad , \quad (2.5.61)$$

$$H = (\Delta \bar{\boldsymbol{\mu}})^2 \quad , \quad (2.5.62)$$

$$I = (\mathbf{m} \cdot \Delta \bar{\boldsymbol{\mu}})^2 \quad . \quad (2.5.63)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{m}$  den Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipols  $\boldsymbol{\mu}^{ag}$  im molekülfeinsten Koordinatensystem und  $\Delta\bar{\boldsymbol{\mu}}$  und  $\Delta\bar{\alpha}$  die Änderung des effektiven Dipols und der effektiven Polarisierbarkeit erster Ordnung beim Übergang in den Anregungszustand ( $a \leftarrow g$ ).

Die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsdipols wird durch die Skalare  $S^{(1)}$  und  $S^{(2)}$  sowie durch die Vektoren  $\mathbf{R}^{(1)}$  und  $\mathbf{R}^{(2)}$  beschrieben:

$$S^{(1)} = |\boldsymbol{\mu}^{ag}|^{-2} \left( \text{sp}(\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{ag} \cdot \boldsymbol{\alpha}^{ag}) + \boldsymbol{\mu}^{ag} \cdot {}^1\boldsymbol{\beta}^{ag} \right) \quad , \quad (2.5.64)$$

$$S^{(2)} = |\boldsymbol{\mu}^{ag}|^{-2} \left( \text{sp}^2(\boldsymbol{\alpha}^{ag}) + \text{sp}(\boldsymbol{\alpha}^{ag} \cdot \boldsymbol{\alpha}^{ag}) + 2\boldsymbol{\mu}^{ag} \cdot {}^2\boldsymbol{\beta}^{ag} \right) \quad , \quad (2.5.65)$$

$$\mathbf{R}^{(1)} = 2 |\boldsymbol{\mu}^{ag}|^{-2} \tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{ag} \cdot \boldsymbol{\mu}^{ag} \quad , \quad (2.5.66)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2 |\boldsymbol{\mu}^{ag}|^{-2} \left( \boldsymbol{\alpha}^{ag} + \text{sp}(\boldsymbol{\alpha}^{ag})\mathbf{1} \right) \cdot \boldsymbol{\mu}^{ag} \quad . \quad (2.5.67)$$

Die Tilde kennzeichnet Matrixtransposition.  ${}^1\boldsymbol{\beta}^{ag}$  und  ${}^2\boldsymbol{\beta}^{ag}$  sind Vektorteile der Übergangspolarisierbarkeit zweiter Ordnung und definiert durch:

$${}^1\beta_r^{ag} = \sum_s {}^1\beta_{r's's}^{ag} \quad ; \quad {}^2\beta_r^{ag} = \sum_s {}^2\beta_{sr's}^{ag} \quad . \quad (2.5.68)$$

Die effektiven molekularen Größen sind über die entsprechenden Feldfaktoren des Onsager-Modells oder des Onsager-Lorentz-Modells mit denen des gelösten Moleküls verknüpft (im Sinne der im Abschn. 2.4.3 definierten Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle). Die oberen Indizes  $a$  und  $g$  beziehen sich auf die in den Feldfaktoren enthaltenen Polarisierbarkeiten erster Ordnung (Gl. (2.4.19)) im elektronischen Anregungs- bzw. Grundzustand.

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_r^g = f_r^{H0} F_r^{gR0} \boldsymbol{\mu}_r^g \quad , \quad (2.5.69)$$

$$\bar{\alpha}_{rr}^g = (f_r^{H0})^2 F_r^{gR0} \alpha_{rr}^g \quad , \quad (2.5.70)$$

$$\Delta\bar{\boldsymbol{\mu}}_r = f_r^{H0} F_r^{aR\omega} F_r^{gR0} (F_r^{gR\omega})^{-1} \Delta\boldsymbol{\mu}_r + (f_r^{H0})^{-1} f_r^{R0} \Delta\bar{\alpha}_{rr} \boldsymbol{\mu}_r^g \quad , \quad (2.5.71)$$

$$\Delta\bar{\alpha}_{rr} = (f_r^{H0})^2 F_r^{aR\omega} (F_r^{gR0})^2 (F_r^{gR\omega})^{-1} \Delta\alpha_{rr} \quad . \quad (2.5.72)$$

Bei der Auswertung der EOAM dienen Linearkombinationen der Meßgröße  $\mathbf{L}(\varphi, \tilde{\nu})$  zur Überprüfung der Polarisation und Homogenität der gemessenen Banden [30, 63]. Für reine Parallelbanden, d.h. für Übergänge, bei denen der Übergangsdipol parallel zum Moleküldipol im Grund- und Anregungszustand steht, erhält man für folgende Linearkombination der

Meßgröße  $L(\varphi, \tilde{\nu})$  für alle Wellenzahlen den konstanten Wert  $E - 6D$ :

$$L_P = 6 (L(\varphi = 0^\circ, \tilde{\nu}) - 3 L(\varphi = 90^\circ, \tilde{\nu})) = E - 6 D \quad . \quad (2.5.73)$$

Für Absorptionsbanden, bei denen der Übergangsdipol senkrecht zum Moleküldipol in Grund- und Anregungszustand steht, ergibt die Linearkombination  $L_S$  den konstanten negativen Wert  $-E$ :

$$L_S = 6 (L(\varphi = 90^\circ, \tilde{\nu}) - 2 L(\varphi = 0^\circ, \tilde{\nu})) = -E \quad . \quad (2.5.74)$$

### 2.5.4 Feldinduzierte Frequenzverdopplung (EFISH)

Bei der feldinduzierten Frequenzverdopplung sind an der Wechselwirkung mit dem Medium ein statisches Feld  $E_\gamma^0$  und zwei optische Felder  $E_\alpha^\omega$  und  $E_\beta^\omega$  beteiligt. Das statische Feld induziert im Medium eine effektive Nichtlinearität zweiter Ordnung, die die Erzeugung einer kohärenten Frequenzverdopplung in Vorwärtsrichtung ermöglicht.

Die für die Frequenzverdopplung relevante Fourieramplitude  $\mathbf{P}^{2\omega}$  ist nach Gl. (2.1.20) und (2.1.21)

$$P_\mu^{2\omega} = P_\mu^{(2)2\omega}(-2\omega; \omega, \omega) + P_\mu^{(3)2\omega}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \quad , \quad (2.5.75)$$

$$= \frac{1}{2}\varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_\alpha^\omega E_\beta^\omega + \frac{3}{2}\varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_\alpha^\omega E_\beta^\omega E_\gamma^0 \quad . \quad (2.5.76)$$

Die effektive vom statischen Feld abhängige Suszeptibilität zweiter Ordnung ist durch

$$\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0) = \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) + 3\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E_\gamma^0 + \dots \quad (2.5.77)$$

definiert. In isotropen Medien verschwinden alle Suszeptibilitäten gerader Ordnung; eine effektive Nichtlinearität zweiter Ordnung wird dann nur durch das statische Feld erzeugt:

$$\chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0) = 3\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)E_\gamma^0 + \dots \quad . \quad (2.5.78)$$

Die Meßfrequenz liegt im allgemeinen nicht im Resonanzbereich der Medien, so daß die Suszeptibilität als reell angenommen werden kann. Eine Symmetriebetrachtung des Tensors  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  zeigt, daß dieser für eine isotrope Phase nur zwei unabhängige Komponenten  $\chi_{ZZZZ}^{(3)}$  und  $\chi_{ZXXZ}^{(3)}$  besitzt, die durch Messungen bei zwei verschiedenen Polarisation der eingestrahlten Grundwelle  $\mathbf{E}^\omega$  bestimmt werden können.

Sie ist nach Gl. (2.1.16) mit  $K(-2\omega; \omega, \omega, 0) = 3/2$  gegeben durch

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{2}{3\varepsilon_0} \frac{\partial^3 P_\mu^{(3)2\omega}}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} . \quad (2.5.79)$$

Die zum Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  korrespondierende makroskopische Polarisierbarkeit ist nach Gln. (2.3.1) bis (2.3.3):

$$Z_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} V = Z_{1\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} n_1 + Z_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} n_2 , \quad (2.5.80)$$

mit den partiellen molaren Polarisierbarkeiten der Komponenten  $J = 1, 2$ :

$$Z_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{2}{3} \frac{\partial^3}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} \left( \frac{\partial(P_\mu^{(3)2\omega} V)}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} . \quad (2.5.81)$$

Bei der Bestimmung der Suszeptibilität  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  im EFISH-Experiment liegt folgende experimentelle Situation vor: eine Lösung der zu untersuchenden Substanz erhält durch ein angelegtes statisches Feld eine Vorzugsorientierung; damit ist die Erzeugung einer frequenzverdoppelten Welle in der Lösung möglich. Die Lösung wird in Durchtrittsrichtung der Fundamentalwelle an beiden Seiten durch polierte Glasschichten begrenzt, in denen ebenfalls Frequenzverdopplung stattfinden kann. Bedingt durch die Dispersion in den Medien sind die Brechzahlen für die Fundamentalwelle  $n^\omega$  und die frequenzverdoppelte Welle  $n^{2\omega}$  im allgemeinen unterschiedlich; damit unterscheiden sich auch die Beträge der reellen Wellenvektoren der Fundamentalwelle  $k^\omega = k_0 n^\omega$  und der harmonischen Welle  $k^{2\omega} = k_0 n^{2\omega}$ .  $k_0 = \omega/c_0 = 2\pi/\lambda_0$  ist der Betrag des Wellenvektors im Vakuum,  $c_0$  ist die Phasengeschwindigkeit des Lichts,  $\lambda_0$  die Wellenlänge der Fundamentalwelle im Vakuum. Fundamentalwelle und frequenzverdoppelte Welle haben dadurch unterschiedliche Phasenlage; es kommt zu einer nicht-phasenangepaßten Frequenzverdopplung.

Für die Ableitung der Zusammenhänge betrachtet Wortmann [30] allgemein die Wellenausbreitung in  $\chi^{(2)}$ -Medien. Für den speziellen Fall der EFISH-Messungen ist die effektive Suszeptibilität  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega; \mathbf{E}^0)$  für isotrope Medien gemäß Gl. (2.5.77) einzusetzen.

Für eine genaue Betrachtung muß die aus den Maxwell-Gleichungen resultierende Wellengleichung für nichtlineare Medien gelöst werden. Ausgehend von einer ebenen monochromatischen, sich in positiver Y-Richtung ausbreitenden elektromagnetischen Welle

$$E^\omega(Y, t) = \frac{1}{2} \left( E^\omega(Y) e^{-i\omega t} + (E^\omega)^*(Y) e^{i\omega t} \right) , \quad (2.5.82)$$

erhält man als allgemeine Lösung der Wellengleichung für den nicht-phasenangepaßten Fall ( $2k^\omega \neq k^{2\omega}$ ):

$$E^{2\omega}(Y) = E^{2\omega+}(Y) + E^{2\omega-}(Y) + \check{E}^{2\omega+}(Y) \quad , \quad (2.5.83)$$

mit

$$E^{2\omega+}(Y) = E^{2\omega+} \exp(ik^{2\omega}Y) \approx E^{2\omega+} \exp(ik^{2\omega}Y) \exp(-\frac{1}{2} \alpha^{2\omega}Y) \quad , \quad (2.5.84)$$

$$E^{2\omega-}(Y) = E^{2\omega-} \exp(-iK^{2\omega}Y) \approx E^{2\omega-} \exp(-ik^{2\omega}Y) \exp(\frac{1}{2} \alpha^{2\omega}Y) \quad , \quad (2.5.85)$$

$$\check{E}^{2\omega+}(Y) = \check{E}^{2\omega+} \exp(i2K^\omega Y) \approx \check{E}^{2\omega+} \exp(i2k^\omega Y \exp(-\alpha^\omega Y)) \quad . \quad (2.5.86)$$

$\alpha^\omega$  und  $\alpha^{2\omega}$  sind die natürlichen Absorptionskoeffizienten bei der Frequenz  $\omega$  und  $2\omega$ . Sie resultieren aus der Darstellung des komplexen Wellenvektors  $K^\omega \approx k^\omega + (i/2)\alpha^\omega$ . Die beiden ersten Terme in Gl. (2.5.83) korrespondieren zu „freien“, in positiver und negativer  $Y$ -Richtung fortschreitenden harmonischen Wellen der Phasengeschwindigkeit  $c^{2\omega}$ . Der dritte Term,  $\check{E}^{2\omega+}(Y)$ , ist eine an die Fundamentalwelle „gebundene“ harmonische Welle der Phasengeschwindigkeit  $c^\omega$ . Betrachtet man nur die Frequenzverdopplung in Vorwärtsrichtung, so ist  $E^{2\omega-} = 0$ ; mit der Anfangsbedingung  $E^{2\omega}(0) = 0$  in Gl. (2.5.83) gilt  $E^{2\omega+} = -\check{E}^{2\omega+}$  und man erhält für die komplexe Amplitude der harmonischen Welle [30]:

$$E^{2\omega}(Y) = \check{E}^{2\omega+} \left( \exp(i2k^\omega Y - \alpha^\omega Y) - \exp(ik^{2\omega} Y - \frac{1}{2} \alpha^{2\omega} Y) \right) \quad . \quad (2.5.87)$$

Für die zyklisch gemittelte Irradianz am Ort  $Y$  erhält man:

$$I^{2\omega}(Y) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 n^{2\omega} |E^{2\omega}(Y)|^2 = A F(Y) \quad , \quad (2.5.88)$$

mit

$$A = \frac{32k_0^4 n^{2\omega}}{\varepsilon_0 c_0 (n^\omega)^2} |\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2 (I^{\omega+}(0))^2 / \left( (k_\Sigma^2 + \alpha_\Sigma^2)(\Delta k^2 + \Delta \alpha^2) \right) \quad , \quad (2.5.89)$$

und

$$F(Y) = \exp(-\alpha_\Sigma Y) \left( \sinh^2\left(\frac{1}{2} \Delta \alpha Y\right) + \sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta k Y\right) \right) \quad , \quad (2.5.90)$$



wobei

$$k_{\Sigma} = k^{2\omega} + 2k^{\omega} \quad , \quad (2.5.91)$$

$$\Delta k = k^{2\omega} - 2k^{\omega} \quad , \quad (2.5.92)$$

$$\alpha_{\Sigma} = \frac{1}{2}\alpha^{2\omega} + \alpha^{\omega} \quad , \quad (2.5.93)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}\alpha^{2\omega} - \alpha^{\omega} \quad . \quad (2.5.94)$$

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

Für nicht absorbierende Systeme können  $\alpha_{\Sigma}$  und  $\Delta\alpha$  gegenüber  $k_{\Sigma}$  und  $\Delta k$  in Gl. (2.5.89) vernachlässigt werden und man erhält mit der Kohärenzlänge

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_0}{4(n^{2\omega} - n^{\omega})} \quad (2.5.95)$$

und dem Brechzahlterm

$$D = \frac{4n^{2\omega}}{(n^{\omega})^2(n^{\omega} + n^{2\omega})^2} \approx \frac{1}{n^3} \quad , \quad (2.5.96)$$

für A:

$$A = \frac{8|I^{\omega+}(0)|^2}{\varepsilon_0 c_0 \lambda_0^2} \left| \frac{\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) l_c}{n^{3/2}} \right|^2 \quad . \quad (2.5.97)$$

Die Größe  $n$  ist das arithmetische Mittel der Brechzahlen  $n^{2\omega}$  und  $n^{\omega}$ . Bei den üblichen Meßfrequenzen ist die Dispersion des Mediums gering und die rechte Seite von Gl. (2.5.97) stellt eine gute Näherung dar.

Für nicht-absorbierende Medien ( $\alpha^{2\omega} = \alpha^{\omega} = 0$ ) kann Gl. (2.5.90) zu

$$F(Y) = \sin^2\left(\frac{\pi Y}{2l_c}\right) \quad (2.5.98)$$

vereinfacht werden. Die Funktion  $F(Y)$  beschreibt dann eine periodische Zu- und Abnahme der harmonischen Intensität mit der optischen Weglänge  $Y$ , wobei Energie zwischen der Fundamentalwelle und der harmonischen ausgetauscht wird. Der Abstand zwischen einem Maximum und einem Minimum der Intensität ist durch die Kohärenzlänge gegeben. Abb. 2.4

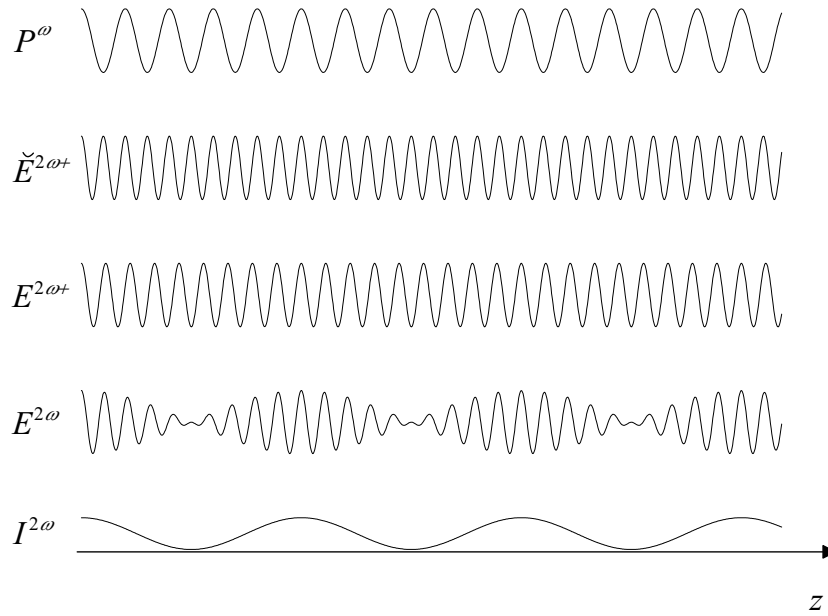


Abb. 2.4: Superposition der freien und der gebundenen harmonischen Welle.

verdeutlicht für ein Medium ohne Absorption die Überlagerung der freien und der gebundenen Welle (Gl.(2.5.87)), die aufgrund ihrer ungleichen Phasen eine Intensitätsmodulation der harmonischen Welle erzeugen.

Beim EFISH-Experiment muß diese Betrachtung für die Lösung und die angrenzenden Glasflächen gemacht werden, wobei Stetigkeit für die Transversalkomponenten des elektrischen und magnetischen Feldes an den Grenzflächen gefordert werden muß. Dabei sind nur die Grenzflächen Glas(G1)|Lösung(L) und Lösung(L)|Glas(G2) zu berücksichtigen. Die äußeren Grenzflächen Luft|Glas(G1) und Glas(G2)|Luft sind bei allen Messungen identisch und müssen nicht explizit berücksichtigt werden. Die Amplitude der frequenzverdoppelten Welle in der Austrittsglasschicht (G2) ist eine Superposition der in der ersten Glasschicht (G1), in der Lösung (L) und in der zweiten Glasschicht (G2) erzeugten freien und gebundenen harmonischen Anteile.

Die Berechnung der frequenzverdoppelten Irradianz in Vorwärtsrichtung  $I_{G2}^{2\omega+}$  in der Austrittsglasschicht (G2) führt unter Vernachlässigung von Absorptionen durch das Zellglas und unter Verwendung geeigneter Näherungen für die auftretenden Brechzahlterme zu [30]:

$$I_{G2}^{2\omega+} = \frac{8|I_{G1}^{\omega+}|^2}{\varepsilon_0 c_0 \lambda_0^2} \left| \frac{\chi_L^{(2)} l_{cL}}{(n_L)^{3/2}} - \frac{\chi_G^{(2)} l_{cG}}{(n_G)^{3/2}} \right|^2 \cdot \exp(-\alpha_{\Sigma L} Y) \left( \sinh^2\left(\frac{1}{2}\Delta\alpha_L Y\right) + \sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta k_L Y\right) \right) . \quad (2.5.99)$$

$I_{G1}^{\omega+}$  ist die Irradianz der eintretenden Fundamentalwelle. Mit dem Index (L) werden die Größen der Lösung, mit Index (G) die der Glasschicht bezeichnet. Die Brechzahlen im Nenner in Gl. (2.5.99) sind wieder die arithmetischen Mittelwerte der Brechzahlen bei Frequenz  $\omega$  und  $2\omega$ . Diese Gleichung kann in guter Näherung für relativ stark absorbierende Lösungen mit natürlichen Absorptionskoeffizienten bis zu  $\alpha_L^\omega, \alpha_L^{2\omega} < 10 \text{ cm}^{-1}$  verwendet werden [30].

Für eine nicht-absorbierende Lösung erhält man:

$$I_{G2}^{2\omega+} = \frac{8|I_{G1}^{\omega+}|^2}{\varepsilon_0 c_0 \lambda_0^2} \left| \frac{\chi_L^{(2)} l_{cL}}{(n_L)^{3/2}} - \frac{\chi_G^{(2)} l_{cG}}{(n_G)^{3/2}} \right|^2 \sin^2\left(\frac{\pi Y}{2l_{cL}}\right) . \quad (2.5.100)$$

Durch Variation der Schichtdicke der Lösung  $Y$  beim EFISH-Experiment erhält man eine  $\sin^2$ -förmige Abhängigkeit der Irradianz der frequenzverdoppelten Welle nach der zweiten Glasschicht. Ist die effektive Suszeptibilität des Zellglases  $\chi_G$  bekannt, so kann nach Eichung, z.B. gegen einen Quarzkristall mit bekannter Nichtlinearität, die effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung der Lösung  $\chi_L^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega, \mathbf{E}^0)$  bestimmt werden. Daraus kann mit dem in Gl. (2.5.77) gegebenem Zusammenhang für isotrope Medien die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  berechnet werden.

Der Grenzwert der partiellen molaren Größe des gelösten Moleküls für verschwindenden Massenbruch  $Z_2^{(3)*}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$  wird dann nach Gl. (2.3.9) aus der Auftragung von  $\chi_{ZZZZ}^{(3)}/\rho$  bzw.  $\chi_{ZXZX}^{(3)}/\rho$  gegen  $w_2$  ermittelt:

$$\frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}}{\rho} = \frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\rho^*} + \left( \frac{Z_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)*}}{\rho^*} \right) w_2 + \dots . \quad (2.5.101)$$

Die Darstellung der makroskopischen Polarisierbarkeit mittels modell-molarer Polarisierbarkeiten lautet nach Gln. (2.3.12) und (2.3.13):

$$Z_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \zeta_{1\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} n_1 + \zeta_{2\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} n_2 , \quad (2.5.102)$$

mit den modell-molaren Polarisierbarkeiten der Komponenten  $J = 1, 2$ :

$$\zeta_{J\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)} = \frac{2N_A}{3} \frac{\partial^3}{\partial E_\alpha^\omega \partial E_\beta^\omega \partial E_\gamma^0} \langle p_{J\mu}^{(3)2\omega} \rangle . \quad (2.5.103)$$

Die Berechnung des statistisch-mechanischen Mittelwertes des induzierten Dipols dritter Ordnung der Frequenz  $2\omega$   $\langle p_{J\mu}^{(3)2\omega} \rangle$  verläuft analog zu den Betrachtungen bei Permittivitäts-

und Refraktionsmessungen. Für den Orientierungsmittelwert im molekülfesten Koordinatensystem erhält man:

$$\begin{aligned} \langle p_{J\mu}^{(3)2\omega} \rangle &= \frac{1}{120} E_\alpha^\omega E_\beta^\omega E_\gamma^0 \left[ \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (3 \ ^2\bar{\beta}_J - \ ^1\bar{\beta}_J) + (3 \ ^2\bar{\gamma}_J - \ ^1\bar{\gamma}_J) \right) (\delta_{\mu\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\mu\beta} \delta_{\alpha\gamma}) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (2 \ ^1\bar{\beta}_J - \ ^2\bar{\beta}_J) + (2 \ ^1\bar{\gamma}_J - \ ^2\bar{\gamma}_J) \right) 2(\delta_{\mu\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \right] . \end{aligned} \quad (2.5.104)$$

Damit erhält man aus (2.5.103) für die zwei unabhängigen, nicht verschwindenden Tensorkomponenten der modell-molaren Polarisierbarkeit  $\zeta_J^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ :

$$\zeta_{JZXXZ}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{1}{90} N_A \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (2 \ ^1\bar{\beta}_J - \ ^2\bar{\beta}_J) + (2 \ ^1\bar{\gamma}_J - \ ^2\bar{\gamma}_J) \right) , \quad (2.5.105)$$

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{1}{90} N_A \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot (2 \ ^2\bar{\beta}_J + \ ^1\bar{\beta}_J) + (2 \ ^2\bar{\gamma}_J + \ ^1\bar{\gamma}_J) \right) , \quad (2.5.106)$$

wobei das raumfeste Koordinatensystem so gewählt wurde, daß die  $Y$ -Richtung die Ausbreitungsrichtung der Fundamentalwelle und der frequenzverdoppelten Welle ist, die frequenzverdoppelte Welle in  $Z$ -Richtung polarisiert ist und die Fundamentalwelle entweder in  $X$ -Richtung oder in  $Z$ -Richtung polarisiert ist (vgl. Abb. 3.5). Die Größen  $\ ^1\bar{\beta}_J$  und  $\ ^2\bar{\beta}_J$  sind die Vektorteile der effektiven Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Ihre Vektorkomponenten sind definiert über (vgl. Gln. (2.1.36 und (2.1.37)):

$$\ ^1\bar{\beta}_{Jr} = \sum_s \bar{\beta}_{Jr(ss)} , \quad (2.5.107)$$

$$\ ^2\bar{\beta}_{Jr} = \sum_s \bar{\beta}_{Js(rs)} = \sum_s \bar{\beta}_{Js(sr)} . \quad (2.5.108)$$

Die Klammerung soll auf die gegebene Vertauschbarkeit der in den Klammern stehenden Indizes hinweisen. Die Skalarteile der effektiven Polarisierbarkeit dritter Ordnung  $\ ^1\bar{\gamma}$  und  $\ ^2\bar{\gamma}$  sind definiert als:

$$\ ^1\bar{\gamma}_J = \sum_s \sum_r \bar{\gamma}_{Jr(ss)r} , \quad (2.5.109)$$

$$\ ^2\bar{\gamma}_J = \sum_s \sum_r \bar{\gamma}_{Js(rs)s} = \sum_s \sum_r \bar{\gamma}_{Js(sr)s} . \quad (2.5.110)$$

Für planare Moleküle der Symmetrie  $C_{2v}$  ist ein Großteil der Tensorkomponenten der Polarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung gleich Null (vgl. Abschn. 2.1.3, S. 28). Die Vektorteile der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung sind dann gegeben durch Gln. (2.1.43) und (2.1.44) die Skalarteile der Polarisierbarkeit dritter Ordnung durch Gln. (2.1.45) und (2.1.46).

Bei Vorliegen von Kleinman-Symmetrie von  $\beta$  und  $\gamma$  gilt:

$${}^1\bar{\beta}_{Jr} = {}^2\bar{\beta}_{Jr} = {}^v\bar{\beta}_{Jr} \quad , \quad (2.5.111)$$

$${}^1\bar{\gamma}_J = {}^2\bar{\gamma}_J = {}^s\bar{\gamma}_J \quad , \quad (2.5.112)$$

und für die beiden Tensorkomponenten der modell-molaren Polarisierbarkeit gilt:

$$\zeta_{JZZZZ}^{(3)} = 3\zeta_{JZXXZ}^{(3)} = \frac{1}{30}N_A \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_J \cdot {}^v\bar{\beta}_J + {}^s\bar{\gamma}_J \right) \quad . \quad (2.5.113)$$

Die effektiven Polarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung des Moleküls in Lösung sind über die folgenden lokalen Feldfaktoren mit denen Polarisierbarkeiten des gelösten Moleküls verknüpft [30]:

$$\bar{\beta}_{Jrst}(-2\omega; \omega, \omega) = F_r^{R2\omega} f_s^{H\omega} F_s^{R\omega} f_t^{H\omega} F_t^{R\omega} \beta_{Jrst}(-2\omega; \omega, \omega) \quad , \quad (2.5.114)$$

$$\bar{\gamma}_{Jrstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = F_r^{R2\omega} f_s^{H\omega} F_s^{R\omega} f_t^{H\omega} F_t^{R\omega} f_u^{H0} F_u^{R0} \gamma_{Jrstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \quad . \quad (2.5.115)$$

Die Polarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung des gelösten Moleküls  $\beta_{Jrst}(-2\omega; \omega, \omega)$  und  $\gamma_{Jrstu}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  enthalten durch das statische Reaktionsfeld induzierte Anteile, die in Lösung immer vorhanden sind (vgl. Abschn. 2.4.3, S. 55). Der Zusammenhang mit den Polarisierbarkeiten des freien Moleküls ist durch die Gln. (2.4.46) und (2.4.47) gegeben.

In der Regel wird bei der Auswertung des EFISH-Experimentes davon ausgegangen, daß der Beitrag von  ${}^1\bar{\gamma}$  bzw.  ${}^2\bar{\gamma}$  in den Gln. (2.5.105) und (2.5.106) gegenüber den Beiträgen aus den  $\bar{\mu} \cdot {}^1\bar{\beta}$ - bzw.  $\bar{\mu} \cdot {}^2\bar{\beta}$ - Termen vernachlässigbar ist. Dies bedeutet jedoch nicht, daß auch die durch das statische Reaktionsfeld induzierten Beiträge zu vernachlässigen sind, da deren Feldstärken im allgemeinen um Größenordnungen über den Feldstärken liegen, die man über von außen angelegte Felder erreichen kann (vgl. S. 56).

Den Grenzwert der modell-molaren Polarisierbarkeit  $\zeta_2^{(3)*}$  für verschwindenden Massenbruch des gelösten Moleküls erhält man aus der partiellen molaren Polarisierbarkeit  $Z_2^{(3)*}$  nach Gl. (2.3.18).

Die modell-molaren Polarisierbarkeiten  $\zeta_2^{(3)*}$  (vgl. Gln. (2.5.105), (2.5.106), (2.5.114) und (2.5.115)), enthalten neben den zu bestimmenden molekularen Polarisierbarkeiten, die in den

Feldfaktoren enthaltenen Permittivitäten  $\varepsilon^\Omega$  mit  $\Omega = 0, \omega, 2\omega$ . Die zugehörigen Modellvariablen, makroskopischen Polarisierbarkeiten und partiellen molaren Polarisierbarkeiten sind wie bei den Permittivitäts- und Refraktionsmessungen durch die Gln. (2.5.16)–(2.5.18), allerdings hier mit  $\Omega = 0, \omega, 2\omega$ , gegeben. Damit erhält man für den Grenzwert der modell-molaren Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls:

$$\zeta_2^{(3)*} = Z_2^{(3)*} - \sum_{\Omega} \left( Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega) - \varepsilon_0(\varepsilon^{\Omega*} - 1)V_2^* \right) \chi^{(3)*} G_{\varepsilon^\Omega}^{(3)*} \quad , \quad (2.5.116)$$

mit

$$G_{\varepsilon^\Omega}^{(3)*}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{\varepsilon_0}{\zeta_1^{(3)*}(-2\omega; \omega, \omega, 0)} \left( \frac{\partial \zeta_1^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)}{\partial \varepsilon^\Omega} \right)^* \quad , \quad (2.5.117)$$

und  $\Omega = 0, \omega, 2\omega$ . Die partiellen molaren Polarisierbarkeiten erster Ordnung  $Z_2^{(1)*}$  werden aus Permittivitäts- und Refraktionsmessungen bestimmt. Das partielle molare Volumen  $V_2^*$  wird aus Dichtemessungen erhalten.

### G-Faktoren für EFISH-Messungen in unpolaren Lösungsmitteln

Im Onsager-Modell ist die modell-molare EFISH-Polarisierbarkeit des Lösungsmittels gegeben durch die Gln. (2.5.113)–(2.5.115):

$$\zeta_{1ZZZZ}^{(3)} = 3 \zeta_{1ZXXZ}^{(3)} = F^{R2\omega} (f^{H\omega} F^{R\omega})^2 f^{H0} F^{R0} \frac{1}{30} N_A \left( \frac{1}{kT} \bar{\mu}_1 \cdot {}^v \bar{\beta}_1 + {}^s \bar{\gamma}_1 \right) \quad . \quad (2.5.118)$$

Die Berechnung der G-Faktoren erfolgt nach Gl. (2.5.117) mit den Feldfaktoren im Onsager-Kugel-Modell, ohne vor der Differentiation das Polarisierbarkeitsvolumen des Lösungsmittels zu ersetzen (vgl. Abschn. 2.5.1). Für unpolare Lösungsmittel wird die Permittivität im statischen Reaktionsfeldfaktor durch eine eventuell vorhandene mikroskopische Permittivität ersetzt (vgl. Abschn. 2.4.1, S. 50).

Für die G-Faktoren erhält man:

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon^0}^{(3)*} &= \frac{1}{f^{H0*}} \left( \frac{\partial f^{H0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* + \frac{1}{F^{R0*}} \left( \frac{\partial F^{R0}}{\partial \varepsilon^0} \right)^* \\ &= \frac{1}{\varepsilon^{0*}(2\varepsilon^{0*} + 1)} + \frac{3f^{R0*} \alpha_1(0; 0) F^{R0*}}{(\varepsilon^{m*} - 1)(2\varepsilon^{m*} + 1)} \quad , \end{aligned} \quad (2.5.119)$$

$$G_{\varepsilon^\omega}^{(3)*} = \frac{2}{f^{H\omega*}} \left( \frac{\partial f^{H\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^* + \frac{2}{F^{R\omega*}} \left( \frac{\partial F^{R\omega}}{\partial \varepsilon^\omega} \right)^*$$

$$= \frac{2}{\varepsilon^{\omega^*}(2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} + \frac{6f^{R\omega^*}\alpha_1(-\omega; \omega)F^{R\omega^*}}{(\varepsilon^{0^*} - 1)(2\varepsilon^{0^*} + 1)} \quad , \quad (2.5.120)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*} = \frac{1}{F^{R2\omega^*}} \left( \frac{\partial F^{R2\omega}}{\partial \varepsilon^{2\omega}} \right)^* = \frac{3f^{R2\omega^*}\alpha_1(-2\omega; 2\omega)F^{R2\omega^*}}{(\varepsilon^{2\omega^*} - 1)(2\varepsilon^{2\omega^*} + 1)} \quad , \quad (2.5.121)$$

mit  $\varepsilon^{m^*} = \varepsilon^{0^*} + \Delta\varepsilon$ . Nach der Differentiation kann das Polarisierbarkeitsvolumen des Lösungsmittels im statischen Fall durch die Clausius-Mosotti-Gleichung, in den optischen Fällen durch die Lorenz-Lorentz-Gleichung ersetzt werden. Man erhält dann für den statischen G-Faktor für EFISH-Messungen:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0^*}(2\varepsilon^{0^*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{0^*} - 1)}{(2\varepsilon^{m^*} + \varepsilon^{0^*})(2\varepsilon^{m^*} + 1)} \quad . \quad (2.5.122)$$

Für unpolare Lösungsmittel, bei denen mikroskopische und makroskopische Permittivität übereinstimmen, ist  $\Delta\varepsilon = 0$  und damit  $\varepsilon^{m^*} = \varepsilon^{0^*}$  und man erhält:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{3\varepsilon^{0^*}} \quad . \quad (2.5.123)$$

Für die optischen G-Faktoren erhält man:

$$G_{\varepsilon^{\omega^*}}^{(3)*} = \frac{2}{\varepsilon^{\omega^*}(2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} + \frac{4(\varepsilon^{\omega^*} - 1)}{3\varepsilon^{\omega^*}(2\varepsilon^{\omega^*} + 1)} = \frac{2}{3\varepsilon^{\omega^*}} \quad , \quad (2.5.124)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^{(3)*} = \frac{2(\varepsilon^{2\omega^*} - 1)}{3\varepsilon^{2\omega^*}(2\varepsilon^{2\omega^*} + 1)} \quad . \quad (2.5.125)$$

### G-Faktoren für EFISH-Messungen in polaren Lösungsmitteln

Unterschiede zu unpolaren Lösungsmittel treten hier nur im statischen Fall auf. Die Ersetzung des Polarisierbarkeitsvolumens des Lösungsmittels muß hier über Gl. (2.4.36) mit der auf statische Frequenzen extrapolierten optischen Permittivität  $\varepsilon^{\infty^*} = (n^{\infty^*})^2$  des polaren Lösungsmittels erfolgen. Für polare Lösungsmittel stimmen die mikroskopische und die makroskopische Permittivität überein. Damit erhält man für den statischen G-Faktor für EFISH-Messungen in polaren Lösungsmitteln:

$$G_{\varepsilon^0}^{(3)*} = \frac{1}{\varepsilon^{0^*}(2\varepsilon^{0^*} + 1)} + \frac{2(\varepsilon^{\infty^*} - 1)}{(2\varepsilon^{0^*} + \varepsilon^{\infty^*})(2\varepsilon^{0^*} + 1)} \quad . \quad (2.5.126)$$

### 2.5.5 Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

Bei der Hyper-Rayleigh-Streuung handelt es sich im Gegensatz zur feldinduzierten Frequenzverdopplung um eine inkohärente Frequenzverdopplung. Im Unterschied zur normalen Rayleigh-Streuung wird das mit der doppelten Frequenz gestreute Licht beobachtet. Im Photonen-Bild entspricht dies der Erzeugung eines Photons der Frequenz  $2\omega$  durch die Vernichtung zweier Photonen der Frequenz  $\omega$  beim Streuprozess. Im Gegensatz zur Raman- bzw. Hyper-Ramanstreuung verläuft der Prozess elastisch, d.h. es wird keine Energie an das molekulare System übertragen oder von diesem aufgenommen.

Die Erzeugung des frequenzverdoppelten Lichts beruht auf einer nichtlinearen Lichtstreuung an Fluktuationen der Suszeptibilität  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  des Mediums. Die Streuung des Lichts tritt auch an isotropen Phasen auf, so daß auf eine Polung der Probe verzichtet werden kann. Dadurch können auch nicht dipolare Moleküle, sowie ionische Systeme untersucht werden. Glania [16] leitete in seiner Dissertation den Zusammenhang zwischen der frequenzverdoppelten Streuintensität  $J^{2\omega}$  und der einfallenden Fundamentalirradianz  $I^\omega$  sowohl mit der klassischen Streutheorie wie auch mit der molekularen Quantenelektrodynamik her und zeigte die Konsistenz dieser beiden Ansätze. Die frequenzverdoppelte Streuintensität eines Einkomponentensystems ist dabei proportional zum Quadrat der Fundamentalirradianz, zur Zahl der streuenden Teilchen  $N$  und zum Orientierungsmittelwert von quadratischen Gliedern der effektiven Polarisierbarkeit  $\bar{\beta}$ :

$$J^{2\omega} = C_{\text{HRS}} N \langle |\bar{\beta} \dots e^{2\omega} e^\omega e^{2\omega}|^2 \rangle (I^\omega)^2 \quad , \quad (2.5.127)$$

mit den Polarisationsvektoren  $e^{2\omega}$  und  $e^\omega$  der frequenzverdoppelten Welle bzw. der Fundamentalwelle im raumfesten Koordinatensystem und der Proportionalitätskonstanten  $C_{\text{HRS}}$ .

Beim HRS-Experiment wird die Signalintensität der frequenzverdoppelten Streustrahlung  $S^{2\omega}$  in Abhängigkeit der Signalintensität  $S^\omega$  der Fundamentalwelle gemessen. Primäre Meßgröße ist der quadratische Koeffizient  $C_q$ , der aus der Regression der Meßpunkte erhalten wird:

$$S^{2\omega} = C_q (S^\omega)^2, \quad \text{wobei} \quad C_q = \frac{1}{2} \frac{d^2(S^{2\omega})}{d(S^\omega)^2} \quad . \quad (2.5.128)$$

In die Meßgröße  $C_q$  gehen neben zu bestimmenden Größen zahlreiche apparative Parameter ein, die sich z. B. durch Veränderungen der Justierung, Verwendung unterschiedlicher Meßzellen und Lösungsmittel ändern können. Die Meßgröße setzt sich deshalb aus zwei Anteilen zusammen:

$$C_q = \frac{U}{F_{\text{kal}}} \quad . \quad (2.5.129)$$



$F_{kal}$  wird durch Kalibrierung der Apparatur gegen eine Substanz mit bekannter Polarisierbarkeit zweiter Ordnung erhalten und enthält alle apparativen Einflüsse. Die formale Meßgröße  $U$  enthält die auf die molekulare Zusammensetzung der Probe zurückzuführenden Einflüsse auf den quadratischen Koeffizienten  $C_q$ . Obwohl  $U$  keine Suszeptibilität darstellt, kann die HRS mit dem im Abschn. 2.3 vorgestellten PMG-MMG-Formalismus ausgewertet werden. Anstelle einer Suszeptibilität wird die Größe  $U = C_q F_{kal}$  verwendet. Formal kann analog Gln. (2.3.1) und (2.3.2) eine extensive Größe definiert werden:

$$P = C_q F_{kal} V = P_1 n_1 + P_2 n_2 \quad , \quad (2.5.130)$$

mit

$$P_J = \left( \frac{\partial P}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'_J} \quad J = 1, 2 \quad , \quad (2.5.131)$$

den partiellen molaren Größen der Substanzen  $J = 1$  und  $2$ . Analog Gln. (2.3.5–2.3.6) gilt:

$$C_q F_{kal} = \frac{1}{V} (P_1 n_1 + P_2 n_2) = P_1 c_1 + P_2 c_2 \quad . \quad (2.5.132)$$

Ersetzt man die Konzentrationen durch den Massenbruch des Gelösten analog Gl.(2.3.7) so erhält man:

$$\frac{C_q F_{kal}}{\rho} = \frac{P_1 (1 - w_2)}{M_1} + \frac{P_2 w_2}{M_2} . \quad (2.5.133)$$

Zur Bestimmung der partiellen molaren Größe ermittelt man die lineare Abhängigkeit von  $C_q/\rho$  für verschwindenden Massenbruch  $w_2$ :

$$\frac{C_q}{\rho} = \frac{C_q^*}{\rho^*} + w_2 \lim_{w_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial (C_q/\rho)}{\partial w_2} \right)_{p,T,n'_J} + \dots \quad . \quad (2.5.134)$$

Als Bestimmungsgleichung für die partielle molare Größe  $P_2^*$  erhält man dann nach Gl. (2.3.9):

$$\frac{C_q}{\rho} = \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left( \frac{P_2^*}{F_{kal} M_2} - \frac{C_q^*}{\rho^*} \right) w_2 \quad , \quad (2.5.135)$$

$$P_2^* = F_{kal} M_2 \left( \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left( \frac{\partial (C_q/\rho)}{\partial w_2} \right)^* \right) \quad . \quad (2.5.136)$$

Die zugehörige modell-molare Größe  $\pi_J$  entspricht direkt der Summe der mittleren Beiträge eines Mols Teilchen der Sorte  $J$ :

$$\pi_J = N_A \langle \bar{\beta}_J^2 \rangle \quad . \quad (2.5.137)$$

Die Größe  $P$  setzt sich additiv aus den modell-molaren Größen der Komponenten zusammen:

$$P = \pi_1 n_1 + \pi_2 n_2 = N_A \left( \langle \bar{\beta}_1^2 \rangle n_1 + \langle \bar{\beta}_2^2 \rangle n_2 \right) \quad , \quad (2.5.138)$$

$\langle \bar{\beta}_J^2 \rangle$  wird als abkürzende Schreibweise für die Orientierungsmittelwerte der quadratischen Glieder der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung verwendet. Die Orientierungsmittelwerte werden später für spezielle Bedingungen angegeben. Sie enthalten nur quadratische Produkte von Tensorkomponenten. Der Zusammenhang zwischen den Orientierungsmittelwerten der effektiven Polarisierbarkeiten und denen der feldkorrigierten Polarisierbarkeiten in Lösung ist deshalb im Onsager-Kugel-Modell gegeben durch (vgl. Gl. (2.5.114)):

$$\langle \bar{\beta}_J^2 \rangle = (F^{R2\omega})^2 (f^{H\omega} F^{R\omega})^4 \langle \beta_J^2 \rangle \quad . \quad (2.5.139)$$

Den Grenzwert der modell-molaren Größe für verschwindenden Massenbruch  $w_2$  des Gelösten Stoffes  $\pi_2^*$  erhält man nach Gl. (2.3.18) zu:

$$\pi_2^* = P_2^* - \sum_{\Omega} \left( Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega) - \varepsilon_0(\varepsilon^\Omega - 1)V_2^* \right) \frac{1}{\varepsilon_0} C_q^* F_{kal} G_{\varepsilon^\Omega}^* \quad , \quad (2.5.140)$$

$$G_{\varepsilon^\Omega}^* = \left( \frac{\varepsilon_0}{\pi_1^*} \right) \left( \frac{\partial \pi_1}{\partial \xi_k^\Omega} \right)^* \quad , \quad (2.5.141)$$

wobei sich die Summation über die Frequenzen  $\Omega = \omega$  und  $\Omega = 2\omega$  erstreckt. Die Modellvariablen  $\xi_k$  sind wieder gegeben durch  $\xi_k = \varepsilon_0(\varepsilon^\Omega - 1)$ .  $Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  sind die partiellen molaren Polarisierbarkeiten erster Ordnung des Gelösten,  $V_2^*$  ist das partielle molare Volumen.

Die modell-molare Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ist gegeben durch Gln. (2.5.137) und (2.5.139) mit  $J = 1$ . Für die Funktionen  $G_{\varepsilon^\Omega}^*$  erhält man damit analog zu den Gln. (2.5.124) und (2.5.125):

$$G_{\varepsilon^\omega}^* = \frac{4}{3\varepsilon^\omega} \quad , \quad (2.5.142)$$

$$G_{\varepsilon^{2\omega}}^* = \frac{4(\varepsilon^{2\omega} - 1)}{3\varepsilon^{2\omega}(2\varepsilon^{2\omega} + 1)} \quad . \quad (2.5.143)$$

Zur Eichung der Apparatur wird eine Substanz mit bekannter Polarisierbarkeit zweiter Ordnung vermessen. Die Auftragung des quadratischen Koeffizienten über der Dichte in Abhängigkeit des Massenbruches liefert dann für die Kalibriersubstanz den Quotienten  $P_2^*/F_{kal}$ . Daraus wird mit Gl. (2.5.140) der Quotient  $\pi_2^*/F_{kal}$  erhalten. Der Eichfaktor wird durch Vergleich mit dem nach Gl. (2.5.137) für  $J = 2$  erhaltenen Wert zugänglich.

In vielen Fällen ist der Beitrag des Lösungsmittels bei der HRS-Messung im Vergleich zur gelösten Substanz sehr klein. In diesen Fällen ist die PMQ-MMQ-Korrektur vernachlässigbar klein und man erhält aus der Auftragung nach Gl. (2.5.134) direkt die modell-molare Größe:

$$\pi_2^* = F_{kal} M_2 \left( \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left( \frac{\partial(C_q/\rho)}{\partial w_2} \right)^* \right) = F_{kal} \left( M_2 \frac{C_q^*}{\rho^*} + \left( \frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)^* \right) . \quad (2.5.144)$$

Die Achsenabschnitte der entsprechenden Auftragungen gegen  $w_2$  und  $c_2$  sind um Größenordnungen kleiner als die jeweiligen Steigungen und können in guter Näherung vernachlässigt werden. Für die Kalibriersubstanz pNA sind bei der Auftragung von  $C_q$  gegen  $c_2$  Achsenabschnitt und Steigung von der gleichen Größenordnung. Zur Ermittlung der modell-molaren Größe muß jedoch der Achsenabschnitt durch die Dichte des Lösungsmittels in  $\text{kg m}^{-3}$  geteilt werden und mit der Molekülmasse in  $\text{kg mol}^{-1}$  multipliziert werden, so daß der Beitrag des Achsenabschnitts hier um einen Faktor der Größenordnung  $10^{-4}$  kleiner ist als der Beitrag der Steigung. Man erhält dann folgenden Zusammenhang zwischen dem quadratischen Koeffizienten  $C_q$  und dem Orientierungsmittelwert der quadratischen Glieder der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung:

$$\pi_2^* = F_{kal} \left( \frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)^* = N_A \langle \bar{\beta}_2^2 \rangle . \quad (2.5.145)$$

Mit diesen Näherungen gestaltet sich die Auswertung einer konzentrationsabhängigen HRS-Messung recht einfach. Für den Quotienten der modell-molaren Größen der zu messenden Substanz und der parallel dazu gemessenen Kalibriersubstanz gilt:

$$\frac{\pi_{2,Sub}^*}{\pi_{2,kal}^*} = \frac{\left( \frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)_{Sub}^*}{\left( \frac{\partial C_q}{\partial c_2} \right)_{kal}^*} = \frac{\langle \bar{\beta}_2^2 \rangle_{Sub}}{\langle \bar{\beta}_2^2 \rangle_{kal}} . \quad (2.5.146)$$

Der Orientierungsmittelwert  $\langle \bar{\beta}_2^2 \rangle_{Sub}$  der zu untersuchenden Substanz berechnet sich aus dem Verhältnis der Steigungen der quadratischen Koeffizienten gegen die Konzentration multipliziert mit dem Orientierungsmittelwert der Kalibriersubstanz. Verwendet man ein einfaches Modell der lokalen Felder, in das keine molekülspezifischen Parameter eingehen, so kürzen sich die Feldfaktoren auch noch heraus und man erhält direkt die feldkorrigierten Größen.

### Orientierungsmittelwert

Der aus der Messung erhaltene Orientierungsmittelwert  $\langle |\bar{\beta} \dots e^{2\omega} e^\omega e^{2\omega}|^2 \rangle_\tau$  soll im folgenden näher betrachtet werden. Durch Vorgabe unterschiedlicher Polarisationsvektoren der Fundamentalwelle  $e^\omega$  und der frequenzverdoppelten Welle  $e^{2\omega}$  erhält man aus der Messung verschiedene Kombinationen von quadratischen Produkten der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung. Das raumfeste Koordinatensystem sei so gewählt, daß die Fundamentalwelle in  $Z$ -Richtung polarisiert ist und sich in  $X$ -Richtung ausbreitet (vgl. Abb. 3.5). Die frequenzverdoppelte Streustrahlung wird in einem kleinen Raumwinkel senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Fundamentalwelle detektiert, wobei der Polarisator vor dem Detektor entweder auf die  $Z$ -Richtung (parallele Detektion) oder in  $X$ -Richtung (senkrechte Detektion) eingestellt wird. Der Orientierungsmittelwert kann über folgende Vorschrift aufgelöst werden [64]:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\beta}^2 \rangle &= \langle |\bar{\beta} \dots e^{2\omega} e^\omega e^{2\omega}|^2 \rangle_\tau = \langle |\bar{\beta}_{\mu_1 \alpha_1 \beta_1} \bar{\beta}_{\mu_2 \alpha_2 \beta_2}|^2 \rangle_\tau (e_{\mu_1}^{2\omega})^* e_{\alpha_1}^\omega e_{\beta_1}^\omega e_{\mu_2}^{2\omega} (e_{\alpha_2}^\omega)^* (e_{\beta_2}^\omega)^* \\ &= \langle \mathbf{R}_{\mu_1 r_1} \mathbf{R}_{\alpha_1 s_1} \mathbf{R}_{\beta_1 t_1} \mathbf{R}_{\mu_2 r_2} \mathbf{R}_{\alpha_2 s_2} \mathbf{R}_{\beta_2 t_2} \rangle_\tau \bar{\beta}_{r_1 s_1 t_1} \bar{\beta}_{r_2 s_2 t_2} (e_{\mu_1}^{2\omega})^* e_{\alpha_1}^\omega e_{\beta_1}^\omega e_{\mu_2}^{2\omega} (e_{\alpha_2}^\omega)^* (e_{\beta_2}^\omega)^*. \end{aligned} \quad (2.5.147)$$

Dabei bezeichnen griechische Buchstaben kartesische Koordinaten im raumfesten Koordinatensystem, lateinische Buchstaben solche im molekülfesten Koordinatensystem. Das Integral über die Richtungskosinusse  $\langle \mathbf{R}_{\mu_1 r_1} \mathbf{R}_{\alpha_1 s_1} \mathbf{R}_{\beta_1 t_1} \mathbf{R}_{\mu_2 r_2} \mathbf{R}_{\alpha_2 s_2} \mathbf{R}_{\beta_2 t_2} \rangle_\tau$  kann als 15x15-Matrix ganzer Zahlen angegeben werden, die mit 3x15-Matrizen aus Kronecker-Deltas zu multiplizieren ist [64].

Für parallele Detektion erhält man folgenden allgemeinen Ausdruck für den Orientierungsmittelwert:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (8\mathcal{A} + 8\mathcal{B} + 2\mathcal{C} + 4\mathcal{D} + 8\mathcal{E}) \quad . \quad (2.5.148)$$

Für senkrechte Detektion erhält man:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} (-4\mathcal{A} - 4\mathcal{B} + 6\mathcal{C} + 12\mathcal{D} - 4\mathcal{E}) \quad , \quad (2.5.149)$$

wobei der erste Index für die Polarisation der Fundamentalwelle, der zweite Index für die der frequenzverdoppelten Welle steht. Die Terme  $\mathcal{A}$  bis  $\mathcal{E}$  enthalten  $\beta$ -Tensorkomponenten in

Form von quadratischen Gliedern:

$$\mathcal{A} = {}^2\bar{\beta} \cdot {}^1\bar{\beta} \quad , \quad (2.5.150)$$

$$\mathcal{B} = {}^2\bar{\beta} \cdot {}^2\bar{\beta} \quad , \quad (2.5.151)$$

$$\mathcal{C} = {}^1\bar{\beta} \cdot {}^1\bar{\beta} \quad , \quad (2.5.152)$$

$$\mathcal{D} = \bar{\beta}_{ijk} \cdot \bar{\beta}_{ijk} \quad , \quad (2.5.153)$$

$$\mathcal{E} = \bar{\beta}_{ijk} \cdot \bar{\beta}_{jik} \quad . \quad (2.5.154)$$

Die Terme  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  und  $\mathcal{C}$  sind Skalarprodukte der Vektorteile  ${}^1\bar{\beta}$  und  ${}^2\bar{\beta}$  des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung (vgl. Gln. (2.5.107) und (2.5.108)). Sie können deswegen nur bei solchen Molekülen zum HRS-Signal beitragen, deren Symmetrie Vektoreigenschaften ermöglicht. Die Terme  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{E}$ , die unter Beachtung der Summenkonvention für wiederholte kartesische Indizes zu bilden sind, können nicht auf Vektorteile der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung zurückgeführt werden. Für Moleküle, die symmetrieebedingt keine gerichteten Eigenschaften aufweisen können, sind diese Terme für die HRS-Signale verantwortlich.

Die allgemeinen Gleichungen für die Orientierungsmittelwerte für linear polarisierte Fundamentalwelle bei paralleler bzw. senkrechter Detektion sind bei Glania [16] angegeben.

Für **planare Moleküle der Symmetrie  $C_{2v}$**  gibt es nur vier signifikante Tensorkomponenten, von denen zwei gleich sind:  $\beta_{zzz}$ ,  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  (vgl. Abschn. 2.1.3). Dadurch vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen zu:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (24\bar{\beta}_{yzy}^2 + 24\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zyy} + 6\bar{\beta}_{zyy}^2 + 24\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zzz} + 12\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 30\bar{\beta}_{zzz}^2) \quad , (2.5.155)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} (16\bar{\beta}_{yzy}^2 - 12\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zyy} + 18\bar{\beta}_{zyy}^2 - 12\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zzz} + 8\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 6\bar{\beta}_{zzz}^2) \quad . (2.5.156)$$

Zu den Orientierungsmittelwerten tragen sowohl die vektoriellen Terme  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  und  $\mathcal{C}$ , wie auch die nicht vektoriellen Terme  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{E}$  bei.

Das Verhältnis der Orientierungsmittelwerte für parallele und senkrechte Polarisation wird als Depolarisationsverhältnis  $\rho_{ZX}^{ZZ}$  bezeichnet und kann aus den entsprechenden modellmolekularen Polarisierbarkeiten berechnet werden (vgl. Gl. (2.5.137)):

$$\rho_{ZX}^{ZZ} = \frac{\pi_{2ZZ}^*}{\pi_{2ZX}^*} = \frac{\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ}}{\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX}} \quad . \quad (2.5.157)$$

Für den Fall, daß der  $\beta$ -Tensor nur eine signifikante Komponente  $\beta_{zzz}$  enthält, wird das Depolarisationsverhältnis gleich 5. Beim Auftreten weiterer Tensorkomponenten gibt es entsprechende Abweichungen von diesem Wert, die bei Glania [16] unter Annahme von Kleinman-Symmetrie ( $\beta_{zyy} = \beta_{yzy} = \beta_{yyz}$ ) diskutiert werden. Die Abb. 2.5 und 2.6 zeigen die Abhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses vom Verhältnis der Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}/\beta_{yzy}$ .

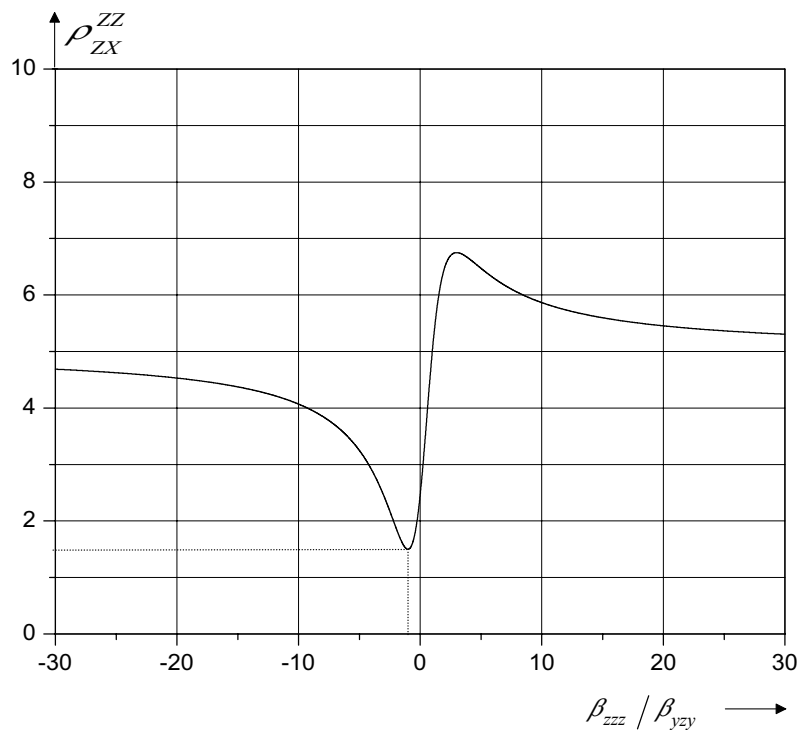


Abb. 2.5: Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}^{ZZ}$  gegen das Verhältnis der Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}/\beta_{yzy}$  für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle mit Kleinman-Symmetrie. Der Grenzfall der  $D_{3h}$ -Symmetrie ist für  $\beta_{zzz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{yyz} = -\beta_{zyy}$  enthalten.

Für **planare Moleküle der Symmetrie  $D_{3h}$**  bleiben ebenfalls vier signifikante Tensorkomponenten übrig, die aber alle den gleichen Betrag aufweisen:  $\beta_{zzz} = -\beta_{zyy} = -\beta_{yzy} = -\beta_{yyz}$  (vgl. Abschn. 2.1.3). Die Dominanz einer einzelnen Komponente ist damit von vorn herein ausgeschlossen. Kleinman-Symmetrie ist automatisch erfüllt. Bedingt durch die dreizählige Hauptsymmetrieachse können hier nur die nicht-vektoriellen quadratischen Kombinationen von Tensorelementen  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{E}$  zum Meßsignal beitragen. Man erhält für die Orientierungsmittelwerte:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (48 \bar{\beta}_{zzz}^2) \quad , \quad (2.5.158)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} (32 \bar{\beta}_{zzz}^2) \quad . \quad (2.5.159)$$

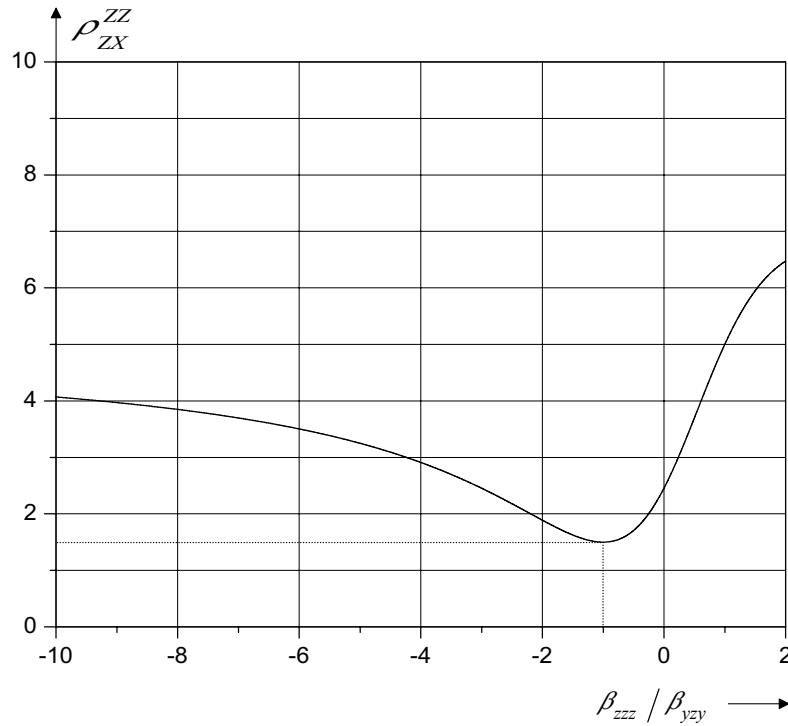


Abb. 2.6: Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}^{ZZ}$  gegen das Verhältnis der Tensor­komponenten - vergrößerter Ausschnitt.

Das Depolarisationsverhältnis  $\rho_{ZX}^{ZZ}$  ist für ein Molekül der Symmetrie  $D_{3h}$  gleich 1.5. Dieser Wert ist ein Grenzfall des  $C_{2v}$ -Depolarisationsverhältnisses für  $\beta_{zzz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{yyz} = -\beta_{zyy}$  und stellt das Minimum der Funktion dar. Bei dipolaren Verzerrungen des Moleküls, bei denen die Komponenten  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz} = \beta_{zyy} < 0$  weiterhin gleich sein sollen, die Komponente  $\beta_{zzz}$  aber an Dominanz gewinnt, konvergiert die Depolarisation wieder gegen den Wert 5.0. Dabei ist das Depolarisationsverhältnis relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen der Komponente  $\beta_{zzz}$ . So muß  $\beta_{zzz}$  auf das  $-2.2$ -fache der anderen Komponenten ansteigen, oder auf das  $-0.25$ -fache der anderen Komponenten abfallen, um ein Depolarisationsverhältnis von 2 zu bekommen.

Für **planare Moleküle der Symmetrie  $C_{3h}$**  verbleiben acht Tensor­komponenten, von denen zwei unabhängig sind:  $\beta_{zzz} = -\beta_{zyy} = -\beta_{yzy} = -\beta_{yyz}$  und  $\beta_{yyy} = -\beta_{yyz} = -\beta_{zyy} = -\beta_{zzz}$ . Dipolare Eigenschaften sind ebenso ausgeschlossen wie die Dominanz einer Einzel­komponente, weshalb für den Ursprung der HRS-Signale die gleiche Betrachtung wie bei den  $D_{3h}$ -symmetrischen Molekülen gilt. Für die Orientierungsmittelwerte erhält man damit:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} 48(\bar{\beta}_{zzz}^2 + \bar{\beta}_{yyy}^2) \quad , \quad (2.5.160)$$

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{ZX} = \frac{1}{210} 32(\bar{\beta}_{zzz}^2 + \bar{\beta}_{yyy}^2) \quad . \quad (2.5.161)$$

Der zu erwartende Wert der Depolarisation  $\rho_{ZX}^{ZZ}$  ist wieder 1.5. Eine Separation der Beiträge  $\beta_{zzz}$  und  $\beta_{yyy}$  ist wegen der linearen Abhängigkeit der Beziehungen nicht möglich.

Richtige Depolarisationsverhältnisse können nur dann erhalten werden, wenn die Meßsignale tatsächlich mit einer reinen Polarisation gemessen werden können. Dies ist, wie noch ausführlich im experimentellen Teil diskutiert werden wird, nur für den Grenzfall verschwindender Apertur  $A$  des Detektionssystems gegeben.

## 2.5.6 Berechnung einzelner Tensorkomponenten

### Eindimensionale Chromophore

Für eindimensionale Chromophore, deren spektroskopisches Verhalten durch eine einzigen parallelen elektronischen Übergang bestimmt wird, enthält der Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung nur eine einzige Komponente  $\beta_{zzz}$ . Diese läßt sich über das Zweiniveau-Modell aus den EOA-Messungen abschätzen (Gln. (2.2.33), (2.2.34)):

$$\beta_{zzz}^{2N}(2\omega) = \Delta\mu_z(\mu_z^{ag})^2 \frac{6\omega_{ag}^2}{\hbar^2(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad . \quad (2.5.162)$$

Aus EFISH-Messungen erhält man mit Gln. (2.1.36) und (2.1.37)

$${}^1\beta = {}^2\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ {}^1\beta_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \beta_{zzz} \end{pmatrix} \quad , \quad (2.5.163)$$

aus Gl. (2.5.113) unter Vernachlässigung der  $\gamma$ - Terme:

$$\zeta_{ZZZZ}^{(3)} = 3\zeta_{ZXZX}^{(3)} = \frac{1}{30} N_A \left( \frac{1}{kT} \mu_z \beta_{zzz} F_z^{R2\omega} (f_z^{H\omega} F_z^{R\omega})^2 (f_z^{H0} F_z^{R0}) \right) \quad . \quad (2.5.164)$$

Aus HRS-Messungen erhält man für eine dominante Komponente  $\beta_{zzz}$ :

$$\langle \beta^2 \rangle_{ZZ} = 5 \langle \beta^2 \rangle_{ZZ} = \frac{30}{210} \beta_{zzz}^2 \quad . \quad (2.5.165)$$

Für eindimensionale Moleküle sollten die unterschiedlichen Methoden auf den gleichen Wert  $\beta_{zzz}$  führen.



### Mehrdimensionale Chromophore der Symmetrie $C_{2v}$

Für planare mehrdimensionale Chromophore der Symmetrie  $C_{2v}$  erhält man vier signifikante Tensorkomponenten:  $\beta_{zzz}$ ,  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$ . Aus den optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen können nur dann störungstheoretische Werte für die Tensorkomponenten berechnet werden, wenn alle wichtigen Absorptionsbanden untersucht werden können, d.h. wenn die Banden ausreichend voneinander getrennt vorliegen, wie es bei der Untersuchung von N,N'-Dihexyl-4,6-dinitro-1,3-diamino-benzol (DHANB) der Fall war [49]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten dipolaren mehrdimensionalen Moleküle lassen eine solche Trennung der Banden nicht zu.

Aus der Kombination der Resultate aus HRS- und EFISH-Messungen lassen sich die signifikanten Tensorkomponenten auf mehrere Arten berechnen. Als Grundlage zur Berechnung der Komponenten sollen die folgenden Gleichungen dienen. Für die EFISH-Vektorteile erhält man für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle nur jeweils eine Vektorkomponente ungleich Null:

$${}^1\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} \quad , \quad (2.5.166)$$

$${}^2\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{yzy} \quad . \quad (2.5.167)$$

Für den Orientierungsmittelwert der HRS erhält man Gl. (2.5.155), die an dieser Stelle nochmal mit den feldkorrigierten Größen aufgeführt werden soll:

$$\langle \beta^2 \rangle_{ZZ} = \frac{1}{210} (24\beta_{yzy}^2 + 24\beta_{yzy}\beta_{zyy} + 6\beta_{zyy}^2 + 24\beta_{yzy}\beta_{zzz} + 12\beta_{zyy}\beta_{zzz} + 30\beta_{zzz}^2) \quad .(2.5.168)$$

Die HRS-Depolarisation lautet für  $C_{2v}$ -Symmetrie entsprechend mit Gl. (2.5.156):

$$\begin{aligned} \rho_{ZX} &= \frac{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}{\langle \beta^2 \rangle_{ZX}} \quad (2.5.169) \\ &= \frac{(24\beta_{yzy}^2 + 24\beta_{yzy}\beta_{zyy} + 6\beta_{zyy}^2 + 24\beta_{yzy}\beta_{zzz} + 12\beta_{zyy}\beta_{zzz} + 30\beta_{zzz}^2)}{(16\beta_{yzy}^2 - 12\beta_{yzy}\beta_{zyy} + 18\beta_{zyy}^2 - 12\beta_{yzy}\beta_{zzz} + 8\beta_{zyy}\beta_{zzz} + 6\beta_{zzz}^2)} \quad . \end{aligned}$$

Damit können die drei unterschiedlichen Tensorkomponenten auf zwei unterschiedlichen Wegen aus der Kombination der HRS- und EFISH-Daten berechnet werden:

- Berechnung aus den beiden EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Orientierungsmittelwert,
- Berechnung aus den EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Depolarisationsverhältnis.

Bei Annahme von Kleinman-Symmetrie reichen die Informationen aus der HRS (Gl. (2.5.168) und (2.5.169)), um die vier Tensorkomponenten, von denen nur zwei unterschiedliche Werte annehmen ( $\beta_{zzz}$ ,  $\beta_{zyy} = \beta_{yzy} = \beta_{yyz}$ ) zu bestimmen.

### Nichtdipolare Chromophore

Für nichtdipolare Chromophore können Informationen nur aus den HRS-Messungen gewonnen werden. Für  $D_{3h}$ -symmetrische Moleküle erhält man die vier gleichen Komponenten des  $\beta$ -Tensors direkt aus dem Orientierungsmittelwert nach Gln. (2.5.158) oder (2.5.159). Für Moleküle der Symmetrie  $C_{3h}$  erhält man nach Gln. (2.5.160) und (2.5.161) die Summe aus  $\beta_{zzz} = -\beta_{zyy} = -\beta_{yzy} = -\beta_{yyz}$  und  $\beta_{yyy} = -\beta_{yyz} = -\beta_{zyz} = -\beta_{zzy}$ , die auf Grund der linearen Abhängigkeit der beiden Gleichungen nicht aufgelöst werden kann.

## 3. EXPERIMENTELLER TEIL

In diesem Kapitel werden zunächst die untersuchten Moleküle vorgestellt. Danach werden die zur Untersuchung verwendeten Methoden vorgestellt. Danach wird auf die bei der Untersuchung aufgetretenen experimentellen Hindernisse und deren Lösung eingegangen. Gemeint sind vor allem unerwünschte Absorptionen der Substanzen im Bereich der frequenzverdoppelten Meßsignale, sowie die zum Teil enormen Fluoreszenzanteile, die zu einer Signalverfälschung bei der HRS führen. Weiterhin beschäftigt sich dieses Kapitel ausführlicher mit der Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses bei der HRS.

### 3.1 Vorstellung der Substanzen

Die Strukturformeln der untersuchten Moleküle sind in den Abb. 3.1 und 3.2 dargestellt. Die Moleküle wurden der Einfachheit halber durchnummeriert und werden im folgenden nur über ihre Nummer angegeben. Die systematische Bezeichnung der Moleküle kann Tab. 3.1 entnommen werden.

Die Substanzen wurden in der Arbeitsgruppe von PD Dr. J. J. Wolff an der Universität Heidelberg synthetisiert. Die Synthese sowie optische und nichtlinear optische Daten der Substanzen **3** und **6** finden sich in [17]. Substanz **6** wurde bereits in der Dissertation von Glania [16] untersucht und aus Gründen der Systematik in diese Arbeit aufgenommen. Die Synthese der Substanzen **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **8**, **9**, **11**, **12**, **13**, **14** und **15** sind in der Dissertation von Siegler [65] beschrieben. Die chemische Synthese der Substanz **10** findet sich in [66]. Die Substanz erreichte unseren Arbeitskreis erst nachdem die EFISH/HRS-Apparatur nicht mehr zur Verfügung stand, so daß für diese Substanz nur die optischen und elektrooptischen Daten bestimmt werden konnten. Für Substanz **7** wurde bei der Analyse der Reaktionsprodukte durch  $^1\text{H}$ -NMR festgestellt, daß ein *cis-trans*-Isomerenmisch handelt. Das Verhältnis *cis* : *trans* beträgt ungefähr 1 : 10 [65]. Alle anderen Substanzen liegen isomerenrein in den in den Abbildungen dargestellten Konformationen vor.

Als Lösungsmittel wurden Aceton und 1,4-Dioxan verwendet. Aceton wurde von der Firma Merck in spektroskopischer Reinheit bezogen. 1,4-Dioxan wurde nach der in [30] beschriebenen Prozedur gereinigt und unmittelbar vor der Verwendung durch Destillation über Natrium/Kalium-Legierung unter Argon getrocknet. In Tab. 3.2 sind die wichtigsten Daten

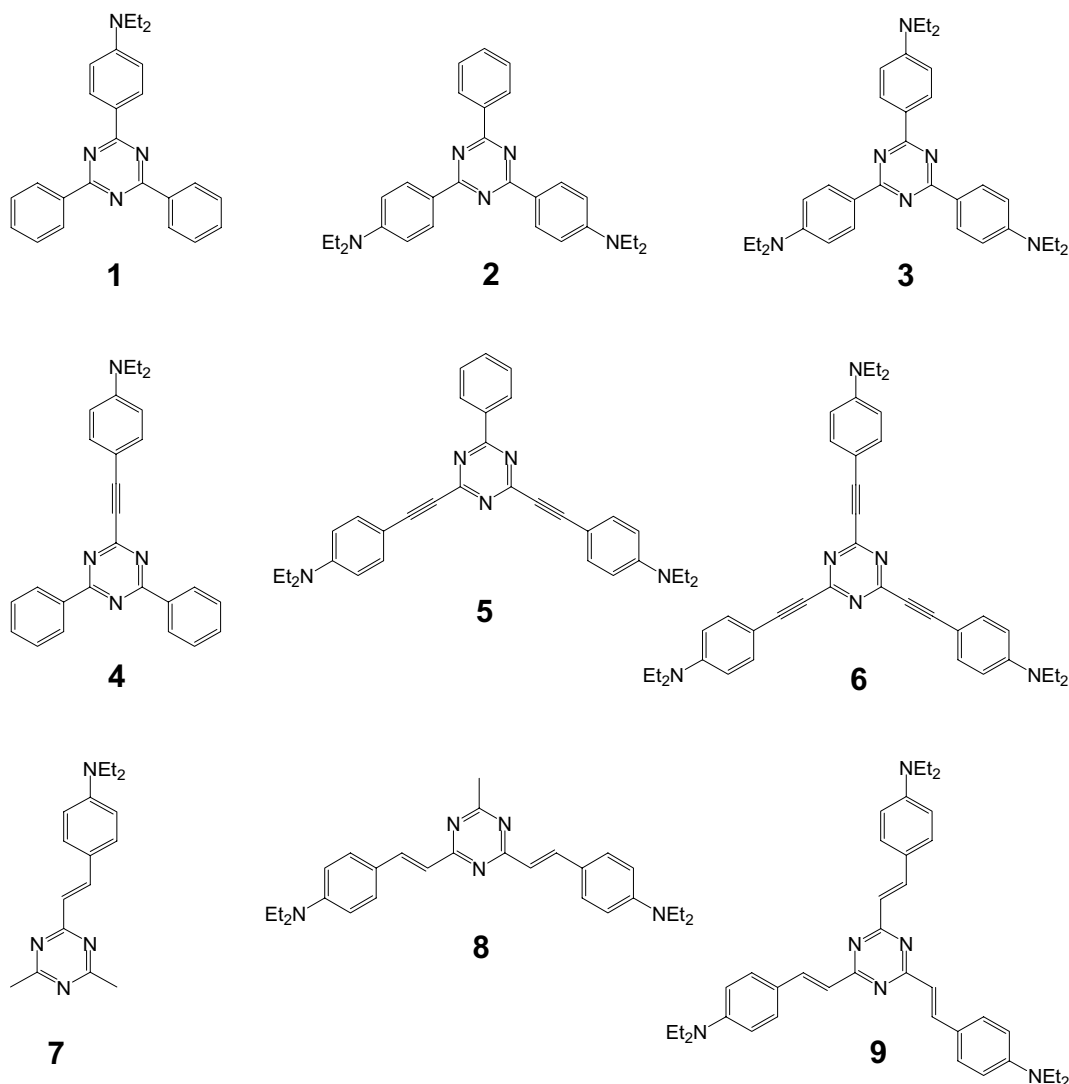


Abb. 3.1: Strukturformeln der 1,3,5-Triazin-Derivate

der Lösungsmittel zusammengestellt.

Bei der Auswahl der Lösungsmittel spielen zwei Aspekte eine wichtige Rolle: die untersuchten Substanzen müssen sich in ausreichendem Maße lösen; an die Lösungen müssen hohe Felder angelegt werden können, ohne daß es zu Überschlügen zwischen den Elektroden kommt. Aceton stellt zwar für die untersuchten Substanzen ein gutes Lösungsmittel dar, ist aber auf Grund seiner hohen statischen Permittivität  $\epsilon^{0*}$  für die EOAM nicht, und für EFISH (gepulste Spannungen) nur bedingt geeignet. Dioxan verhält sich makroskopisch unpolar und ist nach entsprechender Trocknung für EOAM und EFISH sehr gut geeignet. Dioxan stellt wegen der bereits erwähnten Wechselwirkungen (vgl. Abschn. 2.4.1) für die untersuchten Substanzen ein gutes Lösungsmittel dar.

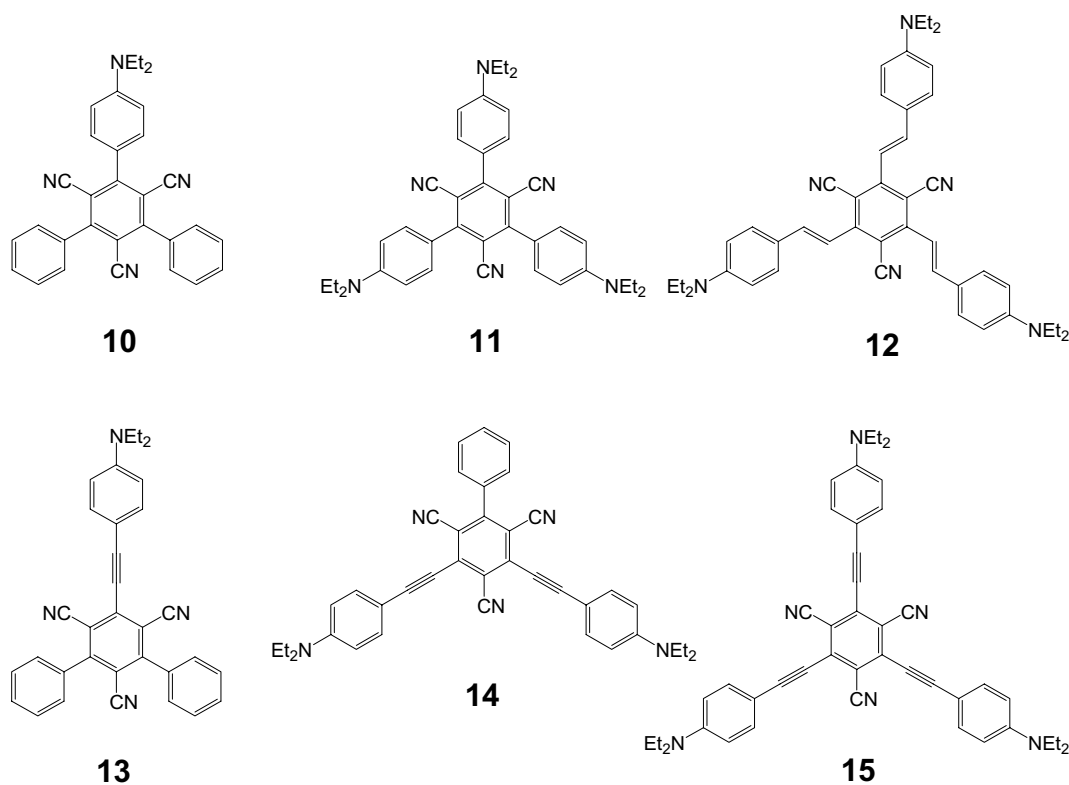


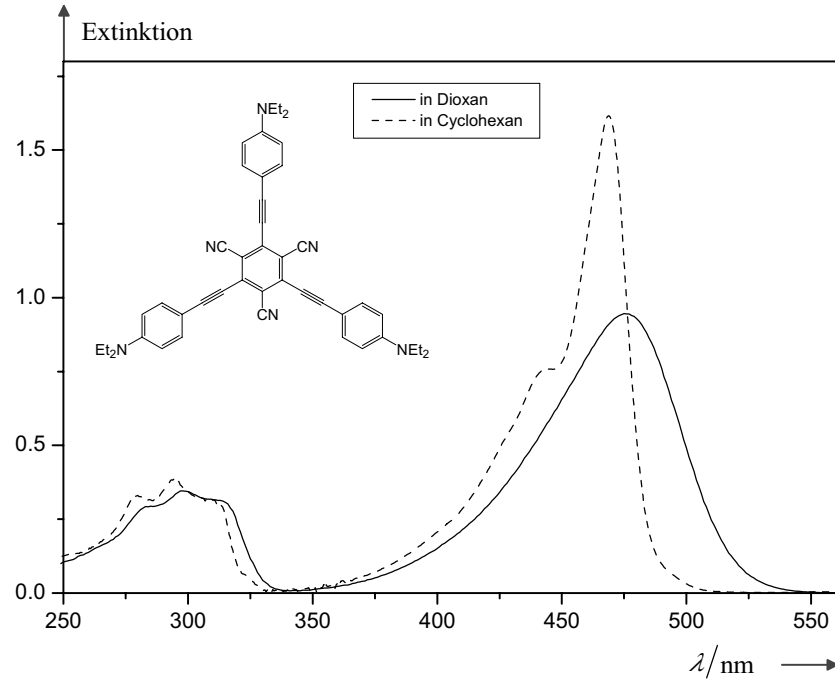
Abb. 3.2: Strukturformeln der 1,3,5-Tricyanobenzol-Derivate.

Für die HRS bedeutet der stark polare Charakter von Aceton keine Einschränkung. Er kann hier sogar von Vorteil sein, da in Aceton, im Vergleich zu Dioxan, störende Fluoreszenzanteile in meist sehr viel geringerem Maß in Erscheinung treten. Die zeitlich gesehen zuerst verfügbaren  $D_{3h}$ -Triazine **3** und **6** wurden deshalb in Aceton gemessen. Der polare Charakter von Aceton führt zu einer Bandenverbreiterung und bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, die bei den mit Phenylethynyl-Gruppen verlängerten 1,3,5-Tricyanobenzolen zu einer Vergrößerung der Absorption bei 532 nm führt und die EFISH- und HRS-Messungen unmöglich macht. In unpolaren Lösungsmitteln wie etwa Cyclohexan, sind die Banden aufgrund der geringeren Wechselwirkungen mit den gelösten Molekülen schmaler und strukturierter, so daß keine Absorption bei 532 nm auftritt. Allerdings lösen sich genau wegen dieser geringeren Wechselwirkungen die Substanzen nicht ausreichend in Cyclohexan. In Abb. 3.3 sind die Absorptionsspektren der Substanz **15** in Cyclohexan und Dioxan dargestellt.

Für diese Moleküle kommt deswegen nur Dioxan als Lösungsmittel in Frage. Um für alle Moleküle einheitliche Bedingungen hinsichtlich der lokalen Felder zu gewährleisten, wurden deshalb alle weiteren Messungen in Dioxan durchgeführt.

Tab. 3.1: Systematische Bezeichnungen der untersuchten Moleküle. Die rechte Spalte enthält die im idealisierten Fall vorliegende Symmetrie.

Mol.	Name	Symm.
1	2-(4- <i>N,N</i> -Diethylaminophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin	$C_{2v}$
2	2,4-Bis(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin	$C_{2v}$
3	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenyl)-1,3,5-triazin	$D_{3h}$
4	2-(4- <i>N,N</i> -Diethylaminophenylethynyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin	$C_{2v}$
5	2,4-Bis(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethynyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin	$C_{2v}$
6	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethynyl)-1,3,5-triazin	$D_{3h}$
7	2-(4- <i>N,N</i> -Diethylaminophenylethenyl)-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin	$C_s$
8	2,4-Bis(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethenyl)-6-methyl-1,3,5-triazin	$C_{2v}$
9	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethenyl)-1,3,5-triazin	$C_{3h}$
10	2-(4- <i>N,N</i> -Diethylaminophenyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-tricyanobenzol	$C_{2v}$
11	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenyl)-1,3,5-tricyanobenzol	$D_{3h}$
12	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethenyl)-1,3,5-tricyanobenzol	$C_{3h}$
13	2-(4- <i>N,N</i> -Diethylaminophenylethynyl)-3,5-diphenyl-1,3,5-tricyanobenzol	$C_{2v}$
14	2,4-Bis(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethynyl)-5-phenyl-1,3,5-tricyanobenzol	$C_{2v}$
15	2,4,6-Tris(4- <i>N,N</i> -diethylaminophenylethynyl)-1,3,5-tricyanobenzol	$D_{3h}$

Abb. 3.3: Absorptionsspektren von **15** in Cyclohexan und Dioxan.Tab. 3.2: Daten zu den verwendeten Lösungsmitteln bei  $T = 298$  K (nach [67]).

Lösungsmittel	1,4-Dioxan	Aceton	Cyclohexan	Methyl- cyclohexan
Strukturformel				
Molekulargewicht / $\text{g mol}^{-1}$	88.12	58.08	84.16	98.19
$\rho^*$ / $\text{kg m}^{-3}$	1026.87	785.08	773.90	766.00
$n^*(589 \text{ nm})$	1.42025	1.35612	1.424	1.420
$\varepsilon^{0*}$	2.209	20.7	2.015	2.018
$\varepsilon^{m*}$	6.000	-	-	-

Tab. 3.3: Daten zur Kalibriersubstanz pNA aus Messungen in Dioxan [30, 68]. (a): abgeschätzte Molekülhalbachsen; (b): Polarisierbarkeiten aus Refraktionsmessungen; (c): aus Permittivitätsmessungen; (d): aus optischen Absorptionsmessungen; (e): aus EOA-Messungen; (f): aus EFISH-Messungen im Onsager-Ellipsoid-Modell (g): berechnet im Zweiniveau-Modell nach Gl. (2.5.162).

$M_2$	/kg mol <sup>-1</sup>	0.13813
$a_x, a_y, a_z^{(a)}$	/10 <sup>-10</sup> m	2.3, 3.8, 5.1
$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z^{(b)}$	/10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup>	12.5, 19.2, 25.4
$\mu_z^{g(c)}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	20.8 ± 0.4
$\kappa_{max}(\lambda_{max}/\text{nm})$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	1590 (354)
$\mu_z^{ag(d)}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	16.4
$\mu_z^{g(e)}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	20.5 ± 1.2
$\Delta\mu_z^{(e)}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	30.7 ± 3.4
${}^1\beta_z^{(f)}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	27.2 ± 2.6
${}^2\beta_z^{(f)}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	27.6 ± 3.0
$\beta_{zzz}^{2N(0)(g)}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	15.7
$\beta_{zzz}^{2N(2\omega)(g)}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	31.7
$\beta_{zzz}^{2N(0)}/M_2$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> mol kg <sup>-1</sup> V <sup>-2</sup>	113.7



## 3.2 Dichte-, Permittivitäts- und Refraktionsmessungen

Die Abhängigkeit der Massendichte  $\rho$ , der Brechzahl  $n$  und der relativen Permittivität  $\varepsilon_0$  vom Massenbruch der gelösten Substanz  $w_2$  wurde durch Messung von mindestens vier Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung ermittelt. Übliche Massenbrüche liegen bei den hier behandelten Substanzen im Bereich von 0.05% bis 1%. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $(298.15 \pm 0.10)$  K im Lösungsmittel Dioxan durchgeführt.

Zur Dichtebestimmung wurde das Dichtemeßgerät DMA 60 mit der externen Meßzelle DMA 602 der Firma Paar KG (Graz) verwendet. Die Lösung wird dabei in einen U-förmigen Schwingkörper eingefüllt, dessen Schwingungsverhalten sich dadurch charakteristisch verändert. Die Meßgröße ist die Schwingungsrate. Kalibriert wird das Gerät durch Messung der Schwingungsraten von destilliertem Wasser gegen die Luftdichte oder durch Messen des reinen Lösungsmittels gegen die Luftdichte. Bei der Messung wird dann die Differenz zwischen der Dichte der Lösung und des reinen Lösungsmittels bestimmt. Die erzielbare Meßgenauigkeit der Dichtedifferenz beträgt dabei etwa  $10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ . Für die Messung werden jeweils etwa 1.5 ml Lösung benötigt.

Die Brechzahlen der Lösungen wurden mit zwei unterschiedlichen Refraktometern bestimmt, die auf dem gleichen Meßprinzip beruhen. Gemessen wird der Grenzwinkel der Totalreflektion an einem Prisma bekannter Brechzahl, auf dessen Oberfläche sich die zu messende Probe befindet. Bei dem anfangs verwendeten Pulfrich-Refraktometer der Firma Bellingham und Stanley Limited dient als Lichtquelle eine Natrium-Spektrallampe (589 nm). Die Hell-Dunkel-Grenze wird über ein Fernrohr beobachtet und der Winkel mit Teilkreis und Nonius abgelesen. Nach Umrechnung erhält man die Brechzahl der Probe mit einer Meßgenauigkeit von  $5 \cdot 10^{-5}$ . Später wurde ein automatisches Refraktometer der Firma Dr. Kernchen GmbH (Seelze) verwendet. Als Lichtquelle dient hier eine LED, deren Spektrum durch einen Interferenzfilter auf Licht der Wellenlänge 589 nm beschränkt wird. Als Meßprisma dient ein synthetischer Saphir, die Hell-Dunkel-Grenze wird über ein CCD aus 1024 Photodioden in 25  $\mu\text{m}$  Abstand bestimmt. Nach Kalibrierung der Skala gegen Luft und destilliertes Wasser wird die Brechzahl der Probe mit einer Auflösung von  $2 \cdot 10^{-5}$  angezeigt. Für die Messung wird ein Probenvolumen von ca. 1 ml benötigt.

Die Messung der relativen statischen Permittivitäten beruht auf der Änderung der Kapazität eines Zylinderkondensators dessen Dielektrikum die eingefüllte Lösung darstellt. Die Meßzelle und ein parallel dazu geschalteter Meßdrehkondensator sind Teile eines Oszillators. Die von diesem Oszillator erzeugte Frequenz wird mit einem Referenzoszillator in einem Mischer zur Überlagerung gebracht und die entstehenden Schwebungen nach anschließender Verstärkung auf dem Leuchtschirm einer Braunschen Röhre zur Anzeige gebracht. Die Summe

beider oben genannten Kapazitätswerte wird durch Veränderung des Meßdrehkondensators so eingestellt, daß dieselbe Frequenz entsteht wie im Referenzoszillator. Die Stellung des Meßdrehkondensators kann über eine doppelt übersetzte Präzisionsskala sehr genau abgelesen werden. Kalibriert wird die Skala über die Messung verschiedener Lösungsmittel bekannter Permittivität. Eine speziell angefertigte Glasapparatur ermöglicht es die Messung unter Schutzgas (Stickstoff) durchzuführen, was insbesondere für die Messungen in Dioxan aufgrund der in Luft rasch eintretenden Autoxidation für die Meßgenauigkeit von entscheidender Bedeutung ist. Die Permittivitätsdifferenz der Probelösungen zum verwendeten Lösungsmittel kann mit einer Genauigkeit von  $1 \cdot 10^{-5}$  bestimmt werden. Für die Messung wird jeweils ca. 40 ml Lösung benötigt.

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Experimente ist in den Arbeiten von Becker [69] und Geelhaar [70], sowie in einem Übersichtsartikel von Baumann [44] zu finden.

### 3.3 Optische Absorptionsmessungen

Optische Absorptionsmessungen im UV/VIS-Bereich wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin-Elmer (Modell 340) in zylindrischen Suprasil-Quarzküvetten verschiedener Schichtdicken bei  $(298.15 \pm 0.1)$  K aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei einer spektralen Bandbreite von 1 nm. Die Schrittweite betrug für Messungen, die zur Ableitungsbildung bei der Elektrooptik verwendet wurden je nach Datenmenge 0.1 oder 0.2 nm, ansonsten 1 nm. Die Wellenlängengenauigkeit wird vom Hersteller mit 0.2 nm angegeben. Die Mittelung über mehrere Meßvorgänge ergibt im Extinktionsbereich zwischen 0.2 und 1.5 eine Standardabweichung von unter  $1 \cdot 10^{-3}$ . Die untere Grenze für die Wellenlänge liegt bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel bei ca. 220 nm. Zur Herstellung geeigneter Konzentrationen wurden Einwaagen im Bereich unter 100  $\mu\text{g}$  benötigt, so daß die Reproduzierbarkeit der Extinktionskoeffizienten bei gut löslichen Substanzen hauptsächlich durch die Genauigkeit der verwendeten Ultramikrowaage (Mettler UM 3) begrenzt wird und bei etwa 1% liegt. Für schlecht lösliche Substanzen kann diese Genauigkeit nur mit sehr großem Aufwand erreicht werden.

### 3.4 Elektrooptische Absorptionsmessungen

Die Apparatur zur Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde in den Arbeiten von Baumann [44, 71] und Böhm [72] ausführlich beschrieben. Abb. 3.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Apparatur.

Die Anordnung der optischen Elemente entspricht dem eines einfachen Einstrahl-Ab-

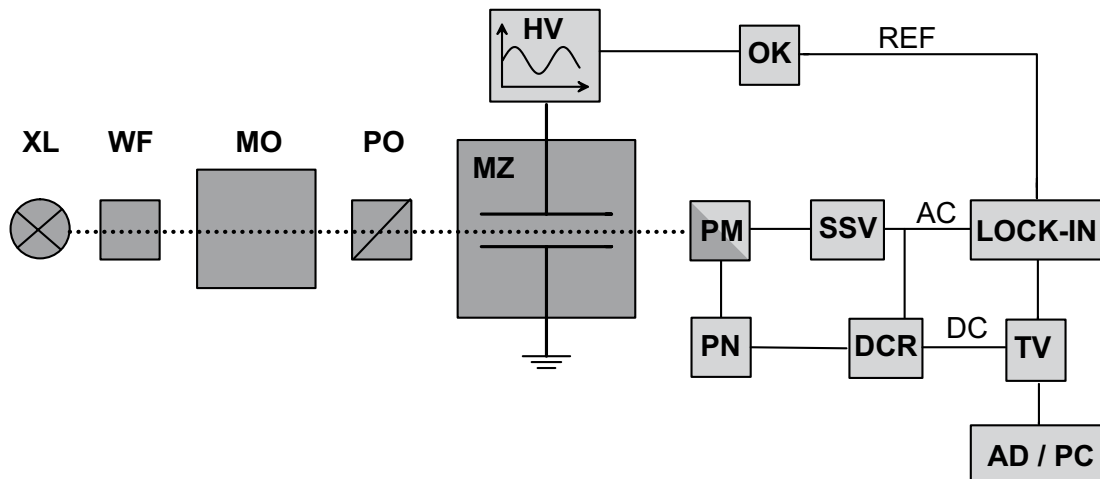


Abb. 3.4: Skizze der Meßanordnung für elektrooptische Absorptionsmessungen.

**XL**: Xenonlampe, **WF**: Wärmefilter, **MO**: Monochromator, **PO**: Polarisator, **HV**: Hochspannungsversorgung, **MZ**: Meßzelle, **PM**: Photomultiplier, **SSV**: Vorverstärker, **DCR**: DC-Regel­einheit, **PN**: geregelte Photomultiplier-Spannungsversorgung, **OK**: Optokoppler, **LOCK-IN**: Lock-In-Verstärker, **TV**: Trennverstärker, **AD / PC**: PC mit Analog-Digital Wandler.

sorptionsspektrometers. Aus dem Licht der Xenonlampe **XL** (Zeiss LX501 mit Leuchtmittel Osram XBO 450W/2), deren Wärmestrahlung zum Schutz des nachfolgenden Doppelprismen-Monochromators **MO** (Zeiss MM12) durch einen Wärmefilter **WF** abgeschirmt ist, wird durch den Monochromator die jeweils gewünschte Wellenlänge selektiert. Die spektrale Bandbreite wird bei etwa 1 nm konstant gehalten. Der Polarisator **PO** vor der Meßzelle erzeugt linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationsrichtung parallel oder senkrecht zum elektrischen Feld in der Zelle **MZ** eingestellt werden kann. Der Grundkörper der Meßzelle besteht aus Teflon, der Elektrodenabstand beträgt 3 mm, die durchstrahlte Schichtdicke der Zelle beträgt 30 mm, die Elektrodenflächen haben die Form eines an allen Kanten stark abgerundeten Quaders mit quadratischer Elektrodenfläche (Kantenlänge von ca. 20 mm), so daß in der Zelle kein homogenes Feld verwirklicht ist. Das benötigte Probenvolumen beträgt ca. 8 ml. An die Elektroden wird (im Falle von Dioxan als Lösungsmittel) eine Gleichhochspannung von  $U_g \approx 22000$  V, und eine Wechselhochspannung mit einer Amplitude von  $U_w \approx 10000$  V angelegt (**HV**). Mit dem Photomultiplier **PO** (Typ THORN-EMI 9558QB) wird das optische Signal erfaßt und in einen der Photonenstromdichte proportionalen elektrischen Strom konvertiert, der wiederum in einem Vorverstärker **SSV** (Typ Ithaco 164) in eine verstärkte Spannung umgewandelt wird. Das Photomultipliersignal wird im Vorverstärker mittels Tiefpaßfilter in ein modulier-

tes und ein unmoduliertes Gleichspannungssignal aufgetrennt. Der Gleichspannungsanteil des Meßsignals dient als Eingangssignal der DC-Regeleinheit **DCR**, die die Hochspannung des Photomultipliernetzgerätes **PN** (Heinzinger HNLC 2000-5) an wechselnde Signalstärken anpaßt, um so immer im optimalen Empfindlichkeitsbereich des Photomultipliers zu arbeiten. Die Regeleinheit stellt ein dem DC-Signal entsprechendes Ausgangssignal  $P_0$  zur Verfügung. Der Wechselspannungsanteil des Meßsignals dient als Eingangssignal eines phasensensitiven Verstärkers **LOCK-IN** (Ithaco Dynatrac 393). Der Lock-In-Verstärker erhält über den Optokoppler **OK** ein Referenzsignal von der Wechselhochspannungsquelle und verstärkt selektiv nur den Anteil des Meßsignals, der mit der einfachen Frequenz ( $P_\omega$ ) oder der doppelten Frequenz ( $P_{2\omega}$ ) der Referenzspannung moduliert ist. Meßsignal und Referenzsignal haben bei Messungen in flüssigen Medien eine feste Phasendifferenz, die am verwendeten Ein-Phasen-Lock-In-Verstärker eingestellt werden muß. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers und das der DC-Regeleinheit werden über einen Analog-Digital-Wandler **AD** (Keithley  $\mu$ -CDAS-8-PGA) mit einem Personal Computer **PC** (IBM 55SX) erfaßt. Zu galvanischen Trennung ist zwischen Detektionselektronik und AD-Wandler ein Trennverstärker **TV** eingebaut. Der Quotient aus dem modulierten Signal  $P_\omega$  und dem DC-Signal  $P_0$  wird im Rechner ermittelt, graphisch dargestellt und abgespeichert. Das Spektrum wird im allgemeinen in 2 nm Schritten abwechselnd für parallel zum elektrischen Feld polarisiertes Licht ( $\varphi = 0^\circ$ ) und senkrecht zum Feld polarisiertes Licht ( $\varphi = 90^\circ$ ) aufgenommen. Die Wellenlängeneinstellung muß per Hand vorgenommen werden. Die Signale werden fortlaufend erfaßt und je nach Signalqualität über 1 bis 5 min gemittelt. Für sehr gute Signale können oft sogar kürzere Meßzeiten gewählt werden. Die untere Grenze für die Wellenlänge liegt bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel, bedingt durch Eigenabsorption, bei ca. 270 nm. Zur Kalibrierung der Apparatur dienen die bekannten, mit einer speziellen Zelle (homogenes Feld, definierter Elektrodenabstand) absolut gemessenen  $L$ -Werte der Substanz p-Amino-p'-nitro-biphenyl in Dioxan [73]. Die  $L$ -Werte berechnen sich mit der aus der Kalibrierung erhaltenen Konstanten  $C_{kal}$  nach:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = C_{kal} \frac{P_\omega}{P_0 E U_g U_w} , \quad (3.4.1)$$

wobei  $E$  die Extinktion der Lösung in der Meßzelle bedeutet. Die Kalibrierung enthält neben konstanten Verstärkungsfaktoren vor allem die Einflüsse einer inhomogenen Feldverteilung in der Zelle auf die Messung. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $T = (298.15 \pm 0.1)$  K aufgenommen.

### 3.5 Feldinduzierte Frequenzverdopplung

Die Messungen der feldinduzierten Frequenzverdopplung wurden an einer Apparatur durchgeführt, die in den Arbeiten von Wortmann [30] und Krämer [74] im Detail beschrieben ist. Das grundlegende Meßprinzip wurde bereits in Abschn. 2.5.4 vorgestellt. Die Realisierung in Form einer computergesteuerten Meßeinrichtung ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Ein gütegeschalteter **Nd:YAG**-Laser (Lumonics HY 200,  $\lambda = 1064$  nm, TEM<sub>00</sub>, Pulsenergie 63 mJ, Pulsbreite 10 ns, Repetitionsrate 20 Hz) liefert horizontal zur Tischebene polarisierte Pulse, die nach Umlenkung durch einen Spiegel **S** mittels einer  $\lambda/2$ -Platte in die Vertikale gedreht werden. Ein Strahlteiler **ST** zweigt danach ca. 20 % der Intensität an einen Referenzstrahlengang ab. Nach Ausfilterung eventuell noch vorhandener sichtbarer Anteile durch den Farbglasfilter **F1** wird das Licht von der Linse **L1** in den Referenzkristall **RK** fokussiert. Die Grundwelle wird durch den harmonischen Strahlteiler **HS** von der frequenzverdoppelten Welle abgetrennt und durch ein Energiemeßgerät **EM** (Laser Precision RM 6600 mit pyroelektrischen Meßköpfen RjP-735) detektiert ( $s_R^\omega$ ). Die frequenzverdoppelte Welle durchläuft zunächst einen IR-Block-Filter **F2**, dann den Interferenzfilter **IF**, der nur Licht der Wellenlänge 532 nm bei einer Bandbreite von 3 nm passieren läßt, bevor sie durch den Photomultiplier **PM** (THORN-EMI 9893B/350 mit Meßkopf B2F/RFI) detektiert wird ( $s_R^{2\omega}$ ).

Im Probestrahlangang kann durch den variablen Abschwächer **VA** die Pulsenergie reduziert werden, um Beschädigungen an Zellglasfenstern auszuschließen. Der Laserstrahl wird danach durch einen Spiegel **S** umgelenkt und passiert eine Verzögerungsplatte  $\lambda/2$  und einen Glan-Laser-Polarisator **PO**. Diese Kombination ermöglicht eine beliebige Drehung und exakte Festlegung der Polarisationsrichtung. Wieder werden eventuell vorhandene sichtbare Anteile durch den Farbglasfilter **F1** ausgefiltert und die Fundamentalwelle durch Linse **L1** in die Meßzelle **MZ** fokussiert, die sich in einem Thermostatisierblock befindet, der auf einem motorisierten Verschiebetisch montiert ist. In der Meßzelle befindet sich die zu untersuchende Probelösung in einer keilförmigen Aussparung (Länge 63 mm, zentrale Breite 2.5 mm, Keilwinkel 1°) einer 2 bzw. 2.5 mm dicken Glasplatte, deren für die Durchstrahlung relevanten Seitenflächen poliert sind. Oberhalb und unterhalb der Aussparung befinden sich Elektroden, die im durchstrahlten Probevolumen und im angrenzenden Glasbereich ein weitgehend homogenes elektrisches Feld erzeugen. An den Elektroden liegt eine gepulste Hochspannung zwischen 8 und 10 kV an, die vom Hochspannungspulser **HVP** synchron zum Lichtpuls ebenfalls mit 20 Hz und einer Pulsdauer von ca. 15  $\mu$ s geliefert wird. Der Elektrodenabstand ist von außen meßbar und beträgt je nach verwendeter Glasstärke und Zustand der im Lösungsmittel aufquellenden Dichtungen ca. 2.7 bzw. ca. 3.2 mm.

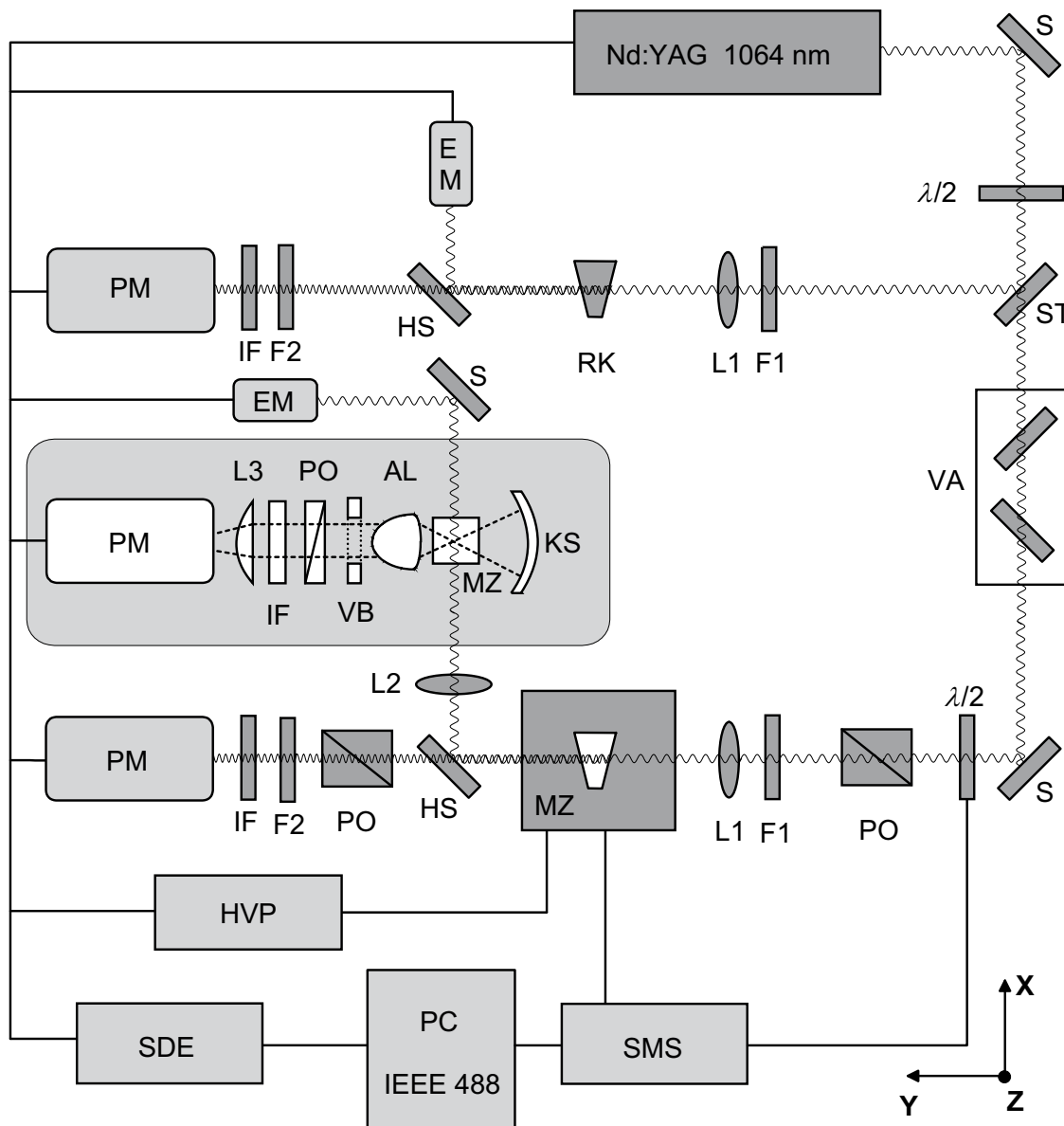


Abb. 3.5: Skizze der Meßanordnung für EFISH- und HRS-Messungen (grau unterlegt).

**Nd:YAG:** Laser, **S:** Spiegel,  $\lambda/2$ : Verzögerungsplatte  $\lambda/2$ , **ST:** Strahlteiler, **VA:** Variabler Abschwächer, **PO:** Polarisator, **F1:** Filter zur Blockierung sichtbaren Lichts, **L1:** Linse zur Fokussierung auf MZ bzw. RK, **MZ:** EFISH-Meßzelle mit keilförmigen Probenvolumen, **RK:** Quarz Referenzkristall, **HS:** Harmonischer Strahlteiler, **F2:** IR-Block-Filter, **IF:** Interferenzfilter 532 nm, **L2:** Linse zur Fokussierung in die HRS-Meßzelle, **KS:** Konkavspiegel, **AL:** asphärische Linse, **VB:** variable Blende, **L3:** Linse zur Bündelung des Lichts auf den Photomultiplier, **PM:** Photomultiplier, **EM:** Energiemesser für Laserpulsenergie, **HVP:** Hochspannungspulser, **SDE:** Synchronisations- und Detektionselektronik, **SMS:** Schrittmotorsteuerung für EFISH-Zelle und Energieverstellung im Probenstrahlengang, **PC IEEE 488:** PC mit IEEE488-Schnittstellenkarte.

Während des Meßvorgangs wird die Meßzelle entlang des Keils senkrecht zur Durchtrittsrichtung um ca. 10 mm verschoben, wodurch eine Änderung der durchstrahlten Schichtdicke um ca. 170  $\mu\text{m}$  erreicht wird. Ein harmonischer Strahlteiler **HS** separiert wiederum das Signal der Grundwelle ( $s_P^\omega$ ) und das der frequenzverdoppelte Welle ( $s_P^{2\omega}$ ). Erstere wird analog zum Referenzstrahlengang durch das Energiemeßgerät **EM** erfaßt, letztere durch den Photomultiplier **PM**, wobei die detektierte Polarisationsrichtung durch den Polarisator **PO** festgelegt werden kann.

Die Synchronisations- und Detektionselektronik **SDE**, besteht im wesentlichen aus einem Delay-Generator DG535 von SI-Spectroscopy Instruments und einem Boxcar-System der Firma Stanford Research Systems. Der Delay-Generator gibt die Repetitionsfrequenz von 20 Hz für den Laser vor. Über einstellbare Delays werden der Hochspannungspulser und die Boxcar-Verstärker getriggert. Die Boxcar-Verstärker integrieren die in den Photomultipliern erzeugten Signale pulswise bei einer Gate-Weite von 50 ns immer nur dann, wenn auch tatsächlich ein Meßsignal vorhanden ist. Über ein **IEEE488.1** Interface (Firma INES) werden die Steuerkommandos vom **PC** an die einzelnen Geräte der Apparatur übertragen und umgekehrt die Meßwerte zum PC transferiert.

Als primäres Meßsignal der EFISH-Messung wird die relative Größe

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

bestimmt. Der erste Faktor ist der Mittelwert des pulswise berechneten Quotienten der frequenzverdoppelten Signale in den beiden Strahlengängen. Die Mittelung erstreckt sich über 300 Pulse pro Meßpunkt. Durch pulswise Quotientenbildung der beiden Signale werden Fluktuationen der Laserpulsenergien eliminiert, was zu einer erheblichen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt [74]. Der zweite Faktor in Gl. (3.5.1) ist das Quadrat des Quotienten der Fundamentalpulsenergie in den beiden Strahlengängen. Dieses Verhältnis kann sich im Laufe eines Tages oder von Tag zu Tag durch Temperaturabhängigkeiten in den Strahlengängen im Prozentbereich ändern und wird daher bei jedem Meßpunkt neu bestimmt und eingerechnet.

Nach Gl. (2.5.100) folgt für die periodische Abhängigkeit dieser Größe von der optischen Weglänge  $Y$

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

Abwechselnd zu Lösungen der zu untersuchenden Substanz ( $P = L$ ), wird als Kalibrierstandard ein keilförmig geschliffener (Keilwinkel  $1^\circ$ )  $\alpha$ -Quarzkristall ( $P = Q$ ) mit bekannter

Suszeptibilität in einer isorefraktiven Flüssigkeit in einer den Meßzellen baugleichen Zelle im Probenstrahlengang vermessen. Es werden mindestens vier verschiedene konzentrierte Lösungen der zu untersuchenden Substanz vermessen. Das benötigte Probenvolumen beträgt ca. 3 ml. Die Massenbrüche der Lösungen liegen bei Substanzen mit kleinen Nichtlinearitäten im Prozentbereich. Substanzen mit sehr großen Nichtlinearitäten können auch noch mit Massenbrüchen im Bereich von  $10^{-3}$  % gemessen werden.

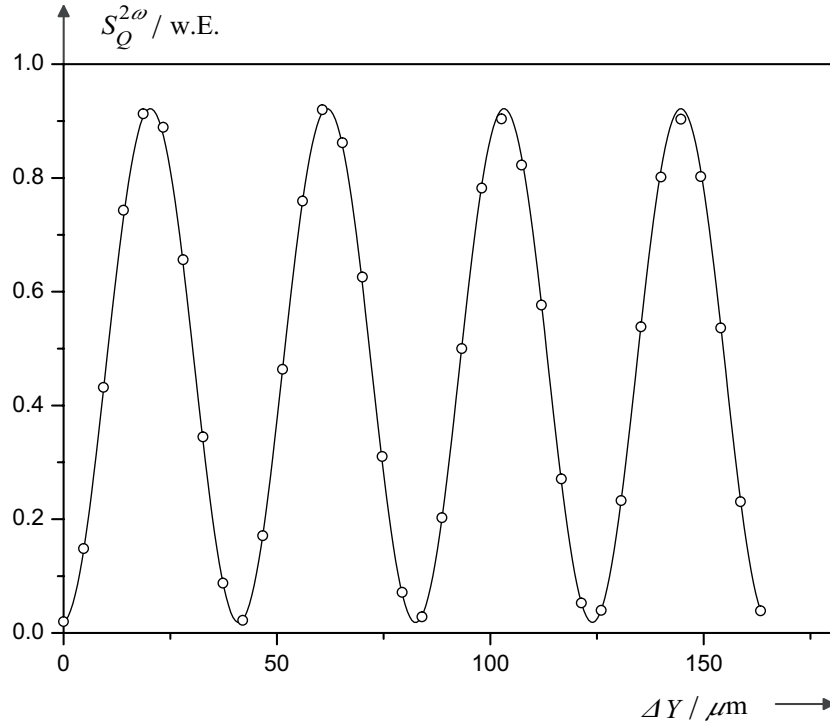


Abb. 3.6: Meßpunkte und Fitkurve der periodischen Weglängenabhängigkeit des frequenzverdoppelten Signals für die Kalibrierung mit einem Quarzkristall ( $l_{cQ} = 20.7\mu\text{m}$ ,  $A_Q = 0.904$ ,  $B_L = 0.018$ ,  $G = 16.6\mu\text{m}^2$ ,  $A_Q^0 = 0.931$ ).

Durch nichtlineare Regression können aus den punktweise bestimmten Werten für  $S_L^{2\omega}(Y)$  und  $S_Q^{2\omega}(Y)$ , die Amplituden  $A_P$ , die Kohärenzlängen  $l_{cP}$  (vgl. Gl. (2.5.95)) und die Offsets  $B_P$  ( $P = L, Q$ ) bestimmt werden.

Die Abbn. 3.6 und 3.7 zeigen die periodischen Abhängigkeiten des frequenzverdoppelten Signals als Funktion der relativen optischen Weglänge  $\Delta Y = Y - Y_0$  bezüglich eines willkürlichen Ursprungs  $Y_0$  für eine Kalibriermessung mit dem Quarzkeil und eine typische EFISH-Messung am Beispiel der Substanz **1**. Bei der Quarzmessung befindet sich zusätzlich ein Graufilter der Transmission  $7.814 \cdot 10^{-5}$  im Probenstrahlengang, unmittelbar vor dem Interferenzfilter (in Skizze nicht eingezeichnet), um das sehr große frequenzverdoppelte Signal des Quarzkristalls auf ein Maß abzuschwächen, das der Empfindlichkeit der Appatur



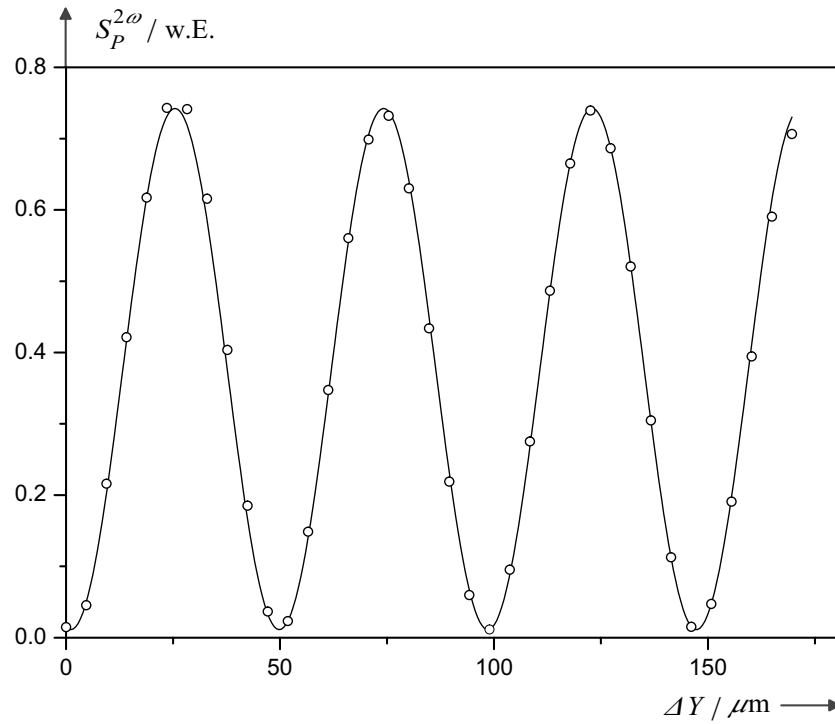


Abb. 3.7: Meßpunkte und Fitkurve der periodischen Weglängenabhängigkeit des frequenzverdoppelten Signals für eine EFISH-Messung der Substanz **1** in Dioxan ( $w_2 = 0.0125$ ,  $l_{cL} = 24.4\mu\text{m}$ ,  $A_L = 0.731$ ,  $B_L = 0.012$ ,  $G = 17.7\mu\text{m}^2$ ,  $A_L^0 = 0.747$ ).

angepaßt ist. Die Amplitude der Kalibriermessung in Abb. 3.6 ist deshalb mit einem Faktor  $1/7.814 \cdot 10^{-5}$  zu multiplizieren.

Die Offset-Signale sind Folge des endlichen Spotradius  $w$  des fokussierten Gaußstrahls, der bei der keilförmigen Geometrie des Probenvolumens zu einer Reduktion der Amplitude  $A_P$  des Meßsignals gegenüber der maximal möglichen Amplitude  $A_P^0$  führt. Die Korrektur von  $A_P$  wurde von Wortmann [30] wie folgt angegeben:

$$A_P^0 = A_P + 2B_P = \frac{A_P}{F_P} = \frac{A_P}{1 - G/l_{cP}^2} \quad , \quad P = L, Q \quad , \quad (3.5.3)$$

$$G = \frac{1}{16} \pi^2 \theta^2 w^2 \quad , \quad (3.5.4)$$

wobei  $\theta$  der Keilwinkel der Meßzelle bzw. des Quarzkeiles bedeutet. Da  $w$  nicht genau bekannt ist, kann  $G$  nicht aus Gl. (3.5.4) bestimmt werden.  $G$  kann aktuell bei jeder Messung aus der Amplitude und dem Offset durch Umformung des in Gl. (3.5.3) gegebenen Zusammenhangs berechnet werden. Für kleine Meßsignale ist das erhaltene Offset und damit auch die

Größe  $G$  mit merklichem Fehler behaftet.  $G$  wurde deshalb aus Messungen von 2,6-Dimethyl-4-nitro-N,N-dimethyl-anilin in Lösungsmittelgemischen aus Tetrachlormethan und Schwefelkohlenstoff für verschiedene Kohärenzlängen zu  $G = (12.5 \pm 0.8)\mu\text{m}^2$  bestimmt [74]. Dieser Wert wird für alle Messungen zur Berechnung der korrigierten Amplituden  $A_P^0$  aus Gl. (3.5.3) verwendet.

Ein Vergleich mit Gl. (2.5.100) ergibt für die korrigierten Amplituden:

$$A_L^0 C = F_L A_L C = \left( \frac{\chi_L^{(2)} l_{cL}}{(n_L)^{3/2}} - \frac{\chi_G^{(2)} l_{cG}}{(n_G)^{3/2}} \right)^2, \quad (3.5.5)$$

$$A_Q^0 C = F_Q A_Q C = \left( \frac{\chi_Q^{(2)} l_{cQ}}{(n_Q)^{3/2}} \right)^2. \quad (3.5.6)$$

Die Nichtlinearität von Quarz bei 1064 nm wird mit  $d_{11} = 0.5 \text{ pm/V}$  angegeben (Ref. [75] S. 671), wobei folgender Zusammenhang gilt:

$$\mathbf{d}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \chi^2(-2\omega; \omega, \omega) \quad . \quad (3.5.7)$$

Die Kohärenzlänge  $l_{cQ}$  beträgt  $20.65 \mu\text{m}$ , die Brechzahl ist  $n_Q = 1.541$ . Damit erhält man  $\chi_Q^{(2)} l_{cQ}/(n_Q)^{3/2} = 2.73 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{V}^{-1}$ . Aus der Quarz-Messung kann somit die Apparatekonstante  $C$  bestimmt werden.<sup>1</sup>

Durch Auflösen der Gl. (3.5.5) unter Verwendung von Gl. (2.5.78) erhält man für die gesuchte Suszeptibilität dritter Ordnung der Lösung:

$$\frac{\chi_L^{(3)}}{(n_L)^{(3/2)}} = \left( \frac{\chi_G^{(3)} l_{cG}}{(n_L)^{(3/2)}} \pm \frac{(A_L^0 C)^{1/2}}{3 E^0} \right) \frac{1}{l_{cL}} \quad (3.5.8)$$

$$= \left( \frac{\chi_G^{(3)} l_{cG}}{(n_L)^{(3/2)}} \pm \left( \frac{A_L^0}{A_G^0} \right)^{1/2} \frac{\chi_Q^{(2)} l_{cQ}}{(n_Q)^{(3/2)}} \frac{d}{3 U} \right) \frac{1}{l_{cL}}, \quad (3.5.9)$$

wobei in der zweiten Gleichung die Konstante  $C$  durch Umstellung von Gl. (3.5.6) eingesetzt wurde.  $d$  bezeichnet den Elektrodenabstand, der bei jeder Messung mittels einer Mikrometerschraube bestimmt wird,  $U$  ist die an die Zelle angelegte Spannung,  $E^0$  das statische elektrische Feld.

<sup>1</sup> In früheren Arbeiten [30, 74] wurden die Suszeptibilitäten  $\mathbf{d}$  anstelle der  $\chi^{(2)}$  verwendet. Daraus ergibt sich ein Faktor zwei gegenüber dem hier angegebenen Wert für Quarz. In den Programmen zur EFISH-Auswertung wird die alte Definition verwendet. Aus historischen Gründen wird dort eine andere Definition der Kohärenzlänge  $l_c$  verwendet, die um einen Faktor zwei größere Werte ergibt. Damit ist der in den Programmen verwendete Wert für die Nichtlinearität insgesamt um einen Faktor vier größer als der hier angegebene Wert.

Zur Bestimmung der Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi_L^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  nach Gl. (3.5.8) muß der Beitrag der verwendeten Zellgläser bestimmt werden. Diese wurden von Krämer [74] durch Messungen der reinen Lösungsmittel Chloroform, Tetrachlormethan und Toluol mit bekannten nichtlinearen Suszeptibilitäten bestimmt. Für die Messungen wurden Zellgläser aus unterschiedlichen Materialien verwendet, deren Daten in Tab. 3.4 <sup>2</sup> aufgelistet sind.

Tab. 3.4: Daten zu den verwendeten Zellgläsern.

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

Die für die Auswertung erforderliche mittlere Brechzahl der Lösung  $n_L$  wird unter Verwendung einer aus der Cauchy-Dispersionsbeziehung [76] abgeleiteten, von Wortmann [30] angegebenen Dispersionskorrektur berechnet:

$$n_L = n(\lambda') + \frac{\lambda_0^3}{12 l_{cL}} \left( \frac{5}{2 \lambda_0} - \frac{1}{(\lambda')^2} \right) , \quad (3.5.10)$$

mit der Fundamentalwellenlänge  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ , der Kohärenzlänge der Meßlösung  $l_{cL}$  und einer bekannten Brechzahl  $n(\lambda')$  bei der Wellenlänge  $\lambda'$ . Brechzahl und Dichte lassen sich für jede gemessene Lösung aus Kenntnis der partiellen molaren Polarisierbarkeit  $Z_2^{(1)}(-\omega; \omega)$  und des partiellen molaren Volumens  $V_2^*$ , sowie den Daten für das reine Lösungsmittel  $n^*$  und  $\rho^*$  berechnen. Damit kann für jeden Massenbruch die Größe  $\chi_L^{(3)}/\rho_L$  berechnet werden.

Die EFISH-Messungen werden für zwei unterschiedliche Polarisationsbedingungen durchgeführt. Der Polarisator vor dem Photomultiplier im Probenstrahlengang läßt nur Licht passieren, das vertikal zur Tischebene ( $Z$ -Richtung im raumfesten Koordinatensystem) polarisiert ist. Die Polarisation der Fundamentalwelle wird entweder parallel ( $Z$ -Richtung) oder senkrecht ( $X$ -Richtung) gewählt. Aus der Auftragung der Suszeptibilitäten  $\chi_{ZZZZ}^{(3)}/\rho$  und  $\chi_{ZXZX}^{(3)}/\rho$  gemäß Gl. (2.5.101) erhält man die partiellen molaren EFISH-Polarisierbarkeit  $Z_{ZZZZ}^{(3)*}$  und  $Z_{ZXZX}^{(3)*}$ , aus denen sich über die modell-molaren Polarisierbarkeiten  $\zeta_{ZZZZ}^{(3)*}$  und  $\zeta_{ZXZX}^{(3)*}$  die molekularen Daten gewinnen lassen. Alle Messungen wurden im Lösungsmittel Dioxan bei  $T = (298.15 \pm 0.1) \text{ K}$  aufgenommen.

<sup>2</sup> Ebenso wurden statt der Suszeptibilitäten dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  die Größen  $\Gamma$  verwendet, wobei gilt:  $\Gamma_{\mu\alpha\beta\gamma}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = \frac{3}{2} \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ . Die dort angegebenen Werte sind deshalb um einen Faktor 3/2 größer. Durch die Kohärenzlängendefinition sind die in den Programmen verwendeten Werte dann insgesamt um einen Faktor 3 größer.

### 3.5.1 EFISH-Messungen an schwach absorbierenden Lösungen

Zwei der in dieser Arbeit vermessenen 1,3,5-Tricyanobenzole zeigen bei den für EFISH-Messungen notwendigen Konzentrationen merkliche Absorption bei 532 nm im Lösungsmittel Dioxan. In Tab. 3.5 sind die Absorptionskoeffizienten der bei 532 nm absorbierenden 1,3,5-Tricyanobenzole aufgelistet. Substanzen **12** und **15** haben einen verschwindenden Dipol und wurden deshalb nur mit HRS charakterisiert.

Tab. 3.5: Molare dekadische Absorptionskoeffizienten bei 532 nm, maximal bei der Messung verwendete Konzentrationen  $c_2$  und daraus berechneter maximaler natürlicher Absorptionskoeffizient  $\alpha^{2\omega}$  einiger 1,3,5-Tricyanobenzole.

Substanz	$\kappa(532\text{nm}) / \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	max. $c_2 / \text{mol m}^{-3}$		max. $\alpha^{2\omega}(532\text{nm}) / \text{cm}^{-1}$	
		EFISH	HRS	EFISH	HRS
12	$2040 \pm 20$	-	0.1	-	4.7
13	$50 \pm 2$	5.4	0.2	6.3	0.2
14	$285 \pm 10$	0.8	0.3	5.2	2.0
15	$308 \pm 55$	-	0.2	-	1.4

Die Schichtdicke in der EFISH-Zelle beträgt abhängig vom Verschiebeweg der Zelle senkrecht zur Strahlrichtung zwischen 2.35 und 2.55 mm, so daß die Extinktion der konzentriertesten Lösungen bis zu 0.7 beträgt. In diesen Extinktionsbereichen sind die Auswirkungen bei der Messung deutlich sichtbar. Die Auswertung muß deshalb nach Gl. (2.5.99) erfolgen. Damit folgt für die Abhängigkeit des Meßsignals der Lösung von der Schichtdicke  $Y$ :

$$S_L^{2\omega}(Y) = C \left( A_L \exp(-\alpha_{\Sigma L} Y) \left( \sinh^2\left(\frac{1}{2}\Delta\alpha_L Y\right) + \sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta k_L Y\right) \right) + B_L \right) \quad , \quad (3.5.11)$$

$\alpha_{\Sigma L}$  und  $\Delta\alpha$  sind die Summe, bzw. die Differenz der natürlichen Absorptionskoeffizienten  $\alpha^\omega$  (Fundamentalwelle) und  $\alpha^{2\omega}$  (frequenzverdoppelte Welle) nach Gln. (2.5.93) und (2.5.94). Sowohl das Lösungsmittel Dioxan, wie auch die Substanzen zeigen keine nennenswerte Absorption bei 1064 nm, so daß gilt:  $\alpha_{\Sigma L} = \Delta\alpha_L = \alpha_L^{2\omega}/2$ . Nach einfachen trigonometrischen Umformungen erhält man:

$$S_L^{2\omega}(Y) = C \left( \frac{A_L}{2} \exp(\alpha_L^{2\omega} Y/2) \left( \cosh(\alpha_L^{2\omega} Y/2) - \cos(\Delta k_L Y) \right) + B_L \right) \quad . \quad (3.5.12)$$

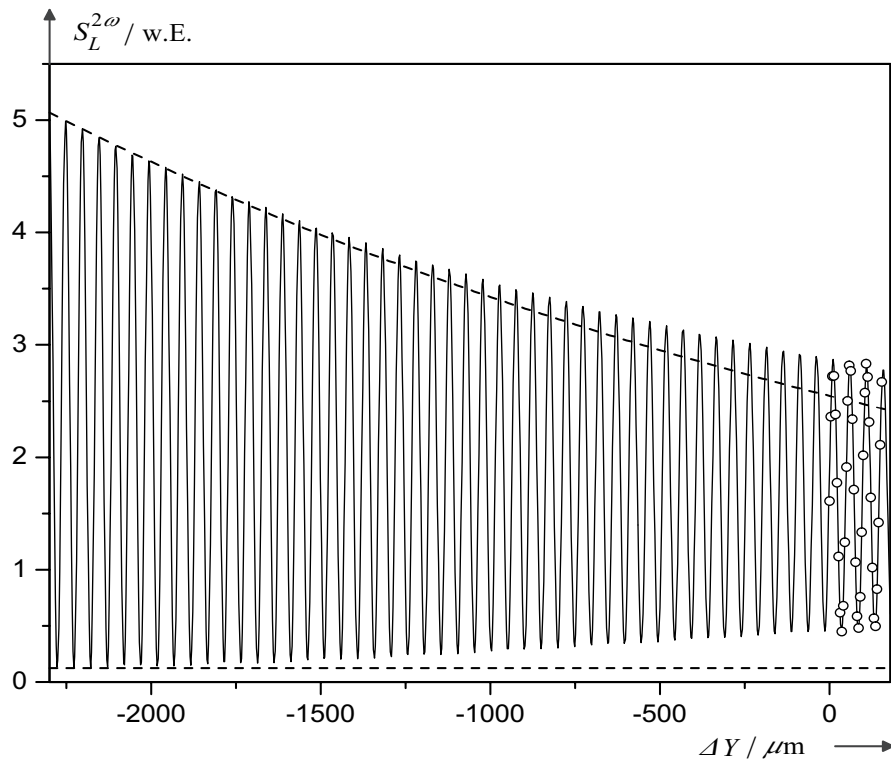


Abb. 3.8: Fitkurve und Meßpunkte der periodischen Weglängenabhängigkeit des frequenzverdoppelten Signals einer absorbierenden Lösung. Vorgegeben wurde lediglich der natürliche Absorptionskoeffizient  $\alpha_L^{2\omega} = 6.25 \text{ cm}^{-1}$  und der Startwert für die Schichtdicke der Lösung  $Y_0 = 2350 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ . Damit erhält man:  $A_L = 4.982$ ,  $B_L = 0.127$ ,  $\Delta k_L = 0.128 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ ,  $l_{cL} = 24.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ,  $Y_0 = 2326 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ .

Die Abb. 3.8 und 3.9 zeigen als extremes Beispiel den Verlauf einer Fitkurve, die nach Gl. (3.5.12) an die Meßpunkte des frequenzverdoppelten Signals einer Lösung der Substanz **13** in Dioxan mit einem Massenbruch  $w_2 = 0.2521\%$  ( $c_2 = 5.432 \text{ mol m}^{-3}$ ) angepaßt wurde. Auf der Abszisse ist die Änderung der Schichtdicke  $\Delta Y = Y - Y_0$  aufgetragen. Die gestrichelt gezeichneten Kurven in Abb. 3.8 zeigen den Verlauf des Signals ohne den Einfluß des cosh-Terms. Er führt zu einer wegabhängigen Vergrößerung des Signal-Offsets.

Für den Fit wurde lediglich der natürliche Absorptionskoeffizient und der Startwert für die Schichtdicke  $Y_0$  vorgegeben, der ansonsten nicht eindeutig angepaßt werden kann.

Die aus den so berechneten Werten für Amplitude und Kohärenzlänge erhaltenen Werte für  $\chi_L^{(3)}/\rho$  zeigten bei beiden auf diese Weise ausgewerteten Molekülen (13 und 14) für beide Polarisationsbedingungen einen sehr guten linearen Zusammenhang mit dem Massenbruch. Abb. 3.10 zeigt dies am Beispiel des Moleküls **13**.

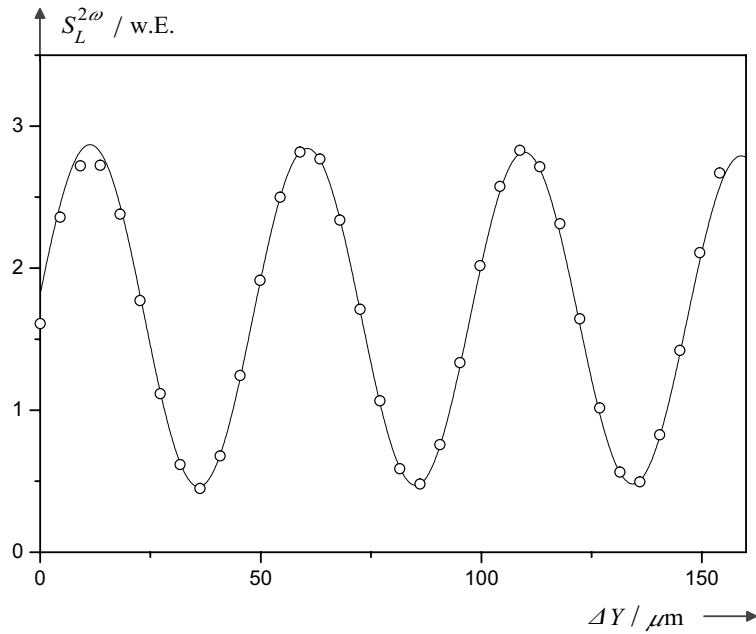


Abb. 3.9: EFISH-Fitkurve für absorbierende Lösungen – vergrößerte Darstellung des eigentlichen Meßbereiches.

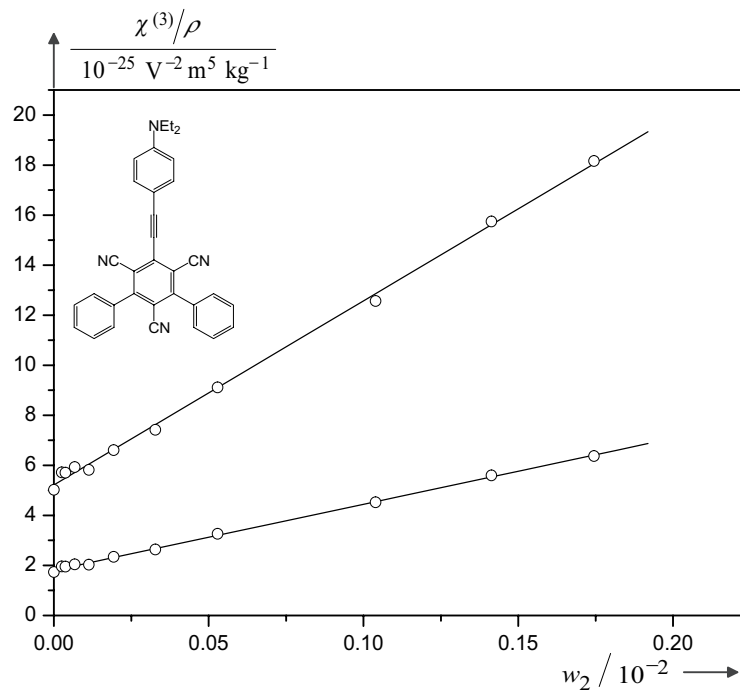


Abb. 3.10: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **13** in Dioxan nach Korrektur der Absorptionseinflüsse.

### 3.6 Hyper-Rayleigh-Streuung

Der grundlegende Aufbau einer Apparatur zur Messung inkohärenter frequenzverdoppelter Streustrahlung ist erstmals bei Clays und Persoons beschrieben [77]. Der Strahlengang für die HRS wurde in die bestehende EFISH-Apparatur integriert (Abb. 3.5). Die einzelnen Komponenten sind detailliert bei Glania [16] beschrieben.

Der HRS-Aufbau wurde hinter den harmonischen Strahlteiler **HS** im EFISH-Probenstrahlengang in die bestehende Apparatur integriert. Damit können die Bauteile zur Einstellung der Energie und der Polarisation im EFISH-Probenstrahlengang benutzt werden. Zur variablen Energieeinstellung dient die Kombination aus  $\lambda/2$ -Platte und Polarisator **PO**. Über den Polarisator wird die Polarisationsrichtung der Fundamentalwelle entweder parallel ( $Z$ ) oder senkrecht ( $X$  – nach Umlenkung  $Y$ -Richtung) zur Tischebene vorgegeben. Die  $\lambda/2$ -Platte ist auf einem motorisiertem Drehversteller montiert, so daß die Polarisationsrichtung der Fundamentalwelle um die Strahlachse gedreht werden kann. Stimmt die Polarisationsrichtung des Lichts nach der  $\lambda/2$ -Platte mit der des nachfolgenden Polarisators überein, so erhält man die maximale Energie im Probenstrahlengang. Bei einer Verdrehung der  $\lambda/2$ -Platte um  $45^\circ$  ändert sich die Polarisationsrichtung des Lichts um  $90^\circ$ , so daß die Energie im Probenstrahlengang minimal wird. Das Verhältnis der Fundamentalenergien zwischen Probenstrahlengang und Referenzstrahlengang  $s_P^\omega/s_R^\omega$  wird in sehr kleinen Stufen zwischen minimal  $10^{-2}$  und maximal (je nach Stellung des variablen Abschwächers) 1.5 variiert.

Die Linse **L2** dient zur Fokussierung der Fundamentalwelle in die HRS-Meßzelle **MZ**. Als Meßzellen wurden Standard-Küvetten mit einem Querschnitt von  $10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  (Hellma 115-QS) aus Suprasil-Quarzglas verwendet, die so in die Meßanordnung gestellt wurden, daß die lange Seite parallel zur Fundamentalwelle läuft. Zur exakten Positionierung der Meßzelle wurde ein spezieller Küvettenhalter konstruiert, der reproduzierbar in den Strahlengang gestellt werden kann und in dem die Küvette über zwei Federn in definierter Position gehalten wird. Bei Raumtemperatur gewährleistet der aus Messing gefertigte Halter eine ausreichende Temperierung der Probe. Im Vergleich zu den bei Glania beschriebenen, für temperaturabhängige Messungen optimierten Edelstahlmeßzellen, sind die größere mechanische Stabilität, ein einfacheres Befüllen/Entleeren und Reinigen, das sehr geringe Probenvolumen (0.4 ml) und die geringere Schichtdicke für die Streustrahlung als entscheidende Vorteile zugunsten der Standardküvetten bei Raumtemperaturmessungen zu nennen. Die geringe Schichtdicke ist von essentieller Bedeutung bei Messungen an absorbierenden Lösungen.

Von dem in der Zelle erzeugten inkohärent in alle Raumrichtungen gestreuten Licht soll möglichst viel eingesammelt und dem Detektor zugeführt werden. Dazu dient eine asphärische Linse **AL** mit großem Durchmesser (60 mm) und kurzer Brennweite (43 mm). Auf der

gegenüberliegenden Seite der Meßzelle ist ein sphärischer Konkavspiegel **KS** angebracht, der so einjustiert ist, daß sein Krümmungsmittelpunkt in das Streuvolumen fällt. Nach der Linse breitet sich das detektierte Licht weitgehend parallel aus.

Die Theorie der HRS ist für den Fall einer exakt rechtwinklig zur Einstrahlrichtung realisierten Detektion abgeleitet. Dem steht entgegen, daß bei einer Messung ein endlicher Raumwinkel des Streulichts erfaßt werden muß, um ein akzeptables Signal-Rauschverhältnis zu bekommen. Die variable Blende **VB** dient zur systematischen Veränderung des erfaßten Raumwinkels und erlaubt die Untersuchung der Abhängigkeit des Streusignals von diesem Parameter. Sie besteht aus einem geschwärzten Halter aus Messing, in den Blenden mit kreisförmiger Öffnung mit den Durchmessern 7, 10, 13, 17, 20, 22, 30 und 40 mm eingesetzt werden können.

Der Folienpolarisator **PO** sitzt in einem selbstkonstruierten Halter, der eine exakte Einstellung der Polarisationsrichtung des detektierten Lichts in  $Z$ - oder in  $X$ -Richtung erlaubt.

Ebenfalls noch im parallelisierten Teil des Streulichtstrahls befindet sich der Interferenzfilter **IF**. Dieser läßt nur Streulicht mit einer definierten Bandbreite um die Zentralwellenlänge 532 nm passieren. Es stehen drei Filter mit Bandbreiten von ca. 1 nm, 3 nm und 10 nm zur Verfügung. Diese erlauben das Studium der spektralen Breite des Meßsignals und erlauben eine Abtrennung eines eventuell vorhandenen breiten Fluoreszenzanteils von dem sehr schmalen HRS-Signal.

Abschließend wird das frequenzverdoppelte Streulicht von der Linse **L3** mit einer Brennweite von 89 mm auf die Kathode des Photomultipliers **PM** fokussiert. Da die Fundamentalintensität nicht beliebig erhöht werden kann, ist zur Detektion der kleinen Streusignale ein sehr empfindlicher Photomultiplier nötig. Verwendet wird ein Multiplier vom Typ Burle C31034-02, der mit Hilfe einer thermoelektrischen Kühlkammer bei ca.  $-30^\circ$  Celsius betrieben wird. Die Kühlung reduziert den Dunkelstrom und erhöht die Empfindlichkeit der Kathode.

Primäres Meßsignal bei der HRS-Messung ist der Quotient aus den frequenzverdoppelten Signalen aus Probe- und Referenzstrahlengang:

$$S_P^{2\omega}(S_P^\omega) = \left\langle \frac{s_P^{2\omega}(S_P^\omega)}{s_R^{2\omega}} \right\rangle, \quad P = sub, kal, \quad (3.6.1)$$

mit dem Verhältnis der Fundamentalenergien aus Probe- und Referenzstrahlengang:

$$S_P^\omega = \frac{\langle s_P^\omega \rangle}{\langle s_R^\omega \rangle}, \quad P = sub, kal. \quad (3.6.2)$$

Für jede Energieeinstellung werden die frequenzverdoppelten Signale von 300 Laserpulsen aufgenommen, die Quotienten gebildet und danach gemittelt. Die Fundamentalenergien im Probe- und Referenzstrahlengang werden im Energiemeßgerät selber gemittelt und daraus



die Quotienten berechnet. Zur Auswertung werden dann die Quotienten aus den frequenzverdoppelten Signalen gegen die Verhältnisse der Fundamentalenergien aufgetragen. Falls keine Störeffekte bei der Messung auftreten, ist der Zusammenhang rein quadratisch und liefert durch multilineare Regression den quadratischen Koeffizienten  $C_q$  nach Gl. (2.5.128). Vor allem bei kleinen Meßsignalen wird außer dem quadratischen Koeffizienten  $C_q$  ein Signal-Offset  $C_0$  für die Anpassung benötigt. Das Offset wird hier nur durch die Detektionselektronik erzeugt. Diese Signale sind zeitlich konstant und lassen sich durch Messungen zwischen den Laserpulsen und anschließende Differenzbildung weitgehend eliminieren.

Aus der linearen Regression der Auftragung  $C_q/\rho$  gegen  $w_2$  nach Gl. (2.5.134) erhält man die partielle molare HRS-Polarisierbarkeit  $P_2^*$  nach Gl. (2.5.136).

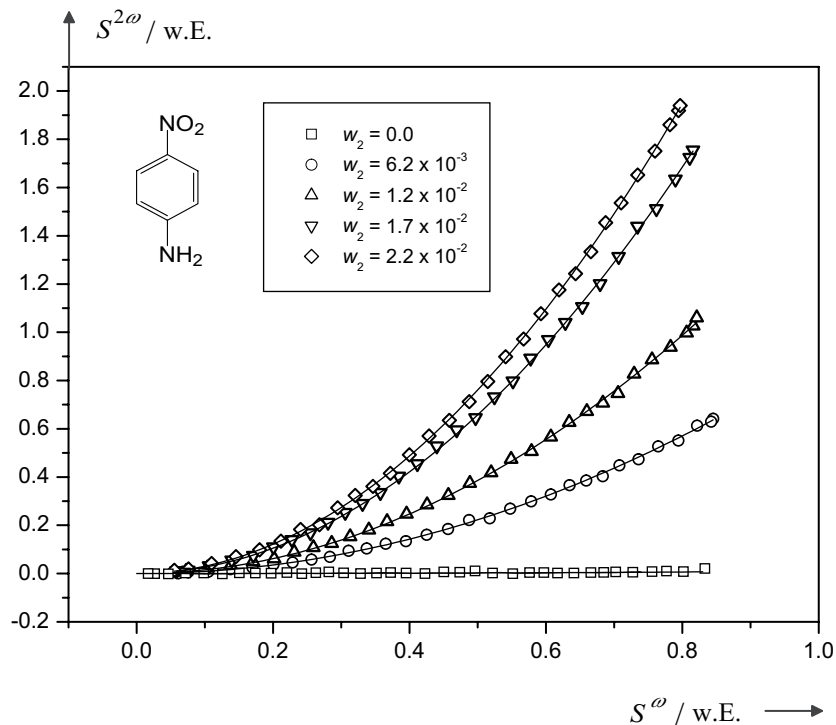


Abb. 3.11: Abhängigkeit des Signals der frequenzverdoppelten Streustrahlung vom Signal der eingestrahlten Fundamentalwelle von  $p$ NA in Dioxan für verschiedene Massenbrüche (parallele Polarisation). Die durchgezogenen Linien sind rein quadratische Fitkurven.

Die Messungen werden für jeweils mindestens vier Konzentrationen abwechselnd für die zu untersuchende Substanz und die Kalibriersubstanz  $p$ -Nitroanilin durchgeführt, deren Nichtlinearität durch EFISH-Messungen bestimmt wurde. Die konzentrationsabhängigen Messungen werden nur für parallele Polarisation durchgeführt. Die Massenbrüche liegen wie bei EFISH-Messungen je nach Nichtlinearität zwischen  $10^{-3}$  % und einigen Prozent. Abb. 3.11 zeigt für  $p$ -Nitroanilin in Dioxan bei verschiedenen Massenbrüchen den experimentell erhaltenen

quadratischen Zusammenhang.

Zur Bestimmung des Depolarisationsgrades  $\rho_{ZX}^{ZZ}$ , der im folgenden abkürzend mit  $\rho_{ZX}$  bezeichnet werden soll, werden bei  $Z$ -polarisierter Fundamentalwelle die frequenzverdoppelten Signale mit den Polarisatorstellungen  $Z$ ,  $C_{qZ}$  (parallel) und  $X$ ,  $C_{qX}$  (senkrecht) gemessen. Um korrekte Depolarisationsverhältnisse zu bekommen, muß der Grenzwert für verschwindende Blendenfläche bestimmt werden. Die Messungen werden für eine Konzentration für parallele und senkrechte Polarisationsbedingungen mit den oben angegebenen Blenden durchgeführt. Die Bestimmung der korrekten Depolarisationsverhältnisse wird später noch intensiver diskutiert werden (s. Abschn. 3.6.5). Alle Messungen wurden bei  $T = (298.15 \pm 0.1)$  K durchgeführt. Moleküle **3** und **6** wurden in Aceton gemessen, alle anderen Moleküle in Dioxan.

### 3.6.1 HRS-Messungen an schwach absorbierenden Lösungen

Einige der in dieser Arbeit charakterisierten Substanzen zeigen bei der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Streustrahlung merkliche Absorptionen mit zum Teil recht großen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten (s. Tab. 3.5).

Da für die Wellenlänge der Fundamentalwelle keine merkliche Absorption auftritt, muß lediglich die Intensität der Streustrahlung nach dem Lambert-Beer-Gesetz (2.5.40) korrigiert werden:

$$S^{2\omega} = C_0 + C_q (S^\omega)^2 10^{-\kappa c_2 d} = C_0 + C_q (S^\omega)^2 10^{-\kappa w_2 \rho d / M_2} \quad . \quad (3.6.3)$$

Die zusätzliche Konzentrationsabhängigkeit wird in den quadratischen Koeffizienten gezogen und bei der nun nicht mehr linearen Regression berücksichtigt:

$$\frac{C_q}{\rho} = \frac{C_q^*}{\rho^*} + w_2 \left( \frac{\partial(C_q/\rho)}{\partial w_2} \right) \cdot 10^{-\kappa w_2 \rho d / M_2} \quad . \quad (3.6.4)$$

Die Schichtdicke  $d$  des direkt zum Detektor gestreuten frequenzverdoppelten Lichts ist nicht genau bekannt, da das Licht normalerweise unter einem sehr großen Raumwinkel detektiert wird. Um sich zusätzliche Komplikationen zu ersparen, wird der Hohlspiegel auf der dem Detektor abgewandten Seite der Küvette bei absorbierenden Lösungen abgedeckt, da das durch den Spiegel reflektierte Licht auf dem Weg zum Detektor eine sehr viel größere Schichtdicke durchläuft. Die Schichtdicke wird bei der Regression als Parameter neben Achsenabschnitt und Steigung mit angepaßt.

Die Schichtdicke sollte so klein wie nur möglich gewählt werden, um Absorptionseinflüsse gering zu halten. Die verwendeten Standard-Fluoreszenzküvetten mit einem Querschnitt von  $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  stehen bedingt durch die Küvettenhalterung etwas seitlich versetzt zum

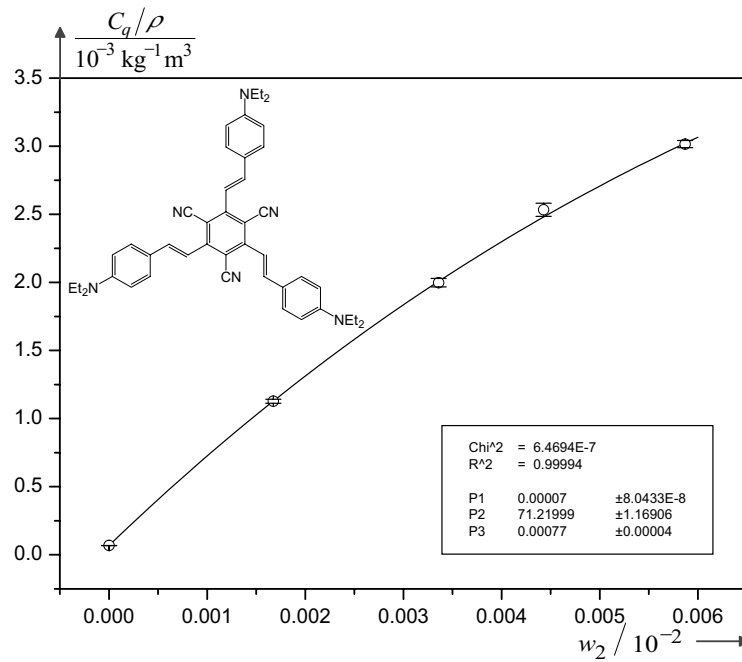


Abb. 3.12: Meßwerte und Regressionskurve der HRS-Messungen an Substanz **12** in Dioxan. Bedingt durch den großen Absorptionskoeffizienten mußten die Messungen mit sehr kleinen Massenbrüchen durchgeführt werden. Durch die große Polarisierbarkeit zweiter Ordnung des Moleküls erhält man trotzdem sehr gute Signale. Die Regression liefert für den Achsenabschnitt den Wert  $0.0007 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  und für die Steigung den Wert  $71.22 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Für die Schichtdicke  $d$  erhält man den Wert  $0.00077 \text{ m}$ . Für diese Messung betrug der Kalibrierfaktor  $F_{kal} = (1.89 \pm 0.38) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ . Nach Gl. (2.5.136) erhält man damit  $P_2^* = 9058 \cdot 10^{-74} \text{ C}^2 \text{ m}^6 \text{ V}^{-4} \text{ mol}^{-1}$ .

Strahl, so daß exakt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Fundamentalwelle gestreutes Licht im Mittel (Spotgröße) eine Schichtdicke von ca. 0.7-0.8 mm durchläuft. Abb. 3.12 zeigt die Anpassung der Massenbruchabhängigkeit der HRS-Messung an Substanz **12** in Dioxan. Die Regression ergibt eine Schichtdicke von 0.77 mm.

### 3.6.2 Fluoreszenzanteile bei der HRS-Messung

Schon recht früh wurden bei Messungen an den  $D_{3h}$ -symmetrischen 1,3,5-Triazinen in unserer Arbeitsgruppe störende Anteile im HRS-Meßsignal festgestellt. Die Signale waren teilweise viel höher als man dies von den Molekülen erwartet hätte, zudem beobachtete man Abweichungen vom quadratischen Zusammenhang zwischen der Intensität des frequenzverdoppelten Signals und der des Fundamentalsignals<sup>3</sup>. Die Ursache für diese Abweichungen liegt in der bei diesen Molekülen auftretenden Fluoreszenz bei 532 nm, die aber normalerweise eine Anregung im kürzerwelligen Bereich voraussetzt. Zu Anregung der Moleküle steht aber nur Licht der Wellenlänge 1064 nm zur Verfügung, so daß diese nur über Multi-Photonenprozesse erfolgen kann.

Erste Hinweise auf störende Fluoreszenzeinflüsse fanden sich in der Literatur 1993 bei Heesink et al. [78], wobei als mögliche Ursache durch hohe Laserenergie zerstörte Moleküle genannt wurden. Dhenaut et al. [79] deuten in einer Legende zu einer Abbildung störende Fluoreszenzanteile als heiße Zwei-Photonen-Fluoreszenz, d.h. die Anregung des Moleküls von einem höheren Schwingungsniveau des  $S_0$ -Zustandes durch Absorption zweier Photonen der Frequenz  $\omega$  in den  $S_1$ -Zustand.

Zur Klärung der Vorgänge untersuchte Glania [16] die Fluoreszenz des dreifachen Chinacridon, das eine intensive Emissionsbande im Bereich um 532 nm zeigt. Das Molekül zeigt im Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan keine Absorption bei 532 nm, so daß eine Zwei-Photonenabsorption aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_0$ -Zustandes ausgeschlossen werden kann. Als Hauptursache der Fluoreszenz ist neben der von Dhenaut et al. erwähnten, allerdings bei diesem Molekül sehr unwahrscheinlichen, heißen Zwei-Photonenabsorption die Anregung der Moleküle durch Dreiphotonenabsorption möglich, bei der ein kubischer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Fundamentalintensität zu beobachten sein müßte. Die Reabsorption der auch in isotropen Medien erzeugten dritten Harmonischen (ebenfalls kubisch) ist ebenfalls denkbar, wurde von Glania aber als alleinige Ursache ausgeschlossen. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Intensität der Fundamentalwelle zeigte eine deutliche Abweichung von einem quadratischen Zusammenhang. Ein rein kubischer Zusammenhang bei Insignifikanz aller übrigen Koeffizienten konnte jedoch nicht gefunden werden.

Flipse et al. [80] untersuchten u.a. die Fluoreszenz von 4-Dimethylamino-4'-nitrostillben (DANS) in Chloroform unter den Bedingungen der HRS. Das Absorptionsspektrum dieses Moleküls reicht in Chloroform bis in den Bereich von 532 nm hinein.

Bei Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm wurde die Abhängigkeit des Fluor-

---

<sup>3</sup> Bei der Messung wird auf dem Bildschirm das Verhältnis  $S^{2\omega}/(S^\omega)^2$  dargestellt, das im Idealfall eine Gerade ergeben sollte. Abweichungen vom quadratischen Zusammenhang machen sich somit schon bei der Messung bemerkbar.

reszenzlichts (Detektion mit Interferenzfiltern im Fluoreszenzbereich, abseits von 532 nm) von der Intensität der Fundamentalwelle untersucht und ein rein quadratischer Zusammenhang gefunden. Dies läßt auf einen reinen Zweiphotonenprozess schließen.

Durch Variation der Fundamentalwellenlänge und Beobachtung des Fluoreszenzsignals (fernab von 532 nm) in der HRS-Apparatur, wurde ein Zwei-Photonen-Anregungsspektrum aufgenommen, das dem normalen Absorptionsspektrum entsprach.

Durch spektral aufgelöste Detektion des Signals in der HRS-Apparatur wurde bei Anregung mit 1064 nm das Emissionsspektrum aufgenommen. Es entsprach ebenfalls weitgehend dem normalen Emissionsspektrum. Absorption- und Emissionsspektrum zeigen eine große Überlappung im Bereich von 532 nm. Eine Zwei-Photonenabsorption reicht deshalb zur Anregung eines Moleküls aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_0$ -Zustandes in einen schwingungsangeregten Zustand des  $S_1$ -Zustandes. Damit ist eine Fluoreszenzemission bei 532 nm bei solchen Molekülen möglich.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Ursachen einer Fluoreszenz unter den Bedingungen der HRS-Messung nicht für jedes Molekül/Lösungsmittel identisch sein müssen. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß unterschiedliche Prozesse gleichzeitig auftreten können. Zudem liegen die Massenbrüche beim HRS-Experiment um einige Größenordnungen über denen eines üblichen Fluoreszenzexperimentes, so daß Phänomene wie Quenching durch den Chromophor selbst oder durch gelösten Sauerstoff, zu nicht quantifizierbaren Abweichungen führen können.

In der Literatur wurde die Fluoreszenzproblematik erst 1995/96 intensiv diskutiert. So mußten zum Teil überhöhte Werte für Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung später revidiert werden [24, 79, 81, 82], oder wurden zumindest in Frage gestellt [19, 80, 83, 84]. Ungewöhnlich hoch erscheinende Werte für Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung, die ohne Hinweis auf eine Fluoreszenzkorrektur publiziert wurden, sollten deshalb mit Vorsicht betrachtet werden. Ein rein quadratischer Zusammenhang reicht zum Ausschluß von Fluoreszenzanteilen nicht aus.

Die Trennung des HRS- und des Fluoreszenzsignal kann durch die unterschiedliche spektrale Breite der beiden Anteile erfolgen. Durch die Verwendung von Interferenzfiltern unterschiedlicher spektraler Breite vor dem Photomultiplier im HRS-Strahlengang (vgl. Abb. 3.5 S. 102) kann das sehr breite Fluoreszenzsignal vom schmalbandigen HRS-Signal durch Extrapolation auf Filterbreite Null separiert werden [16]. Es stehen drei unterschiedliche Interferenzfilter mit spektralen Breiten von ca. 1 nm, 3 nm und 9 nm zur Verfügung. Die Filtercharakteristiken sind in Abb. 3.13 dargestellt. Die Transmissionsspektren wurden mit einem Absorptionsspektrometer (Perkin-Elmer Mod. 340) bestimmt. Da sich die Bedingungen bezüglich Strahldurchmesser und Öffnungswinkel im HRS-Strahlengang von denen des Absorptionsspektrometers stark unterscheiden, sind die gemessenen Filtercharakteristiken nicht

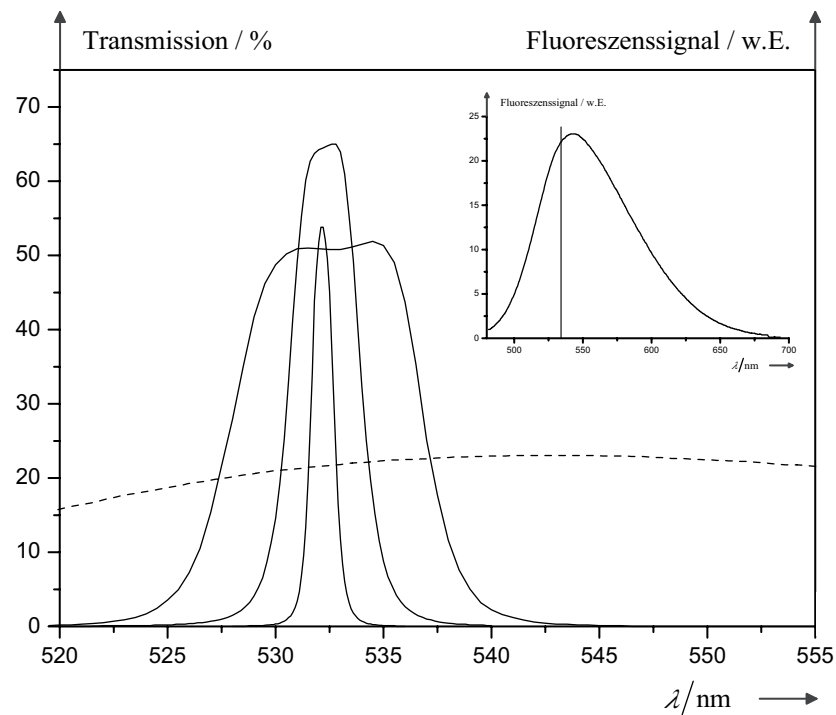


Abb. 3.13: Transmissionscharakteristik der im HRS-Strahlengang verwendeten Interferenzfilter. Die Spektren wurden in einem normalen Absorptionsspektrometer (Perkin-Elmer Mod. 340) bestimmt. Die Halbwertsbreiten der Filter betragen danach 1.145 nm, 3.443 nm und 9.185 nm. Die Transmissionen sind 53.8 %, 65.0 % und 51.0 %. Die gestrichelte Linie ist Teil des Fluoreszenzspektrums der Substanz **13**. Die kleine Abbildung zeigt das vollständige Emissionsspektrum der Substanz **13**.

unmittelbar auf die Korrektur der Fluoreszenz bei der HRS übertragbar.

Liegt keine Fluoreszenz vor, so erhält man mit allen drei Interferenzfiltern (nach Korrektur der unterschiedlichen Transmissionen) die gleiche Signalintensität, da das HRS-Signal viel schmaler als die Halbwertsbreite des schmalbandigsten Interferenzfilters ist. Hat man zusätzlich Fluoreszenzanteile vorliegen, so erhält man eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Halbwertsbreite der Interferenzfilter. Eine exakt lineare Abhängigkeit ist nur dann zu erwarten, wenn die Transmissionskurven der Filter exakt spiegelsymmetrisch zur Wellenlänge 532 nm verlaufen und die Fluoreszenzbanden spiegel- oder inversionssymmetrisch zur Wellenlänge 532 nm sind. Zur exakten Bestimmung der Abhängigkeit müßte das jeweilige Fluoreszenzspektrum mit den Filterspektren gewichtet werden. Dazu müßten aber die Transmissionspektren der Filter bei den in der HRS-Messung herrschenden Bedingungen (Öffnungswinkel, Strahldurchmesser) bekannt sein. Zur Kalibrierung der Filter wurden deshalb Messungen an *pNA* in Dioxan durchgeführt, dessen  $2\omega$ -Signal allein auf der HRS beruht. Die Filtertransmissionen wurde dann so normiert, daß die Filterabhängigkeit der Messungen eine Gerade mit Steigung

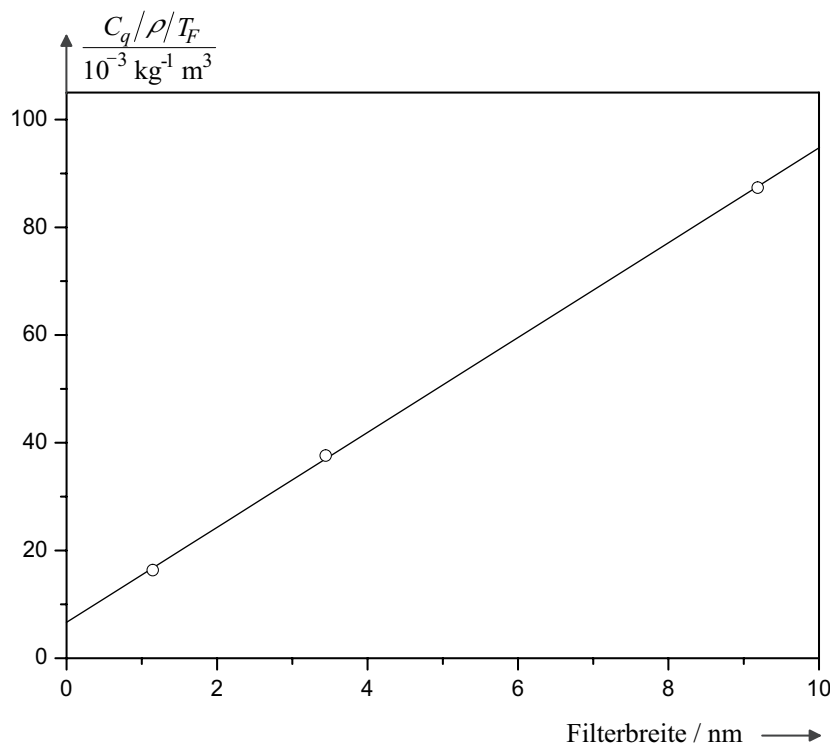


Abb. 3.14: Abhängigkeit des  $2\omega$ -Signals von der spektralen Breite der Interferenzfilter für Messungen an einer Lösung der Substanz **13** in Dioxan ( $w_2 = 9.1 \cdot 10^{-3} \%$ ). Die Meßsignale wurden mit den Filtertransmissionen  $T_F$  gewichtet ( $T_F = 0.750$  (1.145 nm), 1.000 (3.443 nm), 0.794 (9.185 nm)).

Null ergibt, wobei die Transmission des mittleren Filters auf 1 normiert wurde. Abb. 3.14 zeigt die Abhängigkeit des  $2\omega$ -Signals bei der HRS-Messung von der spektralen Breite der Interferenzfilter für Messungen an Substanz **13**.

Solche Extrapolationen setzen die eindeutige Bestimmung der quadratischen Koeffizienten der Energieabhängigkeit des Meßsignals voraus. Dies ist nur dann möglich, falls tatsächlich ein quadratischer Zusammenhang besteht (dies ist bei den Messungen an Substanz **13** zumindest näherungsweise erfüllt). Bei fluoreszierenden Substanzen wurde deshalb eine multilineare Regression nach Gl. (3.6.5) mit der Intensität der Fundamentalwelle  $S^\omega$ , der Halbwertsbreite der Interferenzfilter  $H$  und Kombinationen aus beiden als Basisfunktionen durchgeführt [16].

$$S^{2\omega} = C_1 + C_4 S^\omega H + C_5 (S^\omega)^2 + C_6 (S^\omega)^2 H + C_8 (S^\omega)^3 H \quad . \quad (3.6.5)$$

Der Koeffizient  $C_5$  aus dieser Anpassung gibt dann die gewünschte Abhängigkeit des HRS-Signals von der Intensität der eingestrahlteten Fundamentalwelle wieder und entspricht dem quadratischen Koeffizienten  $C_q$  für nicht fluoreszierende Moleküle. Der Koeffizient  $C_4$  ent-

spricht einem linearen,  $C_6$  einem quadratischen und  $C_8$  einem kubischen Fluoreszenzanteil.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Chromophore zeigen Fluoreszenzanteile im HRS-Signal. Dabei wurden zum Teil rein quadratische Zusammenhänge festgestellt, zum Teil erhielt man deutliche kubische, aber auch lineare Anteile bei der Regression der  $2\omega$ -Signale. Eine klare Systematik bezüglich Abhängigkeiten von Konzentration oder der Lage der Absorptions- und Emissionsbanden konnte aus den vorliegenden Messungen allerdings nicht festgestellt werden. Für die mit Ethinyl- und Ethenyl-Gruppen verlängerten 1,3,5-Tricyanobenzol-Derivate zeigte sich allerdings eine klare Dominanz der quadratischen Fluoreszenzanteile gegenüber den kubischen Anteilen. Diese Moleküle könnten durch die bei den Messungen festgestellten extrem großen Fluoreszenzanteile äußerst interessant für die Untersuchung von Multi-Photonen-Fluoreszenz-Prozessen sein. Die Abtrennung des HRS-Signals war bei diesen Molekülen nur durch Quenchen (Löschen) der Fluoreszenz durch die Beimischung geringer Mengen von 1,4-Benzochinon möglich.

Eine weitere Möglichkeit der Trennung von HRS- und Fluoreszenzsignal bieten die unterschiedlichen Zeitskalen mit denen die Prozesse ablaufen. Olbrechts et al. [27, 85] verwenden zur Untersuchung der Frequenzverdopplung hochfrequent-moduliertes Laserlicht (80-540 MHz) und beobachten mit zunehmender Modulationsfrequenz eine Abnahme der Amplitude des frequenzverdoppelten Signals. Aus der Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz kann das reine HRS-Signal durch Extrapolation gewonnen werden.

### 3.6.3 Fluoreszenzunterdrückung durch Fremdlöschung

Störende Fluoreszenzanteile lassen sich durch Zugabe von z.B. 1,4-Benzochinon vermindern oder zum Teil ganz unterdrücken. Das angeregte Molekül gibt seine Energie dabei strahlungslos an das Quenchemolekül weiter, das diese durch unterschiedliche Vorgänge dissipieren kann. Eine genaue Untersuchung der dabei wirksamen Prozesse war durch die in den HRS-Lösungen üblichen, für Fluoreszenzuntersuchungen ungeeignet hohen Konzentrationen nicht möglich.

1,4-Benzochinon ist zentrosymmetrisch und hat daher eine verschwindende Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Zur Überprüfung wurde eine 5.5-prozentige Lösung in Dioxan gemessen. Der kaum zu ermittelnde quadratische Koeffizient unterscheidet sich nicht vom Eigeneffekt des Lösungsmittels. Zur Illustration wurde diese Messung anstelle der Messung von reinem Dioxan ( $w_2 = 0.0$ ) in Abb. 3.12 auf S. 115 verwendet.

1,4-Benzochinon neigt zur Bildung von intermolekularen Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen, deren nichtlinear-optische Eigenschaften vor kurzem erstmals experimentell untersucht wurden [86]. Eine Komplexbildung der untersuchten Moleküle mit 1,4-Benzochinon ist nicht auszuschließen, dürfte jedoch nur in sehr geringem Maße erfolgen, da die untersuchten



Moleküle im Ganzen wohl sehr schlechte Donor-Eigenschaften haben dürften. Damit gekoppelt ist eine geringe Neigung zur Komplexbildung. Zudem zeigen EDA-Komplexe im Vergleich zu den hier untersuchten Molekülen sehr geringe Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung. Die Bildung von merklichen Konzentrationen von CT-Komplexen zwischen den zu untersuchenden Molekülen und 1,4-Benzochinon konnte in den Absorptionsspektren der Lösungen nicht festgestellt werden.

Im Normalfall wurde 1,4-Benzochinon nur bei der Bestimmung der Depolarisationsgrade (Gl. (2.5.157)) in Konzentrationen im Prozentbereich zugegeben (Substanzen **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **8**, **9**, **11**, **14**). Bei der Messung und anschließenden Quotientenbildung der für geringe Blendeflächen sehr kleinen Signale machen sich störende Fluoreszenzanteile besonders stark bemerkbar. Bei einigen Molekülen (**5**, **9**) reicht die Zugabe von 1,4-Benzochinon zur vollständigen Unterdrückung der Fluoreszenz, so daß die aufwendigen filterabhängigen Messungen entfallen konnten. Ein vor kurzem von Schmäzlin et al. [87] veröffentlichter Artikel beschäftigt sich ausschließlich mit dieser Thematik. Die Substanzen **3**, **6** und **13** wurden ganz ohne Zugabe von 1,4-Benzochinon gemessen. Bei den Substanzen **12** und **15** wurden den Lösungen auch bei den massenbruchabhängigen Messungen Quencher hinzugefügt.

### 3.6.4 Berechnung statischer Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung

Aus den nichtlinear-optischen Messungen erhält man dispersionsverstärkte Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung. Diese sind umso größer, je näher die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der vibronischen Bande bei der Wellenlänge des frequenzverdoppelten Lichts (532 nm) liegt. Ein korrekter Vergleich der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung kann deshalb nur mit extrapolierten statischen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung durchgeführt werden. Die Korrektur kann mit Hilfe der in Abschn. 2.2 abgeleiteten störungstheoretischen Ausdrücke erfolgen. Für eindimensionale Moleküle zeigt danach die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung folgende Frequenzabhängigkeit (Gln. (2.2.33) und (2.2.34)):

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{zzz}(0) \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad , \quad (3.6.6)$$

mit der statischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung:

$$\beta_{zzz}(0) = \frac{6\Delta\mu_z^{ag}(\mu_z^{ag})^2}{\hbar^2\omega_{ag}^2} \quad . \quad (3.6.7)$$

$\omega_{ag}$  ist die Frequenz des Absorptionsmaximums der Bande. Für unsymmetrische Banden hat Wortmann [17] eine Gewichtung der Dispersionskorrektur mit den Absorptionskoeffizienten

vorgeschlagen. Das Quadrat des Übergangsdipols in Gl. (3.6.6) kann mit Gl. (2.5.45) durch eine Integration über die Absorptionsbande ersetzt werden:

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = F \Delta\mu_z^{ag} \int \frac{6 \kappa(\omega_{ag})}{\omega_{ag}} \frac{\omega_{ag}^2}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} d\omega_{ag} \quad , \quad (3.6.8)$$

$$\beta_{zzz}(0) = F \Delta\mu_z^{ag} \int \frac{6 \kappa(\omega_{ag})}{\omega_{ag}^3} d\omega_{ag} \quad , \quad (3.6.9)$$

mit

$$F = \frac{6 \ln(10) c_0 \varepsilon_0}{h N_A} \quad . \quad (3.6.10)$$

Für symmetrische Banden liefern beide Berechnungsmethoden die gleichen Ergebnisse.

Die Berechnung der statischen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung für nichtdipolare Moleküle kann auf analoge Weise nach Gl. (2.2.47) erfolgen. Eine Dispersionskorrektur für die zweifach donor-substituierten  $C_{2v}$ -symmetrischen Moleküle kann ohne weitere Annahmen nicht durchgeführt werden, da Zwei- und Dreiniveau-Beiträge in unbekanntem Anteil zu den Tensoranteilen beitragen. Eine Abschätzung der Dispersionsfaktoren kann unter Zugrundelegung des in Abschn. 2.2.4 vorgestellten Dreiniveau-Modells erfolgen. Zur Diagonalkomponente  $\beta_{zzz}$  tragen nur Zweiniveau-Anteile bei; die Dispersion ist durch Gl. (2.2.35) gegeben. Unter der Annahme, daß die Energien der beiden angeregten Zustände nahe beieinander liegen, kann eine mittlere Übergangsfrequenz  $\bar{\omega}$  verwendet werden:

$$\omega_{ag} \approx \omega_{bg} \approx \bar{\omega} \quad \text{und} \quad \bar{\omega} \gg \omega_{ba} \approx 0 \quad . \quad (3.6.11)$$

Damit vereinfachen sich die Dreiniveau-Beiträge zu  $\beta_{zyy}$  und  $\beta_{yzy}$  erheblich. Zur Abschätzung der Anteile der Zwei- und Dreiniveau-Beiträge wird zudem die Annahme gemacht, daß das Produkt der Übergangsdipole  $\mu_z^{bg} \mu_y^{ba} \mu_y^{ag}$  in Gl. (2.2.38) bzw. (2.2.41) gleich groß ist wie das Produkt aus Übergangsdipol und Dipoländerung  $\Delta\mu_z^{ag} (\mu_y^{ag})^2$  in den Zweiniveau-Beiträgen (Gln. (2.2.37, (2.2.40)). Damit sind die Querkomponenten für alle Frequenzen gleich; die Dispersionskorrektur kann mit Gl. (2.2.42) berechnet werden. Quantenchemische Berechnungen stützen diese Annahmen. Für ein zu **5** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül ist danach das Produkt der Übergangsdipole der zwei dominierenden Banden nur um ca. 10 % größer als das Produkt aus Übergangsdipol und der quadratischen Dipoländerung für die senkrechte Bande. Die Zustände sind nahezu entartet. Die Energiedifferenz beträgt 1471  $\text{cm}^{-1}$ .

Für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Moleküle stimmt die Dispersionskorrektur mit der Berechnung aus dem Absorptionsmaximum nach Gl. (3.6.8), mit der aus der Integration über die Bande bestimmten Korrektur überein. Für die zweifach donor-substituierten Moleküle, deren Spektrum aus mindestens zwei unterschiedlichen elektronischen Banden besteht, wird die Korrektur mit den oben beschriebenen Näherungen mit der Berechnung aus dem Absorptionsmaximum durchgeführt.

Einige der untersuchten Moleküle zeigen merkliche Absorptionen bei 532 nm – in der Integration tritt eine Polstelle auf. Die Berechnung der Dispersionskorrektur aus dem Absorptionsmaximum ist hier nicht mehr zulässig. Im Bereich der Resonanz wird die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung komplex:

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta'_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) + i \beta''_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) \quad . \quad (3.6.12)$$

Durch Berücksichtigung einer endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände kann die Polstelle aufgehoben werden und die Integration für den Realteil und den Imaginärteil getrennt erfolgen. Man erhält die folgenden Gleichungen [88]:

$$\beta'_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = F \Delta\mu_z^{ag} \int \frac{\kappa(\omega_{ag})}{\omega_{ag}} \frac{-2(3\omega_{ag}^2(\omega_{ag} - 2\omega) + g^2(2\omega_{ag} + \omega))}{(\omega^2 - \omega_{ag}^2)(2\omega + \omega_{ag})(g^2 + (\omega_{ag} - 2\omega)^2)} d\omega_{ag} \quad , \quad (3.6.13)$$

$$\beta''_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = F \Delta\mu_z^{ag} \int \frac{\kappa(\omega_{ag})}{\omega_{ag}} \frac{2g}{(\omega_{ag} - \omega)(g^2 + (\omega_{ag} - 2\omega)^2)} d\omega_{ag} \quad . \quad (3.6.14)$$

Die Größe  $g$  ist dabei die reziproke Lebensdauer. Zur praktischen Durchführung der Dispersionskorrektur werden die Absorptionsspektren der entsprechenden Substanzen im Bereich größer 500 nm durch eine Gauss-Bande approximiert. Die Berechnung des Real- und Imaginärteils der dynamischen Polarisierbarkeit erfolgt im Bereich von 500 nm bis 600 nm durch numerische Integration der Gln. (3.6.13) und (3.6.14) mit dem als Gauss-Kurve vorliegenden Absorptionsspektrum. Unterhalb 500 nm wird das gemessene Absorptionsspektrum zur Integration verwendet; in diesem Bereich ist der Imaginärteil der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung gleich Null. Der Realteil der dynamischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung wird durch Addition der Anteile unterhalb und oberhalb von 500 nm berechnet. Der Betrag der Polarisierbarkeit ergibt sich dann als Wurzel aus dem Quadrat des Real- und des Imaginärteils. Die statische Polarisierbarkeit wird durch Integration über die Bande nach Gleichung (3.6.9)

erhalten. Damit kann der Dispersionskorrekturfaktor aus dem Verhältnis der beiden Größen berechnet werden.

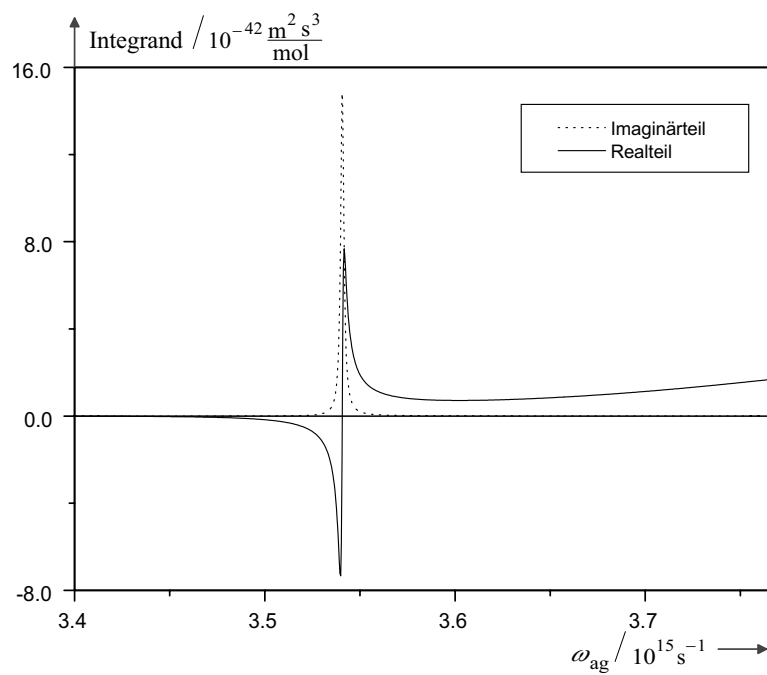


Abb. 3.15: Integranden für den Real- und Imaginärteil der dynamischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung für Molekül **13**. Für die reziproke Lebensdauer  $g$  wurde der Wert  $10^{12} s^{-1}$  angenommen.

### 3.6.5 HRS-Depolarisation

Die Depolarisation  $\rho_{ZX}$  berechnet sich nach Gl. (2.5.157) aus dem Verhältnis der HRS-MMQ's  $\pi_{2ZZ}^*$  und  $\pi_{2ZX}^*$ , die durch Messung des frequenzverdoppelten Signals mit zueinander senkrecht stehenden Polarisatorstellungen im Detektionsstrahlengang, bei gleicher Fundamentalpolarisation  $Z$  erhalten wurden. Diese stimmen in sehr guter Näherung mit den PMQ's  $P_{2ZZ}^*$  und  $P_{2ZX}^*$  überein. Bei fester Konzentration gilt mit Gl. (2.5.136) folgender Zusammenhang:

$$\rho_{ZX} = \frac{P_{2ZZ}^*}{P_{2ZX}^*} = \frac{C_{qZ}}{C_{qX}}, \quad (3.6.15)$$

mit den quadratischen Koeffizienten  $C_{qZ}$  und  $C_{qX}$  für parallele und senkrechte Polarisation. Um ein akzeptables Signal-Rauschverhältnis zu erhalten, werden die Messungen so durchgeführt, daß die Streustrahlung unter möglichst großem Raumwinkel erfaßt und auf den Photomultiplier gebündelt wird. Dadurch kommt es zur Beimischung von Licht mit Polarisationsrichtung parallel zur Detektionsrichtung ( $Y$ -Richtung) [16]. Um diesen störenden Einfluß zu eliminieren, wird mit unterschiedlich großen Blenden im Detektionsstrahlengang gemessen, um so eine Extrapolation auf verschwindende Blendenfläche vornehmen zu können.

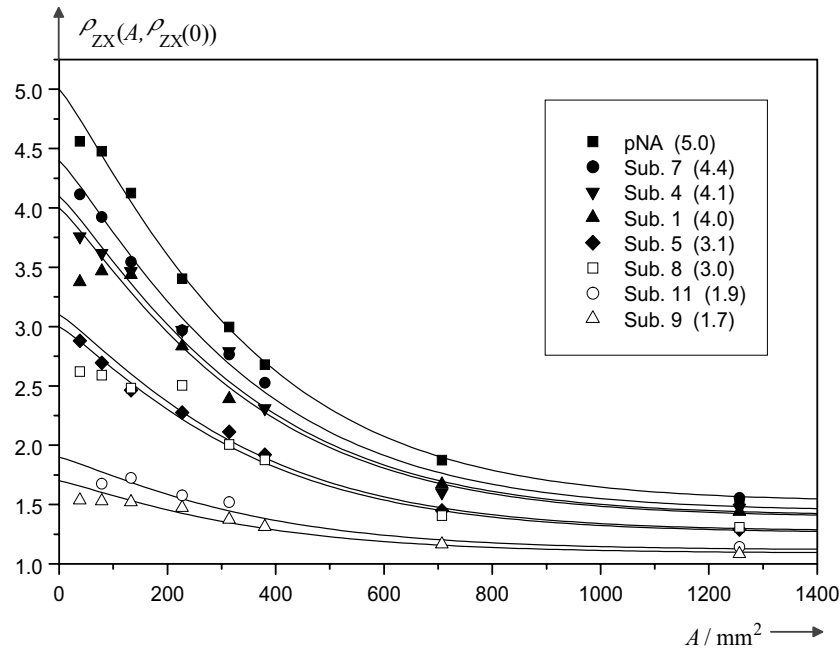


Abb. 3.16: Abhängigkeit der Depolarisationsverhältnisse von der Blendenfläche für verschiedene Substanzen – hinter den Substanznummern bzw. Kurznamen sind die extrapolierten Depolarisationsverhältnisse angegeben.

Neben dieser Blendenabhängigkeit sind die Depolarisationswerte in charakteristischer Weise von den Symmetrieeigenschaften des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung der un-

tersuchten Moleküle abhängig (Abb. 3.16). Der reine Depolarisationswert  $\rho_{ZX}(0)$  kann sich zwischen 1.5 und 5 bewegen (vgl. Abschn. 2.5.5, S. 84).

Im folgenden Abschnitt sollen Gleichungen entwickelt werden, mit deren Hilfe die reinen und die tatsächlichen Meßsignale aus Kenntnis der Blendenabhängigkeit der Depolarisationsfunktion berechnet werden können. Danach wird der blendenabhängige Verlauf der Depolarisation aus dem Vergleich der Depolarisationswerte verschiedener Moleküle abgeleitet. Schließlich soll ein bei der Auswertung benötigter Faktor für die Korrektur der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung bezüglich der unterschiedlichen Blendenabhängigkeit von Meßsubstanz und Kalibriersubstanz abgeleitet werden.

### Die Depolarisationsfunktion

Zunächst soll nur der blendenabhängige Verlauf der Depolarisationsfunktion für ein bestimmtes Molekül, also für ein bestimmtes  $\rho_{ZX}(0)$  betrachtet werden.

Die Stellung des Polarisators im HRS-Detektionsstrahlengang sollte keinen Einfluß auf die Transmission des störenden Signals  $W_Y(A)$  haben, da dieses senkrecht zur Polarisatorebene polarisiert ist. Es kann deshalb angenommen werden, daß das störende Signal  $W_Y(A)$  zum parallelen und zum senkrechten Signal den gleichen Beitrag liefert:

$$C_{qZ}(A) = W_Z(A) + W_Y(A) \quad , \quad (3.6.16)$$

$$C_{qX}(A) = W_X(A) + W_Y(A) \quad , \quad (3.6.17)$$

$$\frac{W_Z(A)}{W_X(A)} = \rho_{ZX}(0) = \text{const.} \quad . \quad (3.6.18)$$

Für sehr kleine Blendenöffnungen  $A$  kann der störende Anteil  $W_Y(A)$  vernachlässigt werden. Im Grenzfall verschwindender Blendenfläche gilt dann für die Depolarisationsfunktion:

$$\lim_{A \rightarrow 0} \rho_{ZX}(A) = \lim_{A \rightarrow 0} \left( \frac{C_{qZ}(A)}{C_{qX}(A)} \right) = \frac{W_Z(A)}{W_X(A)} = \rho_{ZX}(0) \quad . \quad (3.6.19)$$

Durch Kombination der Gln. (3.6.16) bis (3.6.18) erhält man folgende Ausdrücke für den störenden Anteil  $W_Y(A)$ :

$$W_Y(A) = \frac{\rho_{ZX}(0) - \rho_{ZX}(A)}{\rho_{ZX}(0) - 1} \cdot C_{qX}(A) \quad , \quad (3.6.20)$$

$$= \frac{\rho_{ZX}(0) - \rho_{ZX}(A)}{\rho_{ZX}(A) \cdot (\rho_{ZX}(0) - 1)} \cdot C_{qZ}(A) \quad . \quad (3.6.21)$$

Für die rein senkrechten und rein parallelen Anteile  $W_X(A)$  und  $W_Z(A)$  erhält man:

$$W_X(A) = C_{qX}(A) - W_Y = \frac{\rho_{ZX}(A) - 1}{\rho_{ZX}(0) - 1} \cdot C_{qX}(A) \quad , \quad (3.6.22)$$

$$W_Z(A) = \rho_{ZX}(0) \cdot W_X(A) = \rho_{ZX}(0) \cdot \frac{\rho_{ZX}(A) - 1}{\rho_{ZX}(0) - 1} \cdot C_{qX}(A) \quad . \quad (3.6.23)$$

Für die Verhältnisse der parallelen und senkrechten Funktionen mit dem störenden Anteil  $W_Y$  erhält man:

$$\frac{W_X(A)}{W_Y(A)} = \frac{\rho_{ZX}(A) - 1}{\rho_{ZX}(0) - \rho_{ZX}(A)} \quad , \quad (3.6.24)$$

$$\frac{W_Z(A)}{W_Y(A)} = \frac{\rho_{ZX}(A) - 1}{\rho_{ZX}(0) - \rho_{ZX}(A)} \cdot \rho_{ZX}(0) \quad . \quad (3.6.25)$$

Mit den obigen Gleichungen können die Funktionen  $W_X$ ,  $W_Y$  und  $W_Z$  aus den Meßdaten für die jeweiligen Moleküle berechnet werden.

Im Folgenden soll versucht werden, eine universelle Darstellung der Depolarisationsfunktion  $\rho_{ZX}(A, \rho_{ZX}(0))$  aus dem Vergleich der Messungen an verschiedenen Molekülen zu finden. Mit dieser Darstellung können dann die bisher gefundenen Zusammenhänge überprüft werden.

Die Depolarisationsfunktion  $\rho_{ZX}(A, \rho_{ZX}(0))$  zeigt für Moleküle mit unterschiedlichem  $\rho_{ZX}(0)$  eine charakteristische Blendenabhängigkeit, deren Verlauf durch apparative Bedingungen vorgegeben ist (Abb. 3.16); es ist daher kein einfacher funktioneller Zusammenhang zu erwarten. Zur Extrapolation der Blendenabhängigkeit auf Blendenfläche Null wurde deshalb bisher entweder ein Polynom zweiten Grades unter Vernachlässigung des größten Blendenwertes oder ein linearer Fit für die vier kleinsten Blenden verwendet. Die Anpassung wurde jeweils mit Gewichtung der Fehler durchgeführt, da die Werte bei kleinen Blenden bedingt durch die sehr kleinen Meßsignale große Fehler aufweisen. Dieser so gewonnene extrapolierte Depolarisationswert  $\rho_{ZX}(0)$  entspricht dann dem Wert in Gl. (2.5.157) und ist charakteristisch für jedes Molekül. Es sollte für alle Moleküle möglich sein, den blendenabhängigen Verlauf der Depolarisationsfunktion  $\rho_{ZX}(A)$  nur mit Kenntnis des Depolarisationsgrades für verschwindende Blendenfläche  $\rho_{ZX}(0)$  vollständig zu beschreiben. Im Folgenden soll dieser Verlauf aus experimentellen Daten abgeleitet werden.

Ein Vergleich der Blendenabhängigkeit für verschiedene Moleküle kann nur dann erfolgen, wenn alle zu vergleichenden Moleküle unter identischen Bedingungen gemessen wurden. Dies ist jedoch nicht für alle Moleküle gegeben.

- Moleküle, die bei der Detektionswellenlänge von 532 nm eine merkliche Absorption zei-

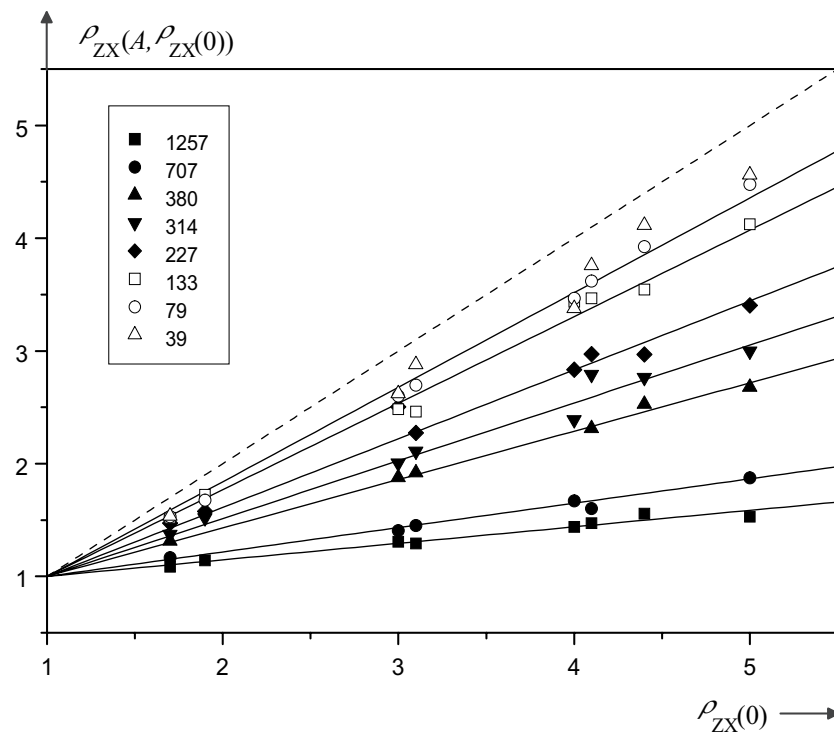


Abb. 3.17: Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(A)$  für verschiedene Substanzen aufgetragen gegen die extrapolierten Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(0)$ . Die Depolarisationswerte werden für jede Substanz bei verschiedenen Blenden gemessen. Die benutzten Blendenflächen  $A$  sind in der Legende in  $\text{mm}^2$  angegeben.

gen, wurden ohne den Spiegel im Detektionssystem gemessen, um eindeutige Verhältnisse für die Korrektur der Absorption zu haben.

- Zu Beginn der Arbeit wurde mit normalen, quadratischen Fluoreszenzküvetten gemessen. Diese wurden dann durch solche mit rechteckigem Querschnitt ersetzt.
- Im Laufe der Zeit kann sich die Justierung der Apparatur geringfügig verändert haben.
- Die Apparatur unterliegt aus den unterschiedlichsten Gründen zeitlichen Schwankungen (Raumtemperatur, Spiegeljustierung, Veränderung des Strahlprofils ...). So weisen z.B. die pNA-Referenzmessungen, die parallel zu jeder Probe gemessen werden, deutliche Schwankungen auf.

Die beiden ersten Punkte können nur durch eine geeignete Auswahl der zu vergleichenden Moleküle berücksichtigt werden. Es dürfen nur solche Moleküle verglichen werden, die mit den gleichen Küvetten und entweder mit oder ohne Spiegel vermessen wurden. Die letzten beiden Punkte lassen sich durch geeignete Normierung der Meßwerte berücksichtigen.



Für die Darstellung der Depolarisationsfunktion in Abb. 3.16 sind nur solche Moleküle ausgesucht worden, die unter weitestgehend identischen Meßbedingungen aufgenommen wurden. Durch die Verhältnisbildung bei der Berechnung der Depolarisationswerte spielen Normierungsprobleme hier keine Rolle.

Zur Überprüfung der weiter oben abgeleiteten Gleichungen muß die Abhängigkeit der Depolarisation von der Moleküleigenschaft  $\rho_{ZX}(0)$  bestimmt werden. Dazu trägt man die Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(A, \rho(0))$  gegen die aus der Extrapolation für verschwindende Blendenfläche gewonnenen Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(0)$  auf (Abb. 3.17). Der Verlauf für verschwindende Blendenfläche  $A$  ist durch die gestrichelt dargestellte Gerade mit Steigung eins gegeben. Hier muß  $\rho_{ZX}(A, \rho(0)) = \rho_{ZX}(0)$  sein. Für größere Blendenflächen nehmen die Steigungen ab; die Geraden laufen aber immer noch alle durch den Punkt (1,1). Die Gleichung für die Kurvenschar lautet somit

$$\rho_{ZX}(A, \rho_{ZX}(0)) = f(A) (\rho_{ZX}(0) - 1) + 1 \quad . \quad (3.6.26)$$

Die durchgezogenen Geraden in Abb. 3.17 wurden mit Gl. (3.6.26) angepaßt. Eine signifikante Abweichung von der Geradenform ist nicht festzustellen. Abb. 3.18 zeigt die aus der Anpassung erhaltenen Werte (Tab. 3.6) für die Funktion  $f(A)$ .

Tab. 3.6: Blendenfunktion  $f(A)$ .

Blendenfläche in mm <sup>2</sup>	Funktionswerte $f(A)$
1257	0.147 ± 0.011
707	0.213 ± 0.012
380	0.431 ± 0.013
314	0.515 ± 0.031
227	0.616 ± 0.037
133	0.772 ± 0.029
79	0.843 ± 0.025
39	0.873 ± 0.044

Der Verlauf dieser universellen Blendenfunktion wurde mit folgender Fitfunktion fehlergewichtet angepaßt:

$$f(A) = C_1 + (1 - C_1) \cdot \exp(-A^{C_2}/C_3) \quad . \quad (3.6.27)$$

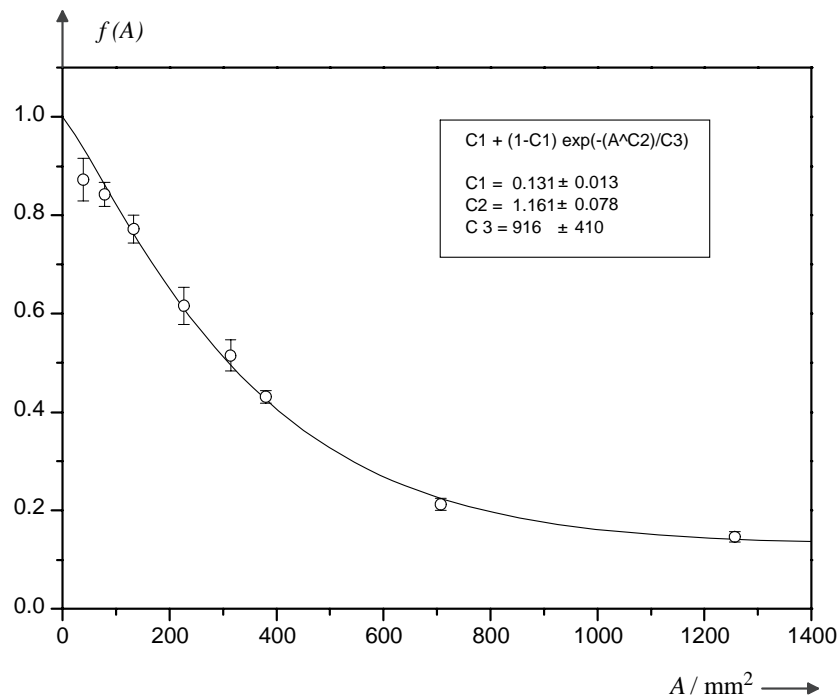


Abb. 3.18: Universelle Blendenfunktion für die mit Spiegel und mit den rechteckigen Küvetten (Querschnitt  $2 \times 10$  mm) gemessenen Moleküle.

Die Fitfunktion wurde so gewählt, daß  $f(0) = 1$  gilt, die Funktion für große Blenden gegen einen konstanten Wert läuft und die Meßpunkte mit möglichst wenig Parametern gut angepaßt werden. Die Fitparameter sind der Abbildung zu entnehmen. Auffällig ist die Abweichung für die kleinste Blende. Dieser Meßpunkt weicht für fast alle Moleküle nach unten ab. Die Ursache liegt in den sehr kleinen Meßsignalen, insbesondere für die senkrechte Polarisierung, die noch einmal um den Depolarisationsfaktor kleiner sind als die parallelen Signale. Die Depolarisation zeigt dadurch eine systematische Abweichung nach unten.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.16 wurden aus Gl. (3.6.26), mit der Blendenfunktion aus Gl. (3.6.27) und den mit diesen Gleichungen extrapolierten Depolarisationsgraden  $\rho_{ZX}(0)$ , berechnet.

Werden die extrapolierten Depolarisationsgrade mit Hilfe einer linearen Anpassung der kleinsten vier Blendenwerte ermittelt, ergeben sich für manche Moleküle leicht abweichende Werte. Die Extrapolation unter Einbeziehung aller Blendenwerte, basierend auf einer universellen Blendenfunktion, die aus einer Mittelung über viele Messungen gewonnen wurde, ist für die korrekte Ermittlung der Depolarisationswerte besser geeignet als die bisher angewendete lineare Extrapolation für die vier kleinsten Blendenwerte. Mit Hilfe der hier abgeleiteten Zusammenhänge ist es außerdem möglich, den extrapolierten Depolarisationsgrad aus der

Messung bei einer Blende zu bestimmen:

$$\rho_{ZX}(0) = \frac{\rho_{ZX}(A_i) - 1}{f(A_i)} + 1 \quad . \quad (3.6.28)$$

Aus Gründen der Statistik sollten aber wenigstens drei Depolarisationswerte bei mittleren Blenden gemessen werden. Dies bedeutet immer noch eine deutliche Verkürzung der Meßzeit gegenüber der bisher verwendeten Methode, vor allem wenn zur Korrektur der Fluoreszenz filterabhängig gemessen werden muß.

Mit der Darstellung der Depolarisationsfunktion aus Gl. 3.6.26 können die Gln. (3.6.20) bis (3.6.22) wie folgt umgeschrieben werden:

$$W_X(A) = f(A) \cdot C_{qX}(A) \quad , \quad (3.6.29)$$

$$W_Y(A) = (1 - f(A)) \cdot C_{qX}(A) \quad , \quad (3.6.30)$$

$$W_Z(A) = f(A) \cdot \rho_{ZX}(0) \cdot C_{qX}(A) = f(A) \cdot \rho_{ZX}(0) \cdot \frac{C_{qZ}(A)}{\rho_{ZX}(A)} \quad , \quad (3.6.31)$$

wobei in Gl. (3.6.31) die Darstellung der Depolarisationsfunktion aus Gl. (3.6.26) einzusetzen ist.

Abbildung 3.19 zeigt die gemessenen quadratischen Koeffizienten für parallele und senkrechte Polarisation, die mit den Gln. (3.6.20) – (3.6.23) berechneten reinen Signale und die mit der universellen Depolarisationsfunktion berechneten Werte (Gln. (3.6.29) – (3.6.31)) für den Kalibrierstandard *p*NA. Diese unterscheiden sich nur geringfügig von den aus den reinen Meßdaten für *p*NA erhaltenen Funktionswerten. Am deutlichsten ist der Unterschied für die größte Meßblende. Der Beitrag des störenden Signals  $W_Y$  übersteigt hier schon die Anteile der reinen Signale  $W_X$  und  $W_Z$ .

Für die Verhältnisse der reinen Signale mit dem störenden Anteil erhält man nun:

$$\frac{W_X(A)}{W_Y(A)} = \frac{f(A)}{1 - f(A)} \quad , \quad (3.6.32)$$

$$\frac{W_Z(A)}{W_Y(A)} = \frac{f(A)}{1 - f(A)} \cdot \rho_{ZX}(0) \quad . \quad (3.6.33)$$

Der Verlauf des senkrechten Anteils mit dem störenden Anteil ist nur von der universellen Blendenfunktion  $f(A)$  abhängig und sollte daher für alle Moleküle, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, identisch sein.

Abbildung 3.20 zeigt den aus Gl. (3.6.32) berechneten Verlauf im Vergleich mit den direkt aus den experimentellen Daten berechneten Verhältnissen (3.6.24). Der in diesem Kapitel

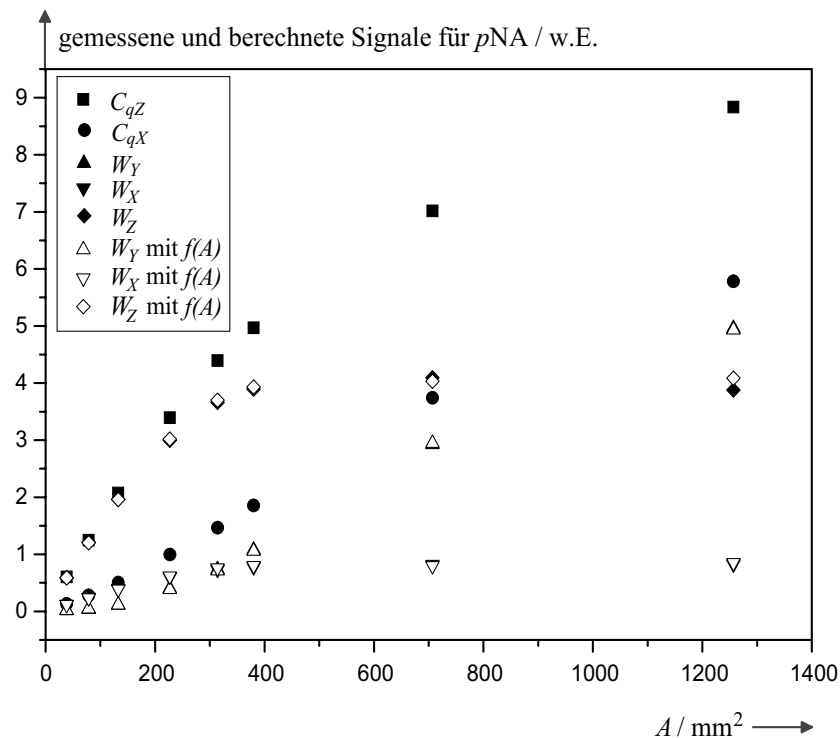


Abb. 3.19: Gemessene quadratische Koeffizienten  $C_{qZ}$  und  $C_{qX}$  und berechnete polarisationsreine Funktionen  $W_X$ ,  $W_Y$  und  $W_Z$  für  $pNA$ . Die aus Gln. (3.6.20) – (3.6.22) berechneten, mit gefüllten Symbolen dargestellten Werte und die aus den Gln. (3.6.29) – (3.6.31) berechneten, mit offenen Symbolen dargestellten Werte sind für alle Blenden nahezu identisch.

gewählte einfache Ansatz für die Zusammensetzung der Meßsignale ist ausreichend, um ihre Blendenabhängigkeit vollständig zu beschreiben.

### Abhängigkeit der Meßsignale vom extrapolierten Depolarisationsgrad

Als nächstes sollen direkt die Meßsignale von Molekülen mit unterschiedlichen extrapolierten Depolarisationsgraden untereinander verglichen werden.

Gleichung (3.6.15) lautet mit der aus den experimentellen Daten gefundenen Abhängigkeit der Depolarisationsfunktion vom extrapolierten Depolarisationsgrad (3.6.26):

$$\frac{C_{qZ}(A)}{C_{qX}(A)} = f(A) \cdot (\rho_{ZX}(0) - 1) + 1 \quad . \quad (3.6.34)$$

Eine zentrale Frage hierbei ist, wie sich die Abhängigkeit von  $\rho_{ZX}(0)$  auf die Meßsignale  $C_{qZ}$  und  $C_{qX}$  verteilt, ob z.B. das senkrechte Meßsignal  $C_{qX}$  von  $\rho_{ZX}(0)$  unabhängig ist. Dann müßten alle gemessenen senkrechten Signale, nach geeigneter Normierung, die gleiche

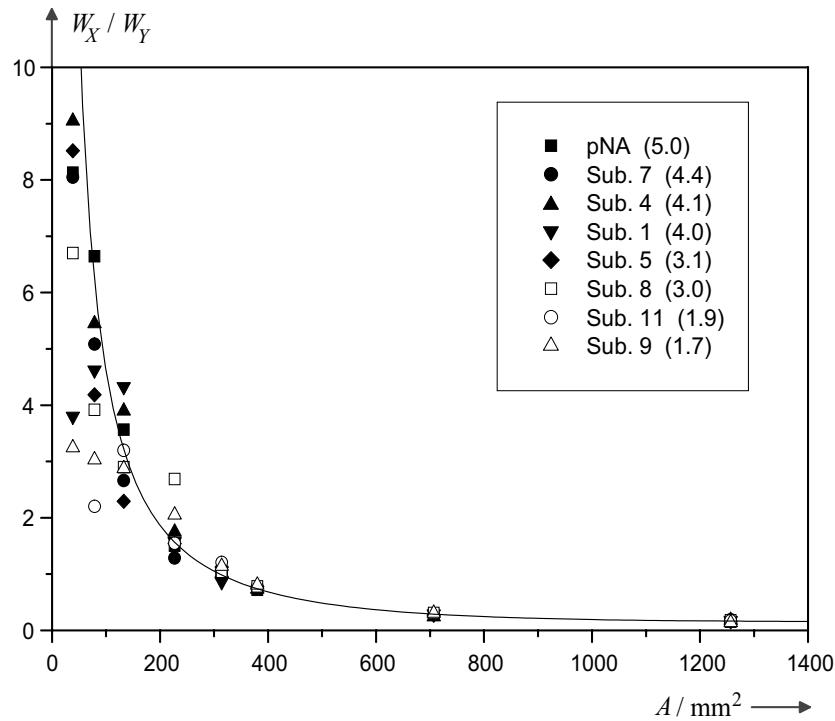


Abb. 3.20: Verhältnis aus den Funktionen  $W_X$  und  $W_Y$  mit dem aus Gl. (3.6.32) erwarteten funktionellen Zusammenhang. Die Abweichungen für kleine Blendenwerte sind durch die hier vorliegenden sehr kleinen Meßsignale zu erklären.

Blendenabhängigkeit zeigen. Dies würde dann auch für die Funktionen  $W_X$  und  $W_Y$  gelten. Die Funktion  $W_Z$  müßte dann eine lineare Abhängigkeit von  $\rho_{ZX}(0)$  zeigen.

Zur Überprüfung dieser Frage ist eine geeignete Normierung der quadratischen Koeffizienten  $C_{qX}(A, \rho_{ZX}(0))$  und  $C_{qZ}(A, \rho_{ZX}(0))$  erforderlich. Diese Normierung ist notwendig, um die Unterschiede der Absolutwerte der quadratischen Koeffizienten (Konzentrationsabhängigkeit des Meßsignals, unterschiedliche Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung) beim Vergleich zu berücksichtigen, und eliminiert außerdem Fehler durch eventuell vorhandene langfristige Änderungen in der Apparatur.

Die Normierung der Meßsignale  $C_{qX}(A)$  kann z.B. durch Division durch den Meßwert bei einer festen Blende (gekennzeichnet durch die Blendenfläche  $A_{norm}$ )  $C_{qX}(A_{norm})$  erfolgen:

$$C_{qX}^n(A, \rho_{ZX}(0)) = \frac{C_{qX}(A, \rho_{ZX}(0))}{C_{qX}(A_{norm}, \rho_{ZX}(0))} \quad (3.6.35)$$

Abbildung 3.21 zeigt die quadratischen Koeffizienten verschiedener Moleküle bei senkrechter Polarisation, normiert auf die jeweiligen Meßwerte für die größte verwendete Blende mit 40 mm Durchmesser, die als Standardblende für die konzentrationsabhängigen Messungen verwendet wurde; Abb. 3.22 zeigt die quadratischen Koeffizienten bei paralleler Polarisation.

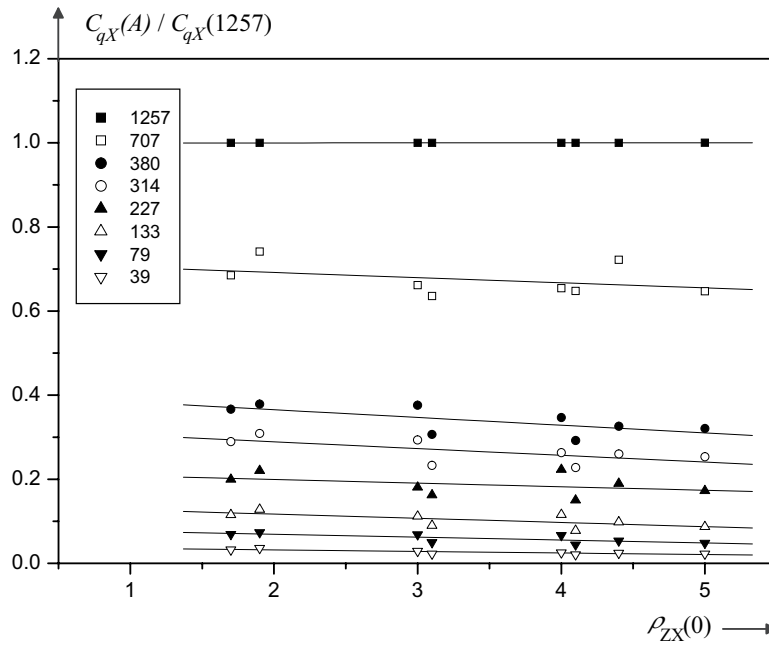


Abb. 3.21: Auf Blende 40 normierte senkrechte Meßsignale verschiedener Substanzen

Die durchgezogenen Linien sind an die Meßdaten angepaßte Geraden. Es zeigt sich, daß weder die normierten senkrechten quadratischen Koeffizienten  $C_{qX}^n(A)$  noch die normierten parallelen quadratischen Koeffizienten  $C_{qZ}^n(A) = C_{qX}^n(A) \cdot \rho_{ZX}(A) / \rho_{ZX}(A_{norm})$  unabhängig vom extrapolierten Depolarisationsgrad sind; die angepaßten Geraden fallen bei den normierten senkrechten Meßdaten für steigende Werte von  $\rho_{ZX}(0)$  leicht ab, die normierten parallelen quadratischen Koeffizienten steigen dagegen leicht an.

Der geometrische Mittelwert der parallelen und senkrechten quadratischen Koeffizienten ist mit Gl. (3.6.15) gegeben durch:

$$\begin{aligned} \sqrt{C_{qX}(A, \rho_{ZX}(0)) \cdot C_{qZ}(A, \rho_{ZX}(0))} &= C_{qX}(A, \rho_{ZX}(0)) \cdot \sqrt{\rho_{ZX}(A)} \\ &= \frac{C_{qZ}(A, \rho_{ZX}(0))}{\sqrt{\rho_{ZX}(A)}} \quad . \end{aligned} \quad (3.6.36)$$

Bei Normierung auf die entsprechenden Werte bei fester Blende  $A_{norm}$  ist keine Abhängigkeit mehr von  $\rho_{ZX}(0)$  festzustellen (Abb. 3.23).

$$\frac{C_{qX}(A, \rho_{ZX}(0)) \cdot \sqrt{\rho_{ZX}(A)}}{C_{qX}(A_{norm}, \rho_{ZX}(0)) \cdot \sqrt{\rho_{ZX}(A_{norm})}} = F(A) \quad . \quad (3.6.37)$$

Die Abhängigkeit von  $\rho_{ZX}(0)$  verteilt sich auf die senkrechten und parallelen Meßsignale. Der geometrische Mittelwert der beiden Signale ist unabhängig von  $\rho_{ZX}(0)$ .

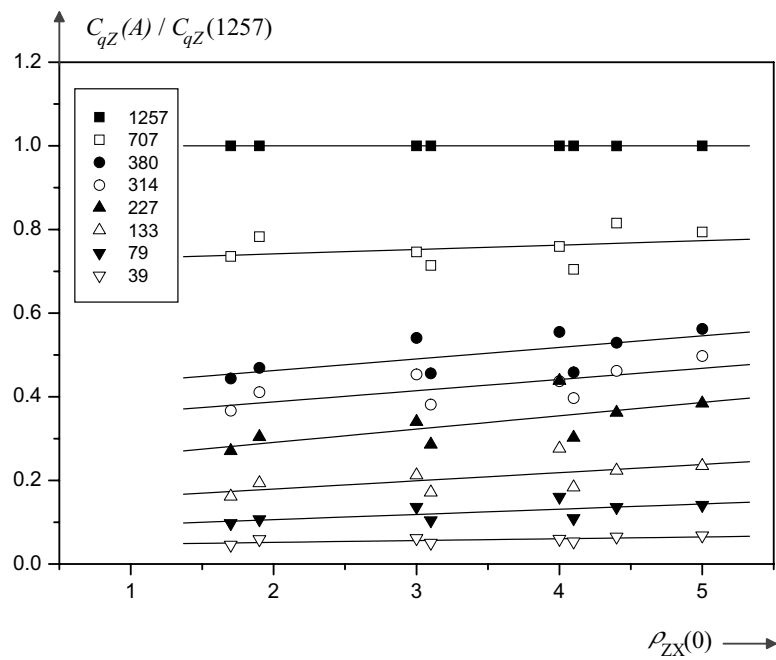


Abb. 3.22: Auf Blende 40 normierte parallele Meßsignale verschiedener Substanzen

Die Funktion  $F(A)$  verläuft für kleine Blenden nahezu linear. Bei Normierung auf den Meßwert bei Blende 40 treten starke Streuungen für die normierten Werte bei kleinen Blenden auf (Abb. 3.24). Bei Normierung auf Blende 20 mm stimmen die Werte für die kleinen Blenden, bis auf eine Messung, sehr gut überein. Für die beiden großen Blendenwerte ist dafür die Abweichung größer (Abb. 3.25). Allgemein hat sich bei der Auswertung gezeigt, daß die Werte für kleine Blenden besser übereinstimmen, als die Werte bei großen Blenden. Die berechneten Werte für die reinen Funktionen  $W_X$  und  $W_Z$  stimmen ebenfalls für die Blenden bis 22 mm sehr gut überein, für die Blenden 30 mm und 40 mm streuen die Werte sehr stark. Dies könnte daran liegen, daß bei diesem großen Öffnungswinkel störende Einflüsse, wie Reflexionen an Küvettenfenstern und unterschiedliche Spiegeljustierung, eine größere Rolle spielen.

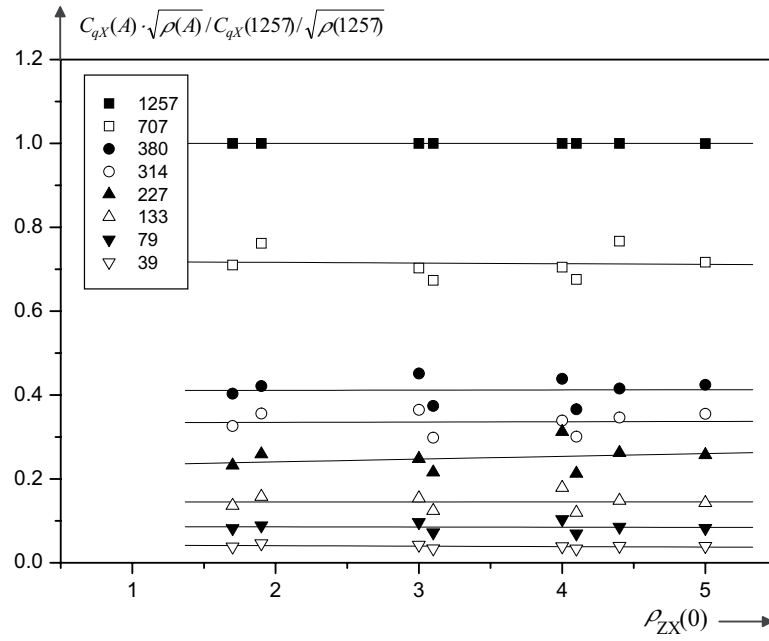


Abb. 3.23: Nach Gl. (3.6.37) berechnete und auf Blende 40 normierte Meßsignale verschiedener Substanzen

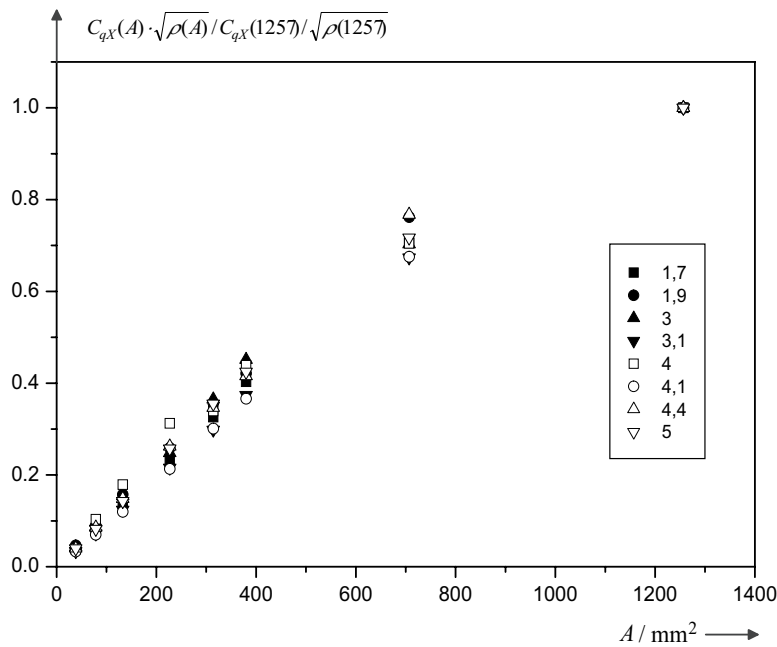


Abb. 3.24: Nach Gl. (3.6.37) berechnete Funktion  $F(A)$  verschiedener Substanzen bei Normierung auf Blende 40 mm.



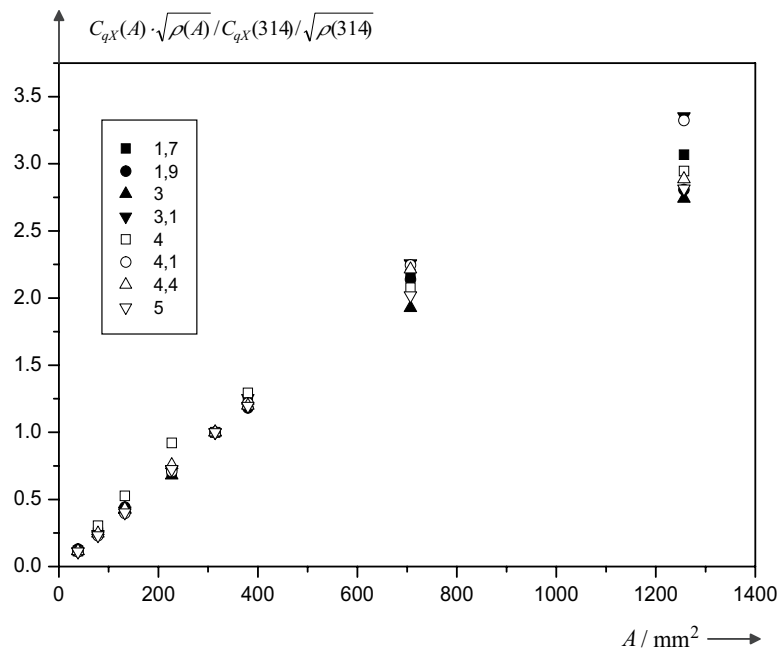


Abb. 3.25: Nach Gl. (3.6.37) berechnete Funktion  $F(A)$  verschiedener Substanzen bei Normierung auf Blende 20 mm.

### Aperturabhängigkeit der quadratischen Koeffizienten

Bei der Bestimmung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung werden die aus der Messung erhaltenen quadratischen Koeffizienten der zu messenden Substanzen durch Verhältnisbildung gegen  $pNA$  kalibriert. Die konzentrationsabhängigen Messungen werden bei der Standardmeßblende 40 mm durchgeführt, um ein genügend großes Signal zu erhalten. Durch Beimischung von Strahlung mit Polarisationsrichtung in Ausbreitungsrichtung und andere, die Polarisationsverhältnisse störende Prozesse, hängt der Verlauf der quadratischen Koeffizienten mit der Blendenfläche vom Depolarisationsgrad  $\rho_{ZX}(0)$  ab. Für das Verhältnis der quadratischen Koeffizienten muß also der Grenzwert für verschwindende Blendenfläche gebildet werden.

Mit den im vorigen Abschnitt gefundenen Zusammenhängen, kann die Blendenkorrektur des Verhältnisses der quadratischen Koeffizienten der zu messenden Substanz (ohne Index) und der Kalibriersubstanz (Index „ $pNA$ “) berechnet werden. In den folgenden Gleichungen wird der Übersichtlichkeit halber auf den Index „ $ZX$ “ bei der Depolarisationsfunktion verzichtet.

$$\frac{C_{qZ}(A)}{C_{qZ}^{pNA}(A)} = \frac{C_{qX}(A) \cdot \rho(A)}{C_{qX}^{pNA}(A) \cdot \rho^{pNA}(A)} \quad , \quad (3.6.38)$$

$$\frac{C_{qZ}(A)}{C_{qZ}^{pNA}(A)} = \frac{C_{qX}(A) \cdot \sqrt{\rho(A)} \cdot \sqrt{\rho(A)}}{C_{qX}^{pNA}(A) \cdot \sqrt{\rho^{pNA}(A)} \cdot \sqrt{\rho^{pNA}(A)}} \quad (3.6.39)$$

mit Gl. (3.6.37) folgt:

$$\frac{C_{qZ}(A)}{C_{qZ}^{pNA}(A)} = \frac{\sqrt{\rho(A)} \cdot F(A) \cdot C_{qX}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho(A_{norm})}}{\sqrt{\rho^{pNA}(A)} \cdot F(A) \cdot C_{qX}^{pNA}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho^{pNA}(A_{norm})}} \quad , \quad (3.6.40)$$

$$= \frac{\sqrt{\rho(A)} \cdot C_{qX}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho(A_{norm})}}{\sqrt{\rho^{pNA}(A)} \cdot C_{qX}^{pNA}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho^{pNA}(A_{norm})}} \quad , \quad (3.6.41)$$

$$= \sqrt{\frac{\rho(A)}{\rho^{pNA}(A)}} \cdot Const. \quad . \quad (3.6.42)$$

Für den Grenzwert für verschwindende Blendenfläche gilt dann:

$$\lim_{A \rightarrow 0} \frac{C_{qZ}(A)}{C_{qZ}^{pNA}(A)} = \frac{\sqrt{\rho(0)} \cdot C_{qX}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho(A_{norm})}}{\sqrt{\rho^{pNA}(0)} \cdot C_{qX}^{pNA}(A_{norm}) \cdot \sqrt{\rho^{pNA}(A_{norm})}} \quad . \quad (3.6.43)$$

Ermittelt man das Verhältnis der quadratischen Koeffizienten bei der Blende  $A_{mess}$ , so muß man dieses Verhältnis durch den Blendenkorrekturfaktor  $S_A$  teilen, um das richtige

extrapolierte Verhältnis zu erhalten:

$$S_A = \frac{C_{qZ}(A_{mess})}{C_{qZ}^{pNA}(A_{mess})} \cdot \lim_{A \rightarrow 0} \frac{C_{qZ}^{pNA}(A)}{C_{qZ}(A)} \quad (3.6.44)$$

Die Normierungskonstante fällt bei der Verhältnisbildung mit dem Grenzwert weg; man erhält für den Blendenkorrekturfaktor:

$$S_A = \sqrt{\frac{\rho(A_{mess}) \cdot \rho^{pNA}(0)}{\rho^{pNA}(A_{mess}) \cdot \rho(0)}} \quad (3.6.45)$$

$$= \sqrt{\frac{(f(A_{mess}) \cdot (\rho(0) - 1) + 1) \cdot \rho^{pNA}(0)}{(f(A_{mess}) \cdot (\rho^{pNA}(0) - 1) + 1) \cdot \rho(0)}} \quad (3.6.46)$$

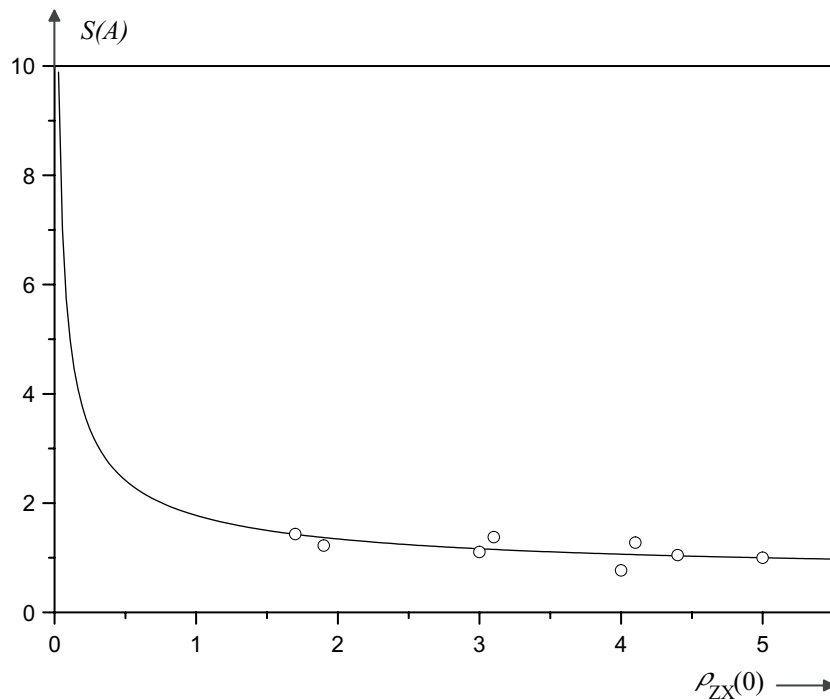


Abb. 3.26: Blendenkorrekturfaktor  $S(A)$  für die Meßblende 40 mm nach Gl. (3.6.46). Die Bedeutung der eingezeichneten Punkte wird im Text näher erläutert.

Der Blendenkorrekturfaktor hängt somit nur vom extrapolierten Depolarisationsgrad und vom Wert der Blendenfunktion  $f(A_{mess})$  ab. Abb. 3.26 zeigt den Verlauf des Korrekturfaktors nach Gl. (3.6.46) für die hier betrachteten Messungen mit Spiegel für die Meßblende 40 mm ( $f(40) = 0.146$ ). Die eingezeichneten Punkte wurden nach einem von Glania [16] vorgeschlagenem Verfahren ermittelt: man approximiert den Verlauf der quadratischen Koeffizienten für

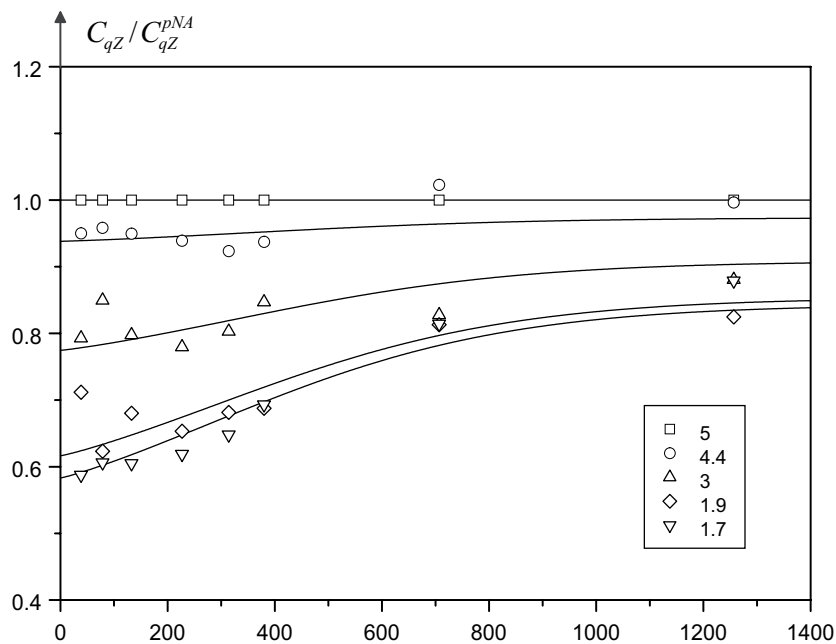


Abb. 3.27: Verhältnisse der parallelen quadratischen Koeffizienten ausgewählter Substanzen mit  $pNA$ .

kleine Blenden mit Geraden und bildet den Quotienten der Steigungen für Meßsubstanz und  $pNA$ . Das Verhältnis der quadratischen Koeffizienten bei der Meßblende 40 mm für Substanz und  $pNA$  setzt man dann ins Verhältnis mit dem Quotienten der Steigungen. Problematisch hierbei ist, daß die Steigungen sich mit der Anzahl der berücksichtigten Blendenwerte ändern. Außerdem kann aus Zeitgründen nicht jedesmal die Blendenabhängigkeit von  $pNA$  gemessen werden. Durch geringfügige Änderungen in der Apparatur, die sich, wie weiter oben schon angesprochen wurde, vor allem für große Blenden bemerkbar machen, kommt es zu starken Streuungen des Korrekturfaktors.

Abb. 3.27 zeigt die Verhältnisse der parallelen quadratischen Koeffizienten von ausgewählten Substanzen mit dem Kalibrierstandard  $pNA$ . Die durchgezogenen Linien wurden nach Gl. (3.6.42) berechnet, wobei die Konstante jeweils auf eins gesetzt wurde. Die offenen Symbole sind die aus den Meßwerten berechneten und normierten Werte. Die Normierungskonstante wurde aus dem Mittelwert der Quotienten aus berechneten und gemessenen quadratischen Verhältnissen gebildet. Auch hier zeigen sich starke Abweichungen für die großen Blenden.

### Messungen ohne Spiegel

Der Vollständigkeit halber sollen hier noch die Ergebnisse für die Messungen ohne Spiegel dokumentiert werden. Der Auswertung liegen hier allerdings nur sechs verschiedene Messungen zugrunde, da nur dann ohne Spiegel gemessen wurde, wenn die Proben bei 532 nm bereits

eine merkliche Absorption zeigten.

Die aus der Auftragung der blendenabhängigen Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(A)$  gegen die extrapolierten Depolarisationswerte  $\rho_{ZX}(0)$  nach Gl. (3.6.26) erhaltenen Werte für die Blendenfunktion  $f(A)$  sind in Tab. 3.7 angegeben.

Tab. 3.7: Blendenfunktion  $f(A)$  für Messungen ohne Spiegel.

Blendenfläche in mm <sup>2</sup>	Funktionswerte $f(A)$
1257	$0.090 \pm 0.030$
707	$0.187 \pm 0.036$
380	$0.428 \pm 0.048$
314	$0.473 \pm 0.043$
227	$0.647 \pm 0.044$
133	$0.779 \pm 0.073$
79	$0.832 \pm 0.036$
39	$0.912 \pm 0.119$

Abbildung 3.28 zeigt die Blendenfunktion  $f(A)$  im Vergleich zu der aus Messungen mit Spiegel bestimmten Funktion. Die Koeffizienten der mit Gl. (3.6.27) angepaßten durchgezogenen Linie sind im Diagramm angegeben. Die punktierte Linie gibt noch einmal die Blendenfunktion für Messungen mit Spiegel wieder. Die Funktionen laufen bis zu einer Aperturfläche von 400 mm<sup>2</sup> annähernd gleich, für große Blenden läuft die Blendenfunktion mit Spiegel gegen einen deutlich höheren Wert.

In diesem Abschnitt wurden, ausgehend von der Annahme einer gleichanteiligen Beimischung eines Störsignals  $W_Y$  zu den reinen Meßsignalen  $W_X$  und  $W_Z$  Gleichungen abgeleitet, mit denen die Aperturabhängigkeit der HRS-Depolarisation  $\rho_{ZX}(A)$  auf eine universelle, für alle Substanzen gültige Blendenfunktion  $f(A)$  zurückgeführt werden kann. Die funktionalen Zusammenhänge wurden anhand experimenteller Ergebnissen überprüft. Die extrapolierten Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(0)$  können nun aus Messungen bei wenigen Blendenwerten berechnet werden. Die Korrektur der quadratischen Koeffizienten bezüglich ihrer unterschiedlichen Blendenabhängigkeit kann mit Hilfe der abgeleiteten Zusammenhänge auf eine Funktion  $S(A)$  zurückgeführt werden, die nur von den substanztypischen extrapolierten Depolarisationsgraden und den Werten der universellen Blendenfunktion  $f(A_{mess})$  bei der Standardmeßblende abhängt.

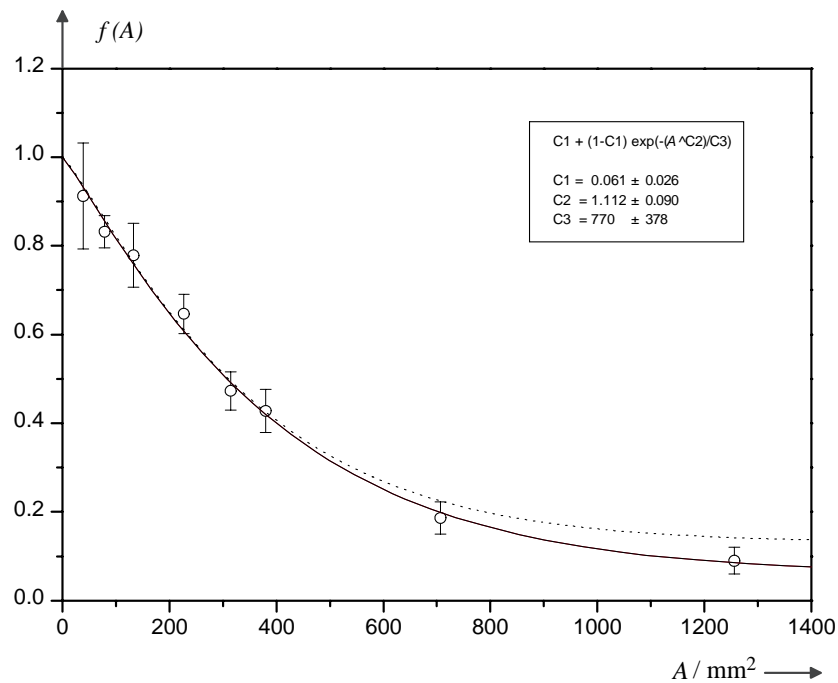


Abb. 3.28: Universelle Blendenfunktion für die ohne Spiegel und mit den neuen Küvetten gemessenen Moleküle. Die gestrichelte Linie ist die Blendenfunktion aus den Messungen mit Spiegel.

Falls es die Meßsignale zulassen, sollte eine kleinere Blende als die bisher verwendete Standardmeßblende (Durchmesser 40 mm) für die konzentrationsabhängigen Messungen verwendet werden. Folgende Punkte sprechen für die Verwendung einer kleineren Blende:

- Die Vergleiche der Messungen für verschiedene Substanzen zeigten starke Schwankungen für die Werte bei Blende 30 mm und 40 mm.
- Für Blende 22 mm und kleiner zeigten sich gute Übereinstimmungen zwischen den direkt aus den Meßdaten berechneten Funktionen  $W_X$ ,  $W_Y$  und  $W_Z$ , mit den entsprechenden Werten, die über die die Funktion  $f(A)$  ermittelt wurden, wie dies am Beispiel von  $pNA$  in Abb. 3.19 gezeigt wurde.
- Für die Blende 40 mm ist das störende Signal  $W_Y$  größer als die reinen Signale  $W_Z$  und  $W_X$ .
- Für Blendenwerte kleiner als 22 mm verlaufen die mit und ohne Spiegel bestimmten Blendenfunktionen nahezu identisch. Änderungen in der Justage der Detektionseinheit wirken sich auf Messungen bei kleineren Blenden weniger stark aus.

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Anwendbarkeit und der Informationsgehalt der in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Methoden hängt von der Struktur der untersuchten Moleküle ab. Die zentrale Ringeinheit (1,3,5-Triazin bzw. 1,3,5-Tricyanobenzol) wirkt bei allen Molekülen als Elektronenakzeptor. Als Donor dienen Diethylamino-Gruppen, die über Phenyl-, Phenylethynyl- oder Phenylethenyleinheiten mit der zentralen Akzeptoreinheit verbunden sind. Alle anderen Substitutionsmöglichkeiten sind durch Methyl- oder Phenyleinheiten belegt, die im Vergleich zur Diethylamino-Gruppe sehr viel schlechtere Donoreigenschaften haben.

Die Ergebnisse der Messungen werden dem Substitutionsmuster der Moleküle folgend in drei Unterkapiteln vorgestellt. Zunächst werden die einfach donor-substituierten Moleküle (**1**, **4**, **7**, **10** und **13**) behandelt, bei denen sowohl EOAM als auch HRS und EFISH anwendbar sind. Für die zweifach donor-substituierten Chromophore (**2**, **5**, **8** und **14**) liefern die elektrooptischen Absorptionsmessungen aufgrund von Bandenüberlagerungen keine detaillierten Hinweise über ihre elektronischen Eigenschaften. Die kombinierte Auswertung der HRS- und EFISH-Messungen führt zur Berechnung aller relevanten Komponenten des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung. Die dreifach substituierten Chromophore (**3**, **6**, **9**, **11**, **12** und **15**) besitzen ein verschwindendes Dipolmoment. Für diese Moleküle können nur die HRS-Messungen zur Aufklärung der Eigenschaften des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung beitragen.

### 4.1 Einfach donor-substituierte Chromophore

#### 4.1.1 Optische und elektrooptische Absorptionsmessungen

Die optischen Absorptionsspektren der Triazine **1**, **4** und **7** und der Tricyanobenzole **10** und **13** sind in den Abbn. 4.1 und 4.2 dargestellt.

Alle Moleküle zeigen eine intensive tief liegende Absorptionsbande, die gut separiert von weiteren energetisch höher liegenden Banden ist. Eine Interpretation dieser Übergänge ist mit Hilfe elektrooptischer Absorptionsmessungen möglich. Die Ergebnisse für die Substanzen **1**, **4**, **7**, **10** und **13** werden auf den folgenden Seiten dargestellt.

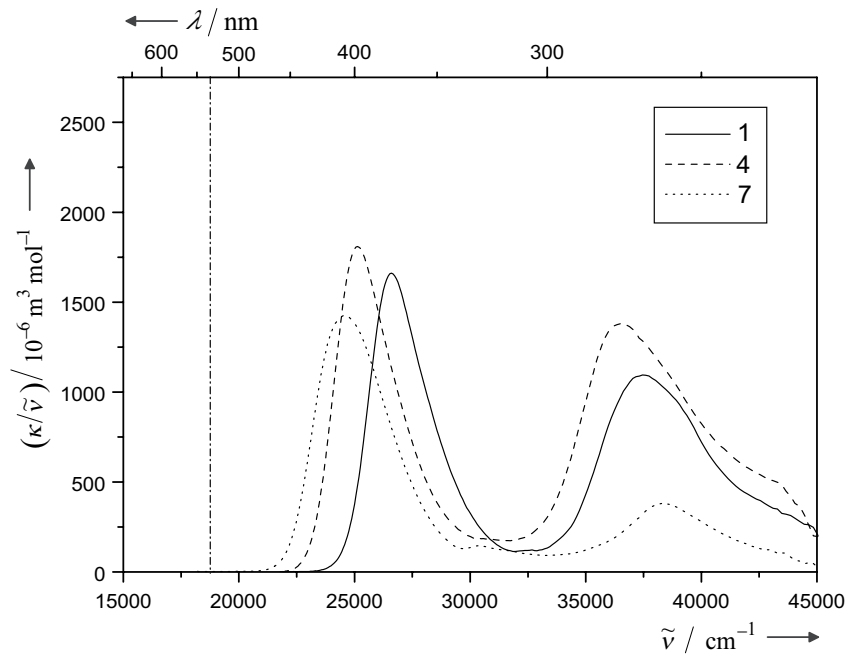


Abb. 4.1: Absorptionsspektren der einfach substituierten 1,3,5-Triazine **1**, **4** und **7**. Die strichpunktierte vertikale Linie gibt die Wellenlänge 532 nm an.

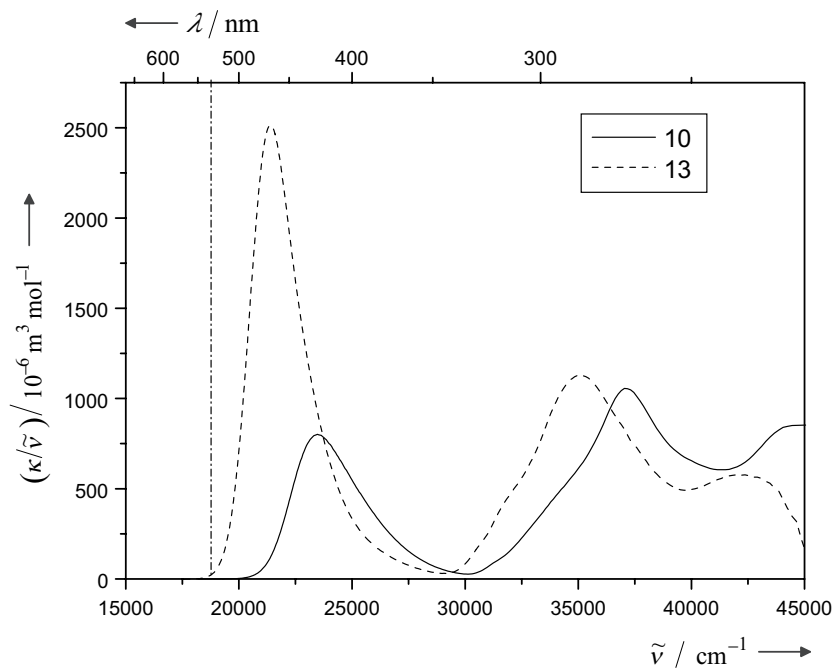


Abb. 4.2: Absorptionsspektren der einfach substituierten 1,3,5-Tricyanobenzole **10** und **13**. Die strichpunktierte vertikale Linie gibt die Wellenlänge 532 nm an.



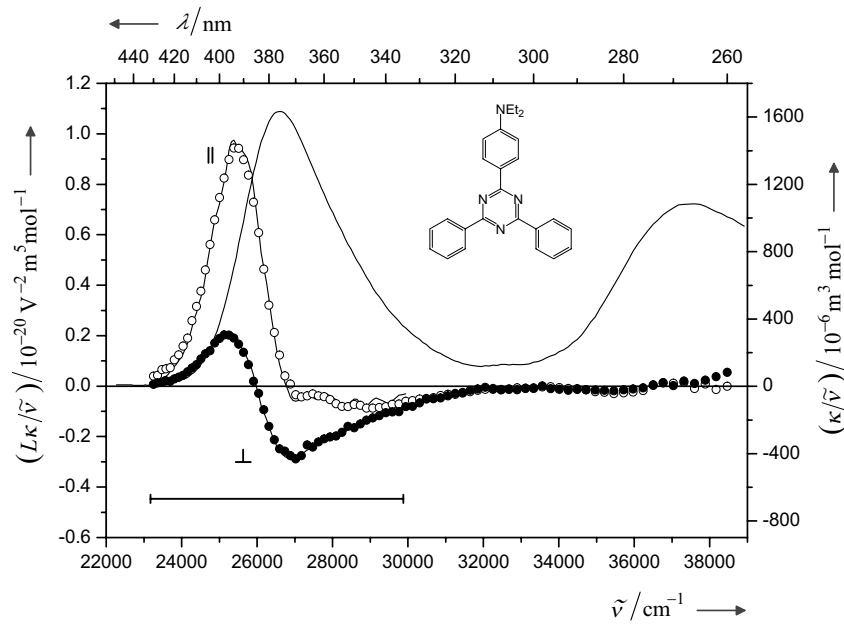


Abb. 4.3: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz **1** in Dioxan bei 298 K. Dargestellt sind die Meßpunkte für parallele ( $\circ$ :  $\varphi = 0^\circ$  (||)) und senkrechte Polarisation ( $\bullet$ :  $\varphi = 90^\circ$  ( $\perp$ )), sowie die zugehörigen multiliniaren Regressionskurven. Der horizontale Balken symbolisiert den Auswertebereich.

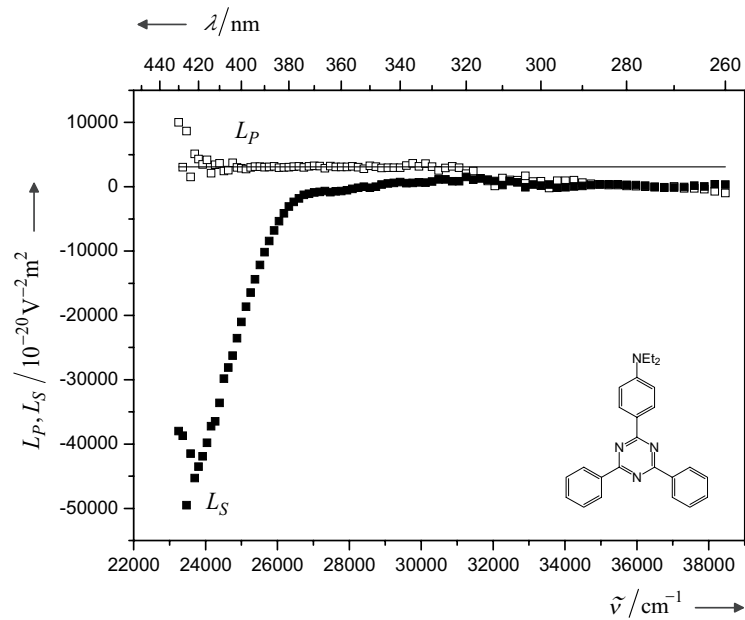


Abb. 4.4: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz **1**. Die durchgezogene Linie ist der Wert für  $E - 6D$ .

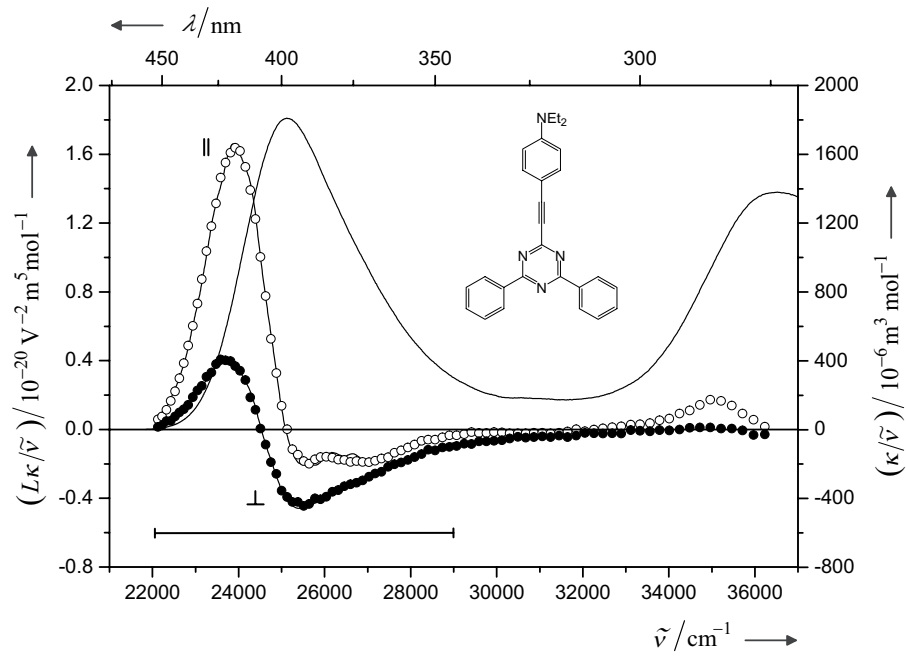


Abb. 4.5: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz 4 in Dioxan bei 298 K. Der horizontale Balken symbolisiert den Auswertebereich.

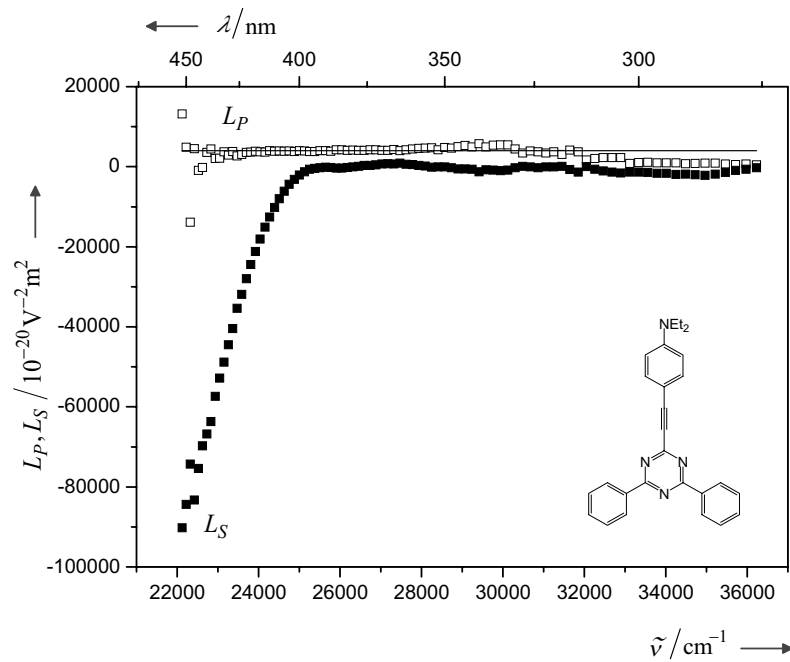


Abb. 4.6: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz 4. Die durchgezogene Linie ist der Wert für  $E - 6D$ .

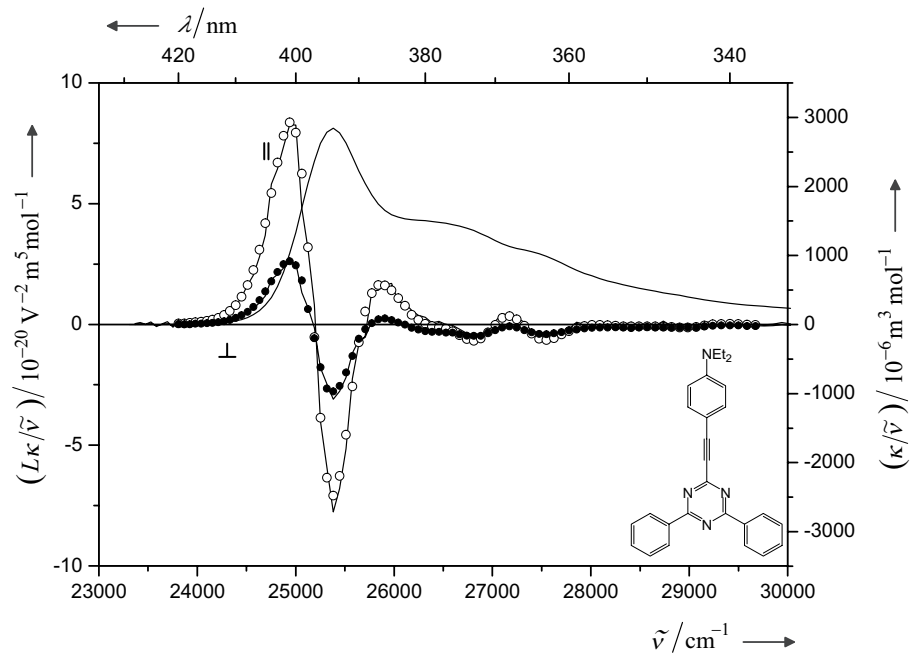


Abb. 4.7: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz **4** in Cyclohexan bei 298 K. Durch die in Cyclohexan stärker strukturierte Absorptionsbande bekommt das elektrooptische Absorptionsspektrum ein völlig anderes Aussehen.

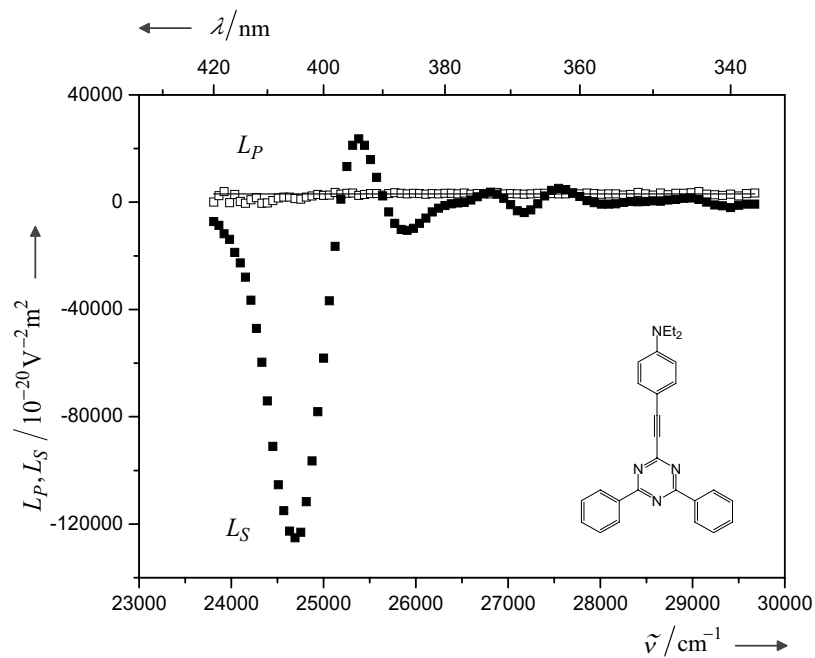


Abb. 4.8: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz **4** in Cyclohexan. Die durchgezogene Linie ist der Wert für  $E - 6D$ .

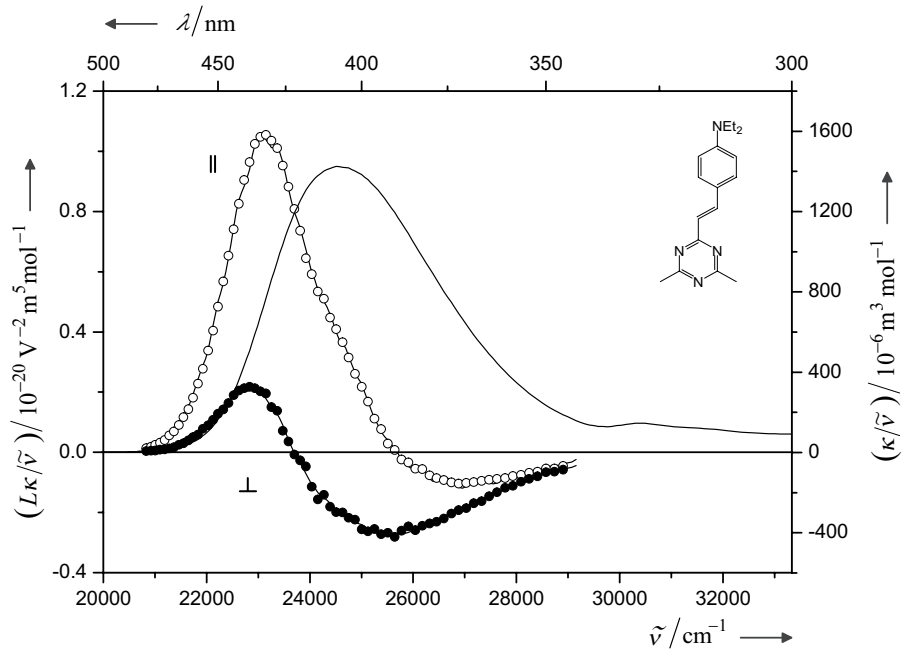


Abb. 4.9: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz **7** in Dioxan bei 298 K.

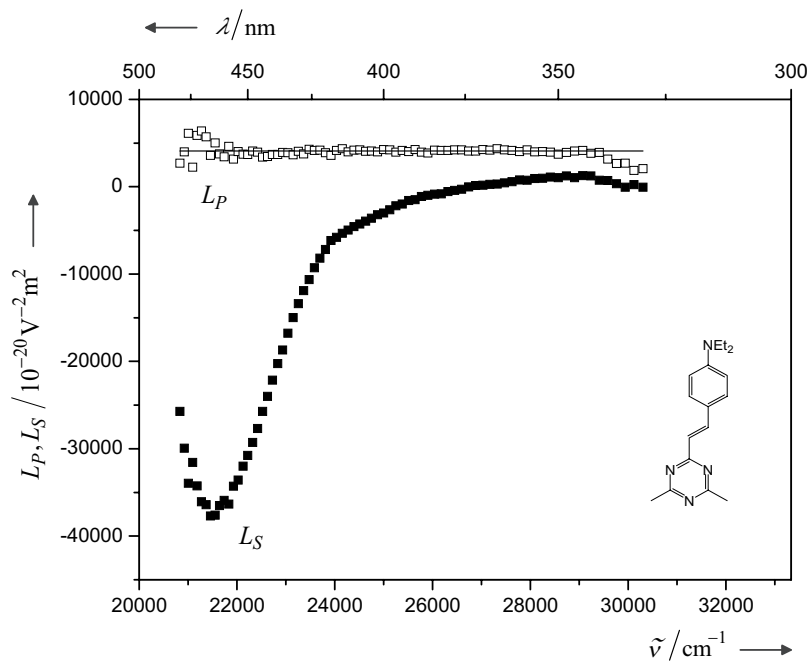


Abb. 4.10: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz **7**. Die durchgezogene Linie ist der Wert für  $E - 6D$ .

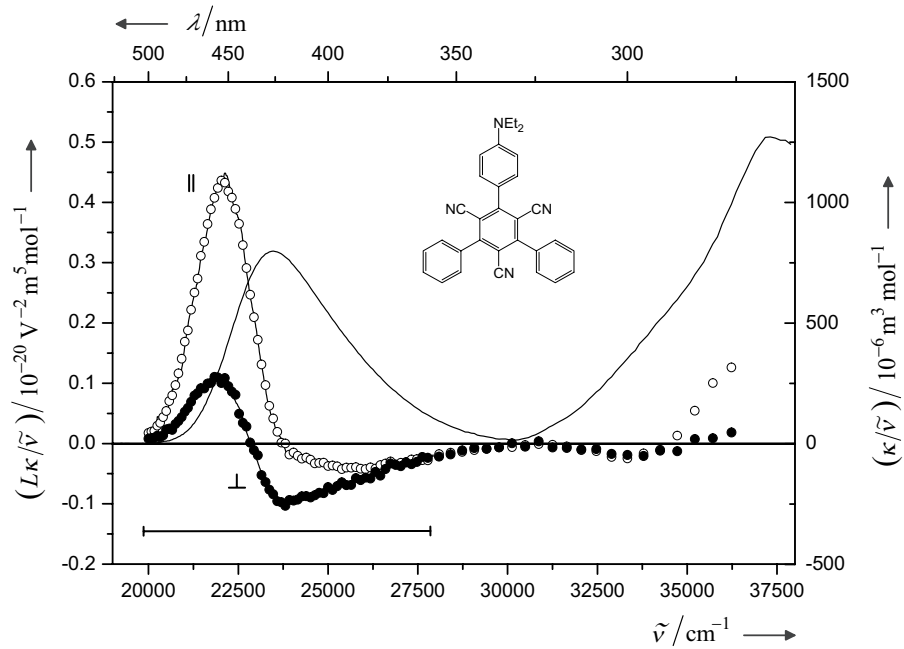


Abb. 4.11: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz **10** in Dioxan bei 298 K. Der horizontale Balken symbolisiert den Auswertebereich.

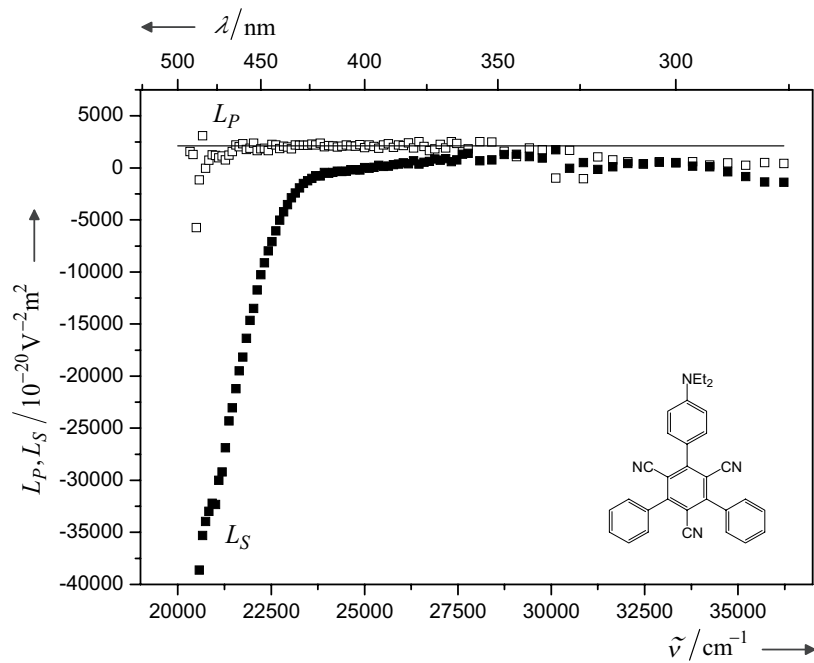


Abb. 4.12: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz **10**. Die durchgezogene Linie ist der Wert für  $E - 6D$ .

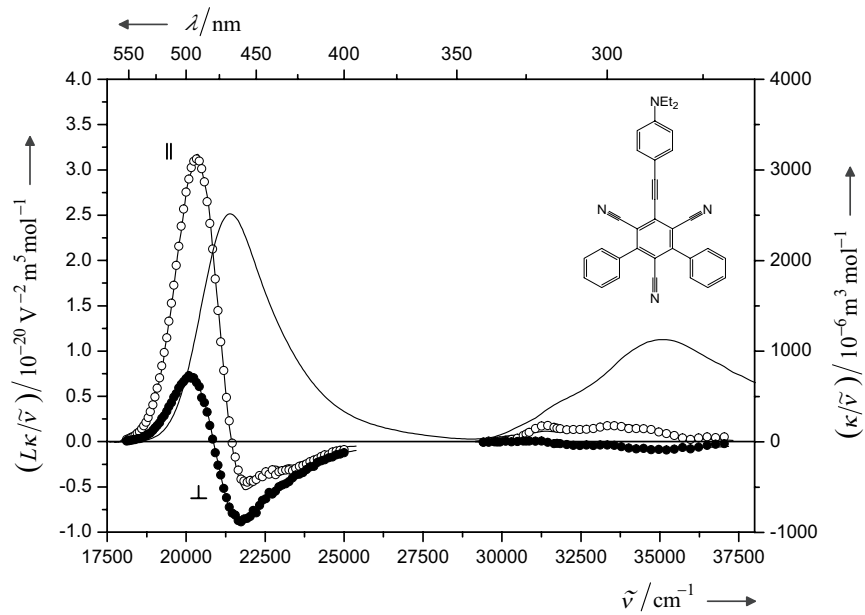


Abb. 4.13: Optisches ( $\kappa/\tilde{\nu}$ ) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ( $L\kappa/\tilde{\nu}$ ) der Substanz **13** in Dioxan bei 298 K. Der Auswertebereich erstreckt sich über die erste Bande. Die zweite Bande konnte nicht ausgewertet werden.

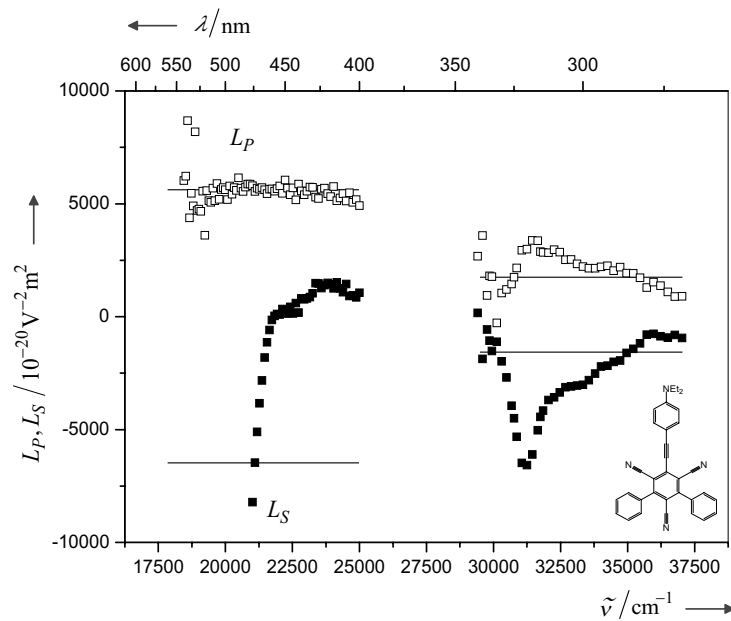


Abb. 4.14: Parallele ( $L_P$ ) und senkrechte Linearkombinationen ( $L_S$ ) der elektrooptischen Meßsignale für Substanz **13**. Die durchgezogenen Linien sind die Werte für  $E - 6D$  und  $-E$ . Die höher liegenden Banden zeigen keine einheitliche Polarisation.

Die Absorptionsspektren der einfach donor-substituierten Moleküle **1**, **4**, **7**, **10** und **13** werden dominiert von einem energetisch tief liegenden elektronischen Übergang. In den elektrooptischen Absorptionsmessungen (Abbn. 4.3 – 4.14) zeigen diese Banden homogene Eigenschaften. Man erhält den für eine Parallelbande typischen Verlauf: der Elektrodichroismus bewirkt eine Verstärkung der Absorption bei Orientierung der Moleküle in Richtung der Polarisation des eingestrahlten Lichtes und eine Verminderung bei dazu senkrechter Einstrahlung. Durch den Bandenverschiebungseffekt ergibt sich eine Rotverschiebung der Maxima relativ zum Spektrum ohne Feld. Zur Auswertung der elektrooptischen Koeffizienten  $D$  bis  $G$  wurden in den Gln. (2.5.58) – (2.5.61) die Polarisierbarkeitsterme vernachlässigt und die in früheren Arbeiten [58] begründete Annahme  $\mathbf{R}^{(2)} = 2\mathbf{R}^{(1)}$  zugrundegelegt. Die Koeffizienten  $H$  und  $I$  wurden nicht zur Auswertung herangezogen, konnten aber bei der Regression nicht auf Null gesetzt werden. Die Anisotropie des elektrooptischen Meßsignals  $L(\varphi, \tilde{\nu})$  ist jeweils über den Bereich der Banden konstant und gleich  $E - 6D$ , wie es für rein parallele Banden nach Gl. (2.5.73) zu erwarten ist, bei denen der Übergangsdipol parallel zum Grundzustandsdipol und zur Dipoländerung in einer Achse des Moleküls liegt. Im Falle der  $C_{2v}$ -symmetrischen Moleküle fällt die Orientierung des Übergangsdipols mit der  $C_2$ -Achse zusammen. Im Falle des unsymmetrischen Moleküls **7** liegt diese Achse schief im Molekül. Moleküle dieses Typs werden in der nichtlinearen Optik häufig als eindimensionale Chromophore bezeichnet. Die Dimension bezieht sich hier nicht auf die räumliche Ausdehnung der Moleküle, sondern auf deren elektronischen Eigenschaften. Tabelle 4.2 faßt die Ergebnisse der Messungen zusammen.

Die isolierten Absorptionsbanden der 1,3,5-Tricyanobenzole liegen energetisch tiefer als die entsprechenden Banden der 1,3,5-Triazine. Die Verlängerung der Substitution mit Ethinyl- und Ethenylgruppen bewirkt durch die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden gegenüber den mit Phenylgruppen verlängerten Molekülen **1** und **10**.

Die Übergangsdipole der Triazine **1**, **4** und **7** unterscheiden sich kaum. Das kurze Triazin hat dabei erwartungsgemäß den kleineren Übergangsdipol. Der Wert des Übergangsdipols der Substanz **13** ist größer als der des entsprechenden Triazins **4**, der Übergangsdipol von **10** dagegen sehr viel kleiner als der des entsprechenden Triazins **1**. Die Übergangsdipole von **10** und **13** unterscheiden sich dabei um mehr als  $10 \cdot 10^{-30}$  Cm. Dies deutet auf eine stark gestörte Struktur des Moleküls **10** hin, die durch die große sterische Hinderung der Phenylringe und der Cyanosubstituenten verständlich wird. Für dieses Moleküle ist die Intensität der energetisch höher liegenden Banden sogar größer als die Intensität der niederenergetischen CT-Bande. Betrachtet man die aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen gewonnenen Dipole, so zeigt sich auch hier wieder eine starke Abweichung in der Systematik für das Molekül **10**. Die Dipole der Substanzen **4** und **7** sind annähernd gleich groß, der des kürzeren Moleküls **1** um  $1.5 \cdot 10^{-30}$  Cm kleiner. Für das längere Tricyanobenzolderivat **13** ergibt sich wie beim

Übergangsdipol eine deutliche Steigerung des Grundzustandsdipols gegenüber dem entsprechenden Triazin um  $2.2 \cdot 10^{-30}$  Cm. Das kürzere Tricyanobenzolderivat zeigt hier wieder einen deutlich kleineren Wert.

Betrachtet man die Dipole im angeregten Zustand und die Dipoländerungen, so ergibt sich ein etwas anderes Bild. Molekül **13** zeigt mit  $54.8 \cdot 10^{-30}$  Cm die größte Dipoländerung, die Dipoländerung des entsprechenden Triazins **4** ist mit  $51.4 \cdot 10^{-30}$  Cm nur wenig kleiner. Molekül **10** hat mit  $47 \cdot 10^{-30}$  Cm jedoch eine überraschend große Dipoländerung, die um über  $11 \cdot 10^{-30}$  Cm über der des entsprechenden Triazins **1** liegt. Molekül **7** zeigt bei der Dipoländerung starke Unterschiede gegenüber Molekül **4**. Hier zeigt sich die schlechtere Konjugation der Ethenyl-Verlängerung gegenüber der Ethinyl-Verlängerung.

Für die nach Gl. (2.2.33) mit (2.2.34), mit dem Absorptionsmaximum bei  $\omega_{ag}$  berechneten statischen und dynamischen Zweiniveau-Werte für die Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$  ergibt sich eine eindeutige Abstufung. Die statische Polarisierbarkeit  $\beta(0)$  ist für Molekül **13** nahezu doppelt so groß wie für das entsprechende Triazin. Für die dynamischen Werte ergibt sich durch die größere Dispersionsverstärkung beim Tricyanobenzolderivat **13** sogar ein Faktor 3.7. Die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von Triazin **7** fällt, bedingt durch die kleinere Dipoländerung, etwas gegenüber Molekül **4** ab. Das kurze Tricyanobenzolderivat hat bedingt durch den sehr kleinen Übergangsdipol die geringste statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Für das kurze Triazin **1** führt die im Vergleich zu den anderen Molekülen geringe Dipoländerung zu einer relativ kleinen statischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung, die aber immer noch um einen Faktor 2.75 über der von *p*-Nitroanilin ( $\beta^{2N}(0) = 16 \cdot 10^{-50}$  C m<sup>3</sup> V<sup>-2</sup>) liegt.

Die bei allen Molekülen bei höheren Energien auftretenden Banden zeigen in der Elektrooptik kaum merkliche *L*-Werte. Bei genauerer Betrachtung der Anisotropie dieser Banden findet man keine einheitliche Polarisierung, wie dies am Beispiel der Substanz **13** in Abb. 4.14 zu sehen ist. Eine Auswertung dieser Banden war in keinem Falle möglich. Es handelt sich hierbei sehr wahrscheinlich um Übergänge zwischen den Phenyl-Substituenten in die zentrale Ringeinheit, die bei kleineren Wellenlängen durch Übergänge in den Phenylringen überlagert werden. Für das methyl-substituierte Molekül **7** fallen diese Übergänge merklich kleiner aus. Die geringen elektrooptischen Signale lassen einen großen Winkel zwischen der Übergangsdipolmomentrichtung und dem Grundzustandsdipol sowie eine sehr kleine Dipoländerung vermuten, so daß für diese Banden keine großen Beiträge zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung zu erwarten sind. Die berechneten Zweiniveau-Werte sollten für diese Art Moleküle eine gute Näherung darstellen. Der Polarisierbarkeitstensor  $\beta$  wird durch ein Zweiniveau-Modell ausreichend beschrieben und enthält damit nur eine signifikante Komponente  $\beta_{zzz}$ .

Interessant ist der Vergleich der elektrooptischen Absorptionmessungen in verschiede-



Tab. 4.1: Vergleich der EOA-Messungen für **4** in Cyclohexan und Dioxan. (a): Feldkorrektur mit Berücksichtigung der mikroskopischen DK von Dioxan im Reaktionsfeldfaktor nach Gl. (2.4.33). (b): Feldkorrektur mit Lorentzfaktor  $L^{0*}$  nach Gl. (2.4.35).

		Cyclohexan	Dioxan <sup>(a)</sup>	Dioxan <sup>(b)</sup>
$\lambda_{max}$	/nm	394	397	397
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	7356	4550	4550
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	25.6	25.4	25.4
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	12.1 ± 2.4	12.1 ± 0.4	13.1 ± 0.4
$\mu_z^a$	/10 <sup>-30</sup> Cm	65.3 ± 9.3	63.5 ± 1.5	68.7 ± 1.6
$\Delta\mu_z$	/10 <sup>-30</sup> Cm	53.1 ± 11.6	51.4 ± 1.7	55.6 ± 1.9

nen Lösungsmitteln. Für Substanz **4** wurden elektrooptische Absorptionsspektren in Dioxan (Abb. 4.5) und in Cyclohexan (Abb. 4.7) gemessen. Durch die in Cyclohexan deutlicher auftretende Schwingungsprogression der Absorptionsbande ergibt sich ein sehr stark unterschiedlicher Verlauf der elektrooptischen Spektren. Trotzdem unterscheiden sich die aus der Anpassung gewonnenen molekularen Daten kaum voneinander. In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der EOA-Messungen in Cyclohexan und in Dioxan aufgelistet. Die Messung in Dioxan wurde mit unterschiedlichen Feldkorrekturen ausgewertet. Bei Berücksichtigung der mikroskopischen Permittivität erhält man aus der Messung in Dioxan den selben Wert für den Dipol wie aus der Messung in Cyclohexan. Die Werte für die Dipoländerung und den Dipol im angeregten Zustand stimmen ebenfalls besser überein als bei der Auswertung mit einem einfachen Lorentzfaktor  $(\epsilon^{0*} + 2)/3$ .

Tab. 4.2: Ergebnisse der optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und Tricyanobenzenen.  $I_A$ : integrale Absorption (Gl. (2.5.45)),  $\lambda_{max}$ : Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\kappa_{max}$ .  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$  und  $I$ : Regressionskoeffizienten der EOAM,  $\mu_z^{ag}$ : Betrag des Übergangsdipols nach Gl. (2.5.45) aus Integration des Absorptionsspektrums.  $\mu_z^g$ : Dipol im Grundzustand,  $\mu_z^a$ : Dipol im angeregten Zustand,  $\Delta\mu$ : Dipoländerung,  $\beta_{zzz}^{2N}(0)$ : nach dem Zweiniveau-Modell berechnete statische Polarisierbarkeit,  $\beta_{zzz}^{2N}(-2\omega; \omega, \omega)$ : dynamische Polarisierbarkeit berechnet nach Gl. (3.6.6).

	1	4	7	10	13	
$M_2$	/kgmol <sup>-1</sup>	0.38049	0.40451	0.28239	0.45255	0.47658
$I_A$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	560 [310,450]	632 [325,500]	630 [325,500]	319 [330,550]	778 [340,550]
$\kappa_{max}(\lambda_{max}/nm)$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	4419 (375)	4551 (397)	3880 (404)	1895 (425)	5386 (466)
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	23.9	25.4	25.4	18.0	28.2
$D$	/10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup>	38 ± 21	51 ± 27	92 ± 12	81 ± 16	142 ± 21
$E$	/10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup>	3324 ± 129	4298 ± 165	4633 ± 63	2602 ± 60	6474 ± 126
$F$	/10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup>	2144 ± 66	3530 ± 87	3097 ± 39	2351 ± 60	4403 ± 57
$G$	/10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup>	2128 ± 66	3445 ± 87	3052 ± 39	2295 ± 60	4426 ± 57
$H$	/10 <sup>-60</sup> C <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	2681 ± 240	4963 ± 318	2296 ± 174	3167 ± 254	5375 ± 201
$I$	/10 <sup>-60</sup> C <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	2674 ± 240	5006 ± 318	2222 ± 174	3111 ± 254	5272 ± 201
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	10.7 ± 0.3	12.1 ± 0.4	12.2 ± 0.1	8.8 ± 0.3	14.4 ± 0.2
$\mu_z^a$	/10 <sup>-30</sup> Cm	46.4 ± 1.1	63.5 ± 1.5	57.0 ± 0.6	55.8 ± 1.5	69.2 ± 0.8
$\Delta\mu_z$	/10 <sup>-30</sup> Cm	35.7 ± 1.3	51.4 ± 1.7	44.8 ± 0.7	47.0 ± 1.1	54.8 ± 1.0
$\beta_{zzz}^{2N}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	44	80	71	42	144
$\beta_{zzz}^{2N}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	99	209	197	138	764

### 4.1.2 Dichte- und Refraktionsmessungen

Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Dichtemessungen erfolgte durch lineare Regression nach Gl. (2.3.11) und führt auf das partielle molare Volumen  $V_2^*$ . Die Auswertung der Refraktionsmessungen erfolgt nach Gl. (2.5.4) und führt auf die partielle molare Polarisierbarkeit  $Z_2^{(1)*}(-\omega; \omega)$ . Die zur Berechnung der MMP  $\zeta_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$  mit  $\Omega = 0, \omega$ , erforderlichen Korrekturterme  $G_{\varepsilon\Omega}^{(1)*}$  (vgl. Abs. 2.5.1) und die zur Berechnung der molekularen Größen benötigten Feldfaktoren (vgl. Abs. 2.4.2) sind in Tab. 4.3 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Dichte und Refraktionsmessungen sind in Tab. 4.4 wiedergegeben. Da der Dipol bereits aus elektrooptischen Absorptionsmessungen bekannt war, konnte für die einfach donor-substituierten Moleküle auf substanzintensive Permittivitätsmessungen verzichtet werden. Die zur Berechnung der EFISH-MMP  $\zeta_2^{(3)*}$  und der HRS-MMQ  $\pi_2^*$  benötigte partielle molare Polarisierbarkeit  $Z_2^{(1)*}(0; 0)$  (vgl. Gln. (2.5.116) und (2.5.140)) wurde über die MMP  $\zeta_2^{(1)*}(0; 0)$  aus dem EOAM-Dipol zurückgerechnet. Diese Größen sind ebenfalls in der Tabelle wiedergegeben. Molekül **10** konnte, wie bereits bei der Vorstellung der Substanzen (Abschn. 3.1) erwähnt, nur optisch und elektrooptisch untersucht werden.

Tab. 4.3: G-Faktoren und Feldfaktoren für Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen für Dioxan und Aceton. (a): nach Gl. (2.5.28); (b): nach Gl. (2.5.28) mit  $\varepsilon^{\infty*} \approx (n^*(589 \text{ nm}))^2$ ; (c): nach Gl. (2.5.23); (d): nach Gl. (2.4.10); (e): nach Gl. (2.4.32); (f): nach Gl. (2.4.37) mit  $\varepsilon^{\infty*} = (n^*(589 \text{ nm}))^2$ , (g): nach Gl. (2.4.42) mit  $\varepsilon^{\omega*} = (n^*(589 \text{ nm}))^2$ .

Lösungsmittel	1,4-Dioxan	Aceton
$n^*(589 \text{ nm})$	1.42025	1.35624
$\varepsilon^{\omega*} (589 \text{ nm})$	2.0171	1.8394
$\varepsilon^{0*}$	2.209	20.7
$\varepsilon^{m*}$	6.000	20.7
$G_{\varepsilon^0}^{(1)*}$	0.0966 <sup>(a)</sup>	0.0029 <sup>(b)</sup>
$G_{\varepsilon^{\omega}}^{(1)*} (589 \text{ nm})^{(c)}$	0.1653	0.1812
$f^{H0(d)}$	1.2231	1.4646
$F^{R0}$	1.2419 <sup>(e)</sup>	1.2550 <sup>(f)</sup>
$f^{H\omega} (589 \text{ nm})^{(d)}$	1.2020	1.1794
$F^{R\omega} (589 \text{ nm})^{(g)}$	1.1140	1.0851

Tab. 4.4: Ergebnisse der Dichte- und Refraktionsmessungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und Tricyanobenzolen. (a): zurückgerechnet aus EOAM-Dipol.

		1	4	7	13
$V_2^*$	$/10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	$333 \pm 2$	$353 \pm 3$	$269 \pm 3$	$414 \pm 2$
$Z_2^{(1)*}(-\omega; \omega)$	$/10^{-16}\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$57.4 \pm 1.3$	$68.8 \pm 5.0$	$45.3 \pm 3.1$	$90.9 \pm 3.8$
$\zeta_2^{(1)*}(-\omega; \omega)$	$/10^{-16}\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$52.8 \pm 1.1$	$62.6 \pm 4.1$	$41.7 \pm 2.6$	$81.9 \pm 3.2$
$\text{sp}[\alpha]$	$/10^{-40}\text{Cm}^2\text{V}^{-1}$	$65.4 \pm 1.4$	$77.6 \pm 5.2$	$51.8 \pm 3.2$	$101.5 \pm 3.9$
$\mu_z^g$	$/10^{-30}\text{Cm}$	$10.7 \pm 0.3$	$12.1 \pm 0.4$	$12.2 \pm 0.1$	$14.4 \pm 0.2$
$Z_2^{(1)*}(0; 0)^{(a)}$	$/10^{-16}\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{mol}^{-1}$	186	232	208	321
$\zeta_2^{(1)*}(0; 0)^{(a)}$	$/10^{-16}\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{mol}^{-1}$	168	209	167	288

### 4.1.3 Ergebnisse der EFISH-Messungen

Das Verhältnis der EFISH-Suszeptibilitäten  $\chi_{ZZZZ}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  und  $\chi_{ZXXZ}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  mit  $n_L^{3/2}$  ( $n_L$  ist die Brechzahl der Lösung) werden nach dem im Abschn. 3.5 beschriebenen Verfahren nach Gl. (3.5.8) berechnet. Mit den aus den Dichte- und Refraktionsmessungen bekannten Verhältnissen  $n_L^{3/2}/\rho$  (nach Extrapolation der Brechzahl mit der Cauchy-Dispersionsformel) können die Größen  $\chi^{(3)}/\rho$  gegen den Massenbruch aufgetragen werden. Die Abb. 4.15 bis 4.18 geben die Meßpunkte und die Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Fundamentalpolarisation für die Moleküle **1**, **4**, **7** und **10** wieder. Aus der Regression erhält man nach Gl. (2.5.101) die partiellen molaren EFISH-Polarisierbarkeiten  $Z_{ZZZZ}^{(3)}$  und  $Z_{ZXXZ}^{(3)}$ . Die zur Bestimmung der modell-molaren Polarisierbarkeiten  $\zeta_{ZZZZ}^{(3)}$  und  $\zeta_{ZXXZ}^{(3)}$  nach Gl. (2.5.116) erforderlichen Korrekturterme  $G_{\varepsilon\Omega}^{(3)*}$  (Abschn. 2.5.4, S. 78) sind in Tab. 4.5 aufgelistet. Die partiellen molaren Polarisierbarkeiten  $Z_2^{(1)*}(0; 0)$  wurden aus den EOAM-Dipolen zurückgerechnet. Für die beiden optischen PMP's  $Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega)$ ,  $\Omega = \omega, 2\omega$ , wurde der aus den Refraktionsmessungen erhaltene Wert verwendet. Merkliche Absorptionen traten bei den einfach donor-substituierten Molekülen nur für Substanz **13** auf und wurden nach dem in Abschn. 3.5.1 beschriebenen Verfahren korrigiert.

Das Verhältnis der MMP's für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle ist für alle Moleküle im Fehler drei. Der Polarisierbarkeitstensor zweiter Ordnung ist damit Kleinman-symmetrisch.

Die Vektorteile der effektiven Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  ${}^1\bar{\beta}$  und  ${}^2\bar{\beta}$  werden durch

Tab. 4.5: G-Faktoren und Feldfaktoren für EFISH- und HRS-Messungen in Dioxan. (a): nach Gl. (2.5.122); (b): nach Gl. (2.5.124); (c): nach Gl. (2.5.125); (d): nach Gl. (2.4.10); (e): nach Gl. (2.4.32) für den Grenzfall  $w_2 \rightarrow 0$  unter Verwendung der Näherung  $\varepsilon^{0*} = (n^*(1064 \text{ nm}))^2 = \varepsilon^{\omega*}$ ; (f): nach Gl. (2.4.42).

Wellenlänge $\lambda$	/nm	$\infty$	1064	532
Kreisfrequenz $\Omega$	/Hz	0	$1.770 \cdot 10^{15}$ ( $\omega$ )	$3.543 \cdot 10^{15}$ ( $2\omega$ )
Energie	/eV	0	1.166	2.332
$\varepsilon^{\Omega*}$		2.2090	1.9954	2.0242
$G_{\varepsilon\Omega}^{(3)*}$		0.0966 <sup>(a)</sup>	0.3341 <sup>(b)</sup>	0.06682 <sup>(c)</sup>
$f^{H\Omega(d)}$		1.2231	1.1994	1.2029
$F^{R\Omega}$		1.2371 <sup>(e)</sup>	1.1103 <sup>(f)</sup>	1.1152 <sup>(f)</sup>

Kombination der Gln. (2.5.105) und (2.5.106) unter Verwendung der Dipole aus den EOAM-Messungen und unter Vernachlässigung der  $\gamma$ -Beiträge berechnet. Die für die Feldkorrektur der Vektorteile benötigten Feldfaktoren im Onsager-Lorentz-Modell (vgl. Abschn. 2.4.2) sind ebenfalls in Tab. 4.5 zu finden. Die PMPs, die MMP's und die daraus erhaltenen Vektorteile sind in Tab. 4.6 wiedergegeben. Die Berechnung der EFISH-Vektorteile wurde unter der Voraussetzung durchgeführt, daß diese parallel zum Dipolvektor in  $z$ -Richtung des molekülfesten Koordinatensystems liegen.

Die Differenz der EFISH-Vektorteile ist für alle Moleküle im Fehler Null. Die Dispersionsverstärkung ist für Substanz **13** sehr viel größer als beiden anderen Molekülen; ein Vergleich der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung kann deswegen nur nach Extrapolation auf Frequenz Null erfolgen. Auffällig an den Resultaten ist, daß die Werte für die Vektorteile für Substanz **7** deutlich größer sind als die Werte für Substanz **4** – die Zweiniveau-Werte liefern genau das umgekehrte Resultat. Bei den Messungen der Substanz **7** zeigte sich für alle Lösungen eine Abnahme der Amplitude mit zunehmender Weglänge, obwohl die Lösungen keine Absorption zeigen. Ein bei absorbierenden Lösungen vorhandenes vergrößertes Offset ist nicht festzustellen. Für Substanz **4** traten diese Effekte nicht auf. Die Ursache konnte nicht geklärt werden. Fraglich ist auch, ob die etwas zu hoch erscheinenden Resultate der Messung auf dieses ungewöhnliche Verhalten zurückzuführen sind.

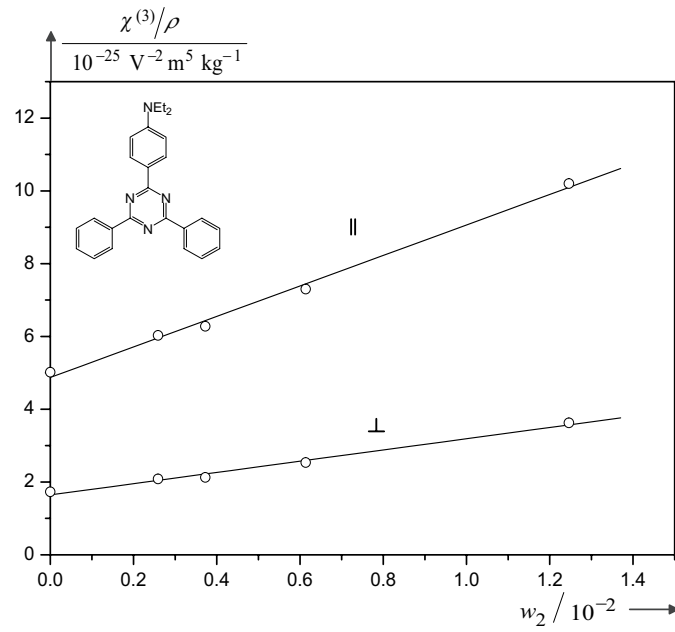


Abb. 4.15: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz 1 in Dioxan.

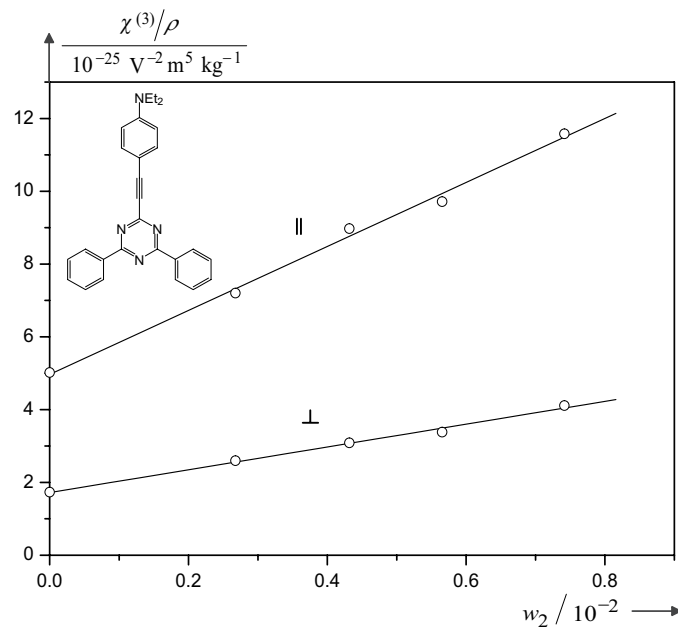


Abb. 4.16: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz 4 in Dioxan.

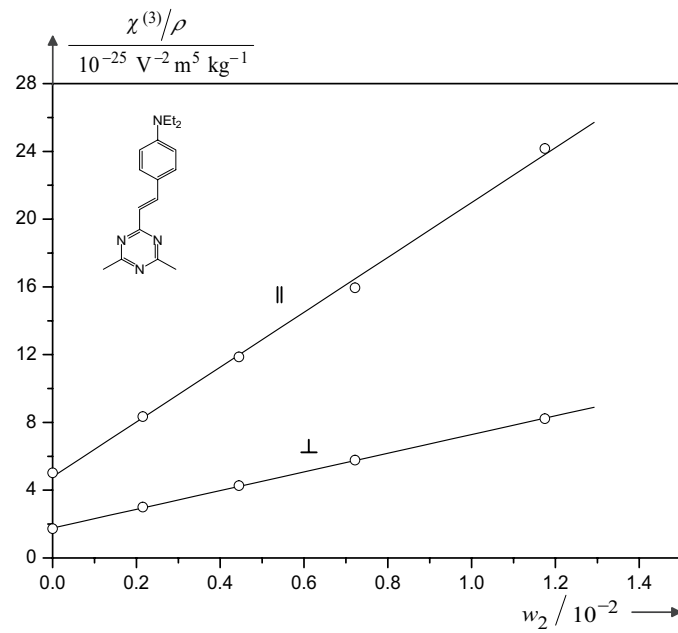


Abb. 4.17: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **7** in Dioxan.

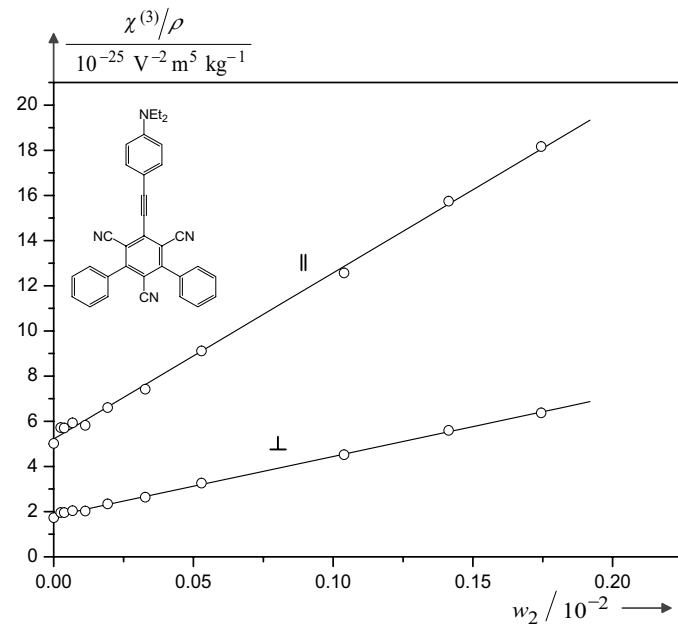


Abb. 4.18: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **13** in Dioxan. Die Messungen wurden nach dem in Abschn. 3.5.1 beschriebenen Verfahren korrigiert.

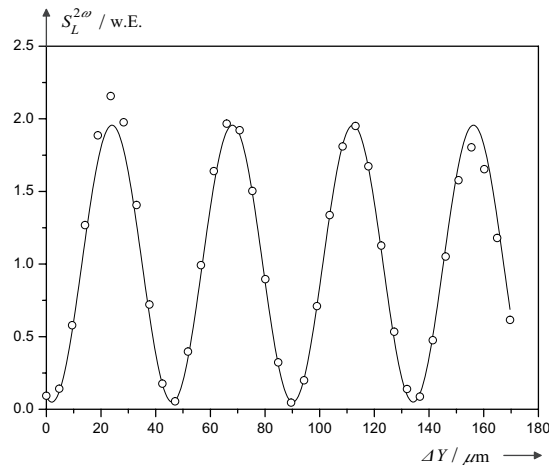


Abb. 4.19: EFISH-Meßwerte und Regression für parallele Polarisation der Substanz **7** für eine Lösung mit Massenbruch 0.722 %. Obwohl die Lösung keine Absorption zeigt, ist eine deutliche Abnahme der Amplitude mit zunehmender Weglänge festzustellen.

Tab. 4.6: Ergebnisse der EFISH-Messungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und dem Tricyanobenzolderivat.

		1	4	7	13
$Z_{2ZZZZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$143 \pm 16$	$304 \pm 44$	$402 \pm 40$	$2827 \pm 200$
$\zeta_{2ZZZZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$141 \pm 16$	$303 \pm 44$	$401 \pm 40$	$2824 \pm 200$
$Z_{2ZXXZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$52 \pm 10$	$108 \pm 16$	$137 \pm 11$	$1021 \pm 67$
$\zeta_{2ZXXZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$52 \pm 10$	$107 \pm 16$	$136 \pm 11$	$1021 \pm 67$
$\zeta_{2ZZZZ}^{(3)*} / \zeta_{2ZXXZ}^{(3)*}$		$2.72 \pm 0.61$	$2.82 \pm 0.59$	$2.94 \pm 0.37$	$2.77 \pm 0.27$
$\mu^g \cdot {}^1\beta$	$/10^{-80} \frac{\text{C}^2 \text{m}^4}{\text{V}^2}$	$1007 \pm 105$	$2126 \pm 224$	$2765 \pm 186$	$19998 \pm 988$
$\mu^g \cdot {}^2\beta$	$/10^{-80} \frac{\text{C}^2 \text{m}^4}{\text{V}^2}$	$948 \pm 138$	$2048 \pm 386$	$2733 \pm 331$	$19022 \pm 1667$
$\mu_z^g$	$/10^{-30} \text{Cm}$	$10.7 \pm 0.3$	$12.1 \pm 0.4$	$12.2 \pm 0.1$	$14.4 \pm 0.2$
${}^1\beta_z$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$94.1 \pm 10.2$	$175.7 \pm 19.3$	$226.6 \pm 15.7$	$1388.8 \pm 74.2$
${}^2\beta_z$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$88.6 \pm 13.1$	$169.2 \pm 30.9$	$224.1 \pm 27.4$	$1321.0 \pm 99.8$
$({}^2\beta_z - {}^1\beta_z)$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$-5.5 \pm 13.1$	$-6.5 \pm 22.1$	$-2.6 \pm 17.2$	$-67.7 \pm 80.8$



#### 4.1.4 Ergebnisse der HRS-Messungen

Alle untersuchten Moleküle zeigten zum Teil erhebliche Fluoreszenzanteile bei der HRS-Messung. Diese wurden nach dem in Abschn. 3.6.2 beschriebenen Verfahren korrigiert. Die Ergebnisse der multilinearen Regressionen sind in den Tab. 4.7 – 4.10 angegeben. Die Koeffizienten  $C_1$  und  $C_4$  in Gl. (3.6.5) waren nicht signifikant und wurden auf Null gesetzt. Die Fluoreszenzanteile können durch verschiedenen Kombinationen der Parameter  $C_4$ ,  $C_6$  und  $C_8$  beschrieben werden, ohne daß sich der Koeffizient  $C_5$  wesentlich ändert. Die Abbn. 4.20 – 4.23 zeigen die Massenbruchabhängigkeit der quadratischen Koeffizienten  $C_5$  für die Substanzen **1**, **4**, **7** und **13**. Bei den Messungen an Substanz **13** wurde eine ca. einprozentige *p*-Benzochinon-Lösung in Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Die Ermittlung der partiellen molaren Größen  $P_2^*$  erfolgte nach Gl. (2.5.136), mit den bei den Abbildungen angegebenen Kalibrierfaktoren. Die Kalibrierfaktoren für Messungen ohne Spiegel sind dabei um ca. einen Faktor zwei größer als die für Messungen mit Spiegel.

Die zur Ermittlung der modell-molaren Größen  $\pi_2^*$  verwendeten G-Faktoren sind in Tab. 4.5 zu finden. Die Berechnung der molekularen Größen erfolgte im Onsager-Lorentz-Modell mit den ebenfalls in Tab. 4.5 genannten Feldfaktoren.

Tab. 4.7: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **1** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.142	$1.147 \pm 0.022$	$0.065 \pm 0.015$	$0.998 \pm 0.022$
0.205	$1.805 \pm 0.032$	$0.186 \pm 0.021$	$1.351 \pm 0.031$
0.336	$2.588 \pm 0.036$	$0.295 \pm 0.024$	$1.747 \pm 0.036$
0.662	$5.423 \pm 0.074$	$0.507 \pm 0.044$	$4.110 \pm 0.072$

Tab. 4.8: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **4** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.268	$5.490 \pm 0.039$	$0.832 \pm 0.026$	$1.077 \pm 0.035$
0.432	$8.093 \pm 0.053$	$1.191 \pm 0.034$	$1.924 \pm 0.056$
0.565	$10.674 \pm 0.074$	$1.920 \pm 0.048$	$1.938 \pm 0.080$
0.742	$14.080 \pm 0.140$	$1.039 \pm 0.089$	$4.522 \pm 0.023$

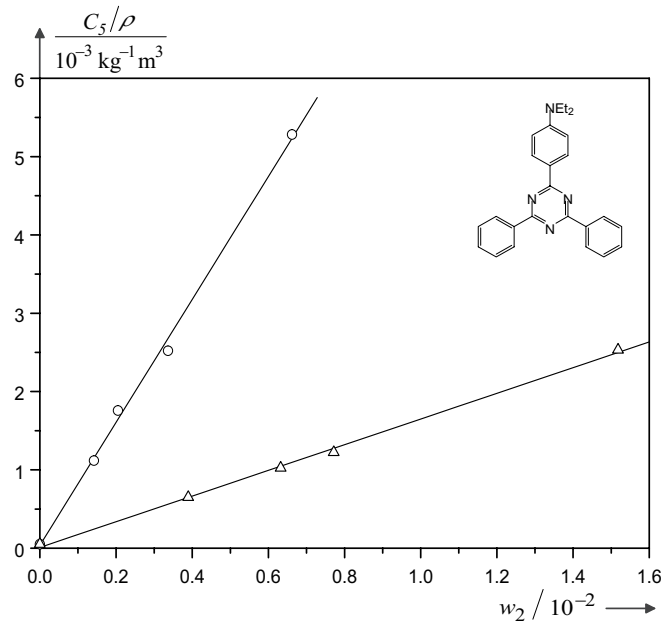


Abb. 4.20: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **1** und der Kalibriersubstanz *p*NA in Dioxan. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.11 \pm 0.23) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

Tab. 4.9: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **7** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.215	$7.571 \pm 0.041$	$0.882 \pm 0.025$	$-0.364 \pm 0.065$
0.445	$14.004 \pm 0.050$	$0.445 \pm 0.031$	$0.585 \pm 0.079$
0.722	$24.488 \pm 0.067$	$0.835 \pm 0.043$	$0.971 \pm 0.111$
1.175	$37.360 \pm 0.182$	$1.672 \pm 0.101$	$0.881 \pm 0.305$

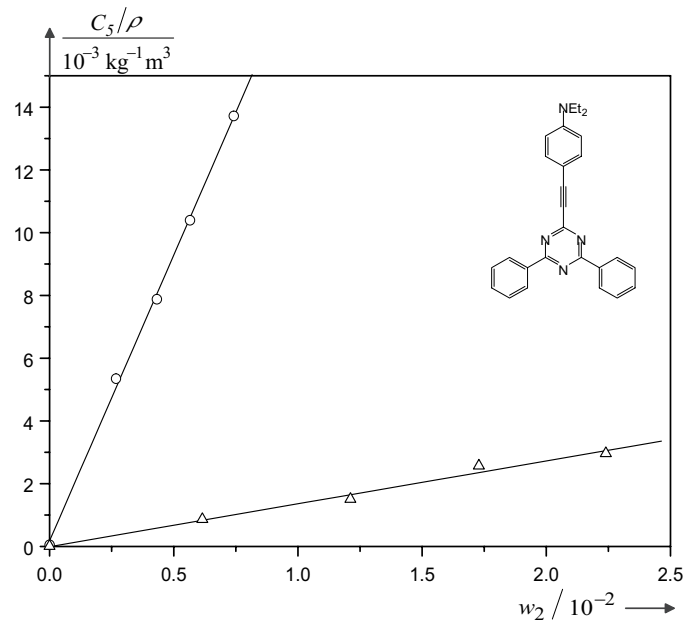


Abb. 4.21: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz 4 und der Kalibrier-substanz pNA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.33 \pm 0.37) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

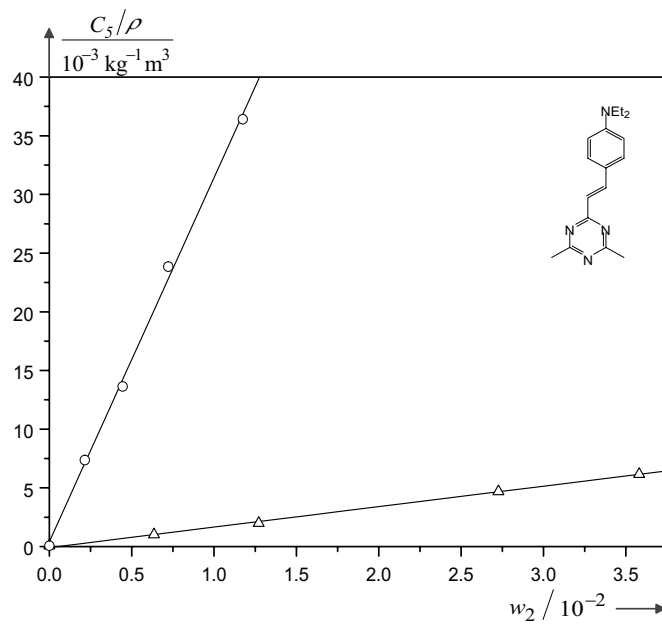


Abb. 4.22: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz 7 und der Kalibrier-substanz pNA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.06 \pm 0.22) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

Tab. 4.10: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **13** für parallele Polarisation. Die Werte für  $C_5$  ändern sich nur unwesentlich, wenn die Regression ohne den Koeffizienten  $C_8$  durchgeführt wird.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
$3.05 \cdot 10^{-3}$	$2.353 \pm 0.067$	$4.042 \pm 0.045$	$-1.669 \pm 0.072$
$3.61 \cdot 10^{-3}$	$2.721 \pm 0.087$	$4.614 \pm 0.059$	$-1.938 \pm 0.096$
$5.42 \cdot 10^{-3}$	$4.465 \pm 0.126$	$7.200 \pm 0.086$	$-3.199 \pm 0.143$
$9.08 \cdot 10^{-3}$	$8.246 \pm 0.231$	$12.215 \pm 0.170$	$-7.082 \pm 0.318$

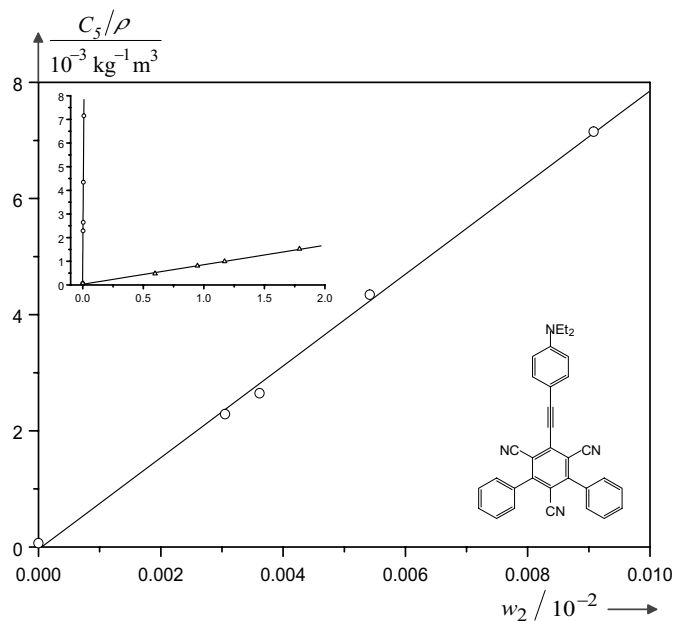


Abb. 4.23: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **13** in Dioxan für parallele Polarisation. Die Messungen wurden mit für HRS-Messungen extrem kleinen Massenbrüchen durchgeführt. Die kleinste Konzentration betrug  $0.07 \text{ mol m}^{-3}$  und liegt damit nur um Faktor 3 über den bei UV/VIS und EOA-Messungen verwendeten Konzentrationen. Die Extinktion bei  $532 \text{ nm}$  lag für eine Schichtdicke von  $2 \text{ mm}$  maximal bei  $0.02$ . Eine Extinktionskorrektur war deshalb nicht erforderlich. In dem kleinen eingebetteten Diagramm ist der Vergleich mit der Kalibriersubstanz *pNA* dargestellt, die mit Massenbrüchen im Prozentbereich gemessen werden muß. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (2.21 \pm 0.47) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

Zur Ermittlung der HRS-Depolarisation wurden blendenabhängige Messungen für parallele und senkrechte Polarisation des  $2\omega$ -Signals bezüglich der Fundamentalpolarisation durchgeführt. Da die Depolarisationsverhältnisse bei kleinen Blenden sehr empfindlich gegenüber störenden Fluoreszenzanteilen sind, wurden die Messungen für alle Moleküle mit der am höchsten konzentrierten Lösung nach Zugabe von *p*-Benzochinon im Prozentbereich filterabhängig durchgeführt. Für jeden Depolarisationswert sind somit 6 Messungen notwendig. Für jede Blende wurden dann die quadratischen HRS-Koeffizienten  $C_{5Z}$  und  $C_{5X}$  aus der multilinenen Regression gewonnen und die Depolarisationsverhältnisse entsprechend Gl. (3.6.15) berechnet. Die Blendenabhängigkeit der Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(A)$  ist für die mit Spiegel gemessenen Substanzen **1**, **4** und **7** bereits in Abb. 3.16 dargestellt, die Werte für die ohne Spiegel gemessene Substanz **13** sind in Abb. 4.24 wiedergegeben. Die Depolarisationsverhältnisse für Blende 0 wurden aus den bei den verschiedenen Blenden gemessenen Verhältnissen nach Gl. (3.6.28) durch Mittelwertbildung berechnet.

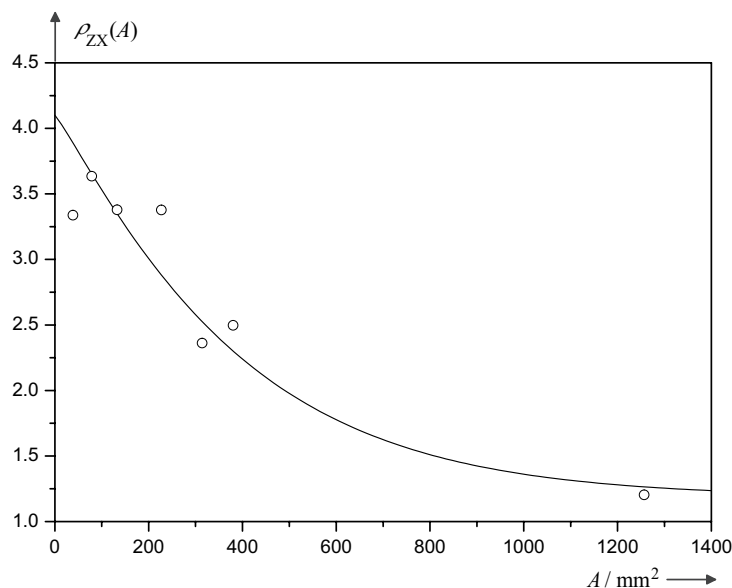


Abb. 4.24: Gemessene Depolarisationsverhältnisse für Substanz **13**. Die durchgezogene Kurve wurde nach Gl. (3.6.27) mit den in Abb. 3.28 gegebenen Werten für Messungen ohne Spiegel und einem extrapolierten Depolarisationsgrad  $\rho_{ZX}(0) = 4.1$  berechnet.

Alle Auswertungen wurden mit dem bei Glania [16] vorgeschlagenen PMQ-MMQ-Formalismus durchgeführt. Die Faktoren  $G_{\varepsilon\omega}^*$  und  $G_{\varepsilon 2\omega}^*$  wurden nach Gln. (2.5.142) und (2.5.143) berechnet; die Werte sind doppelt so groß wie die entsprechenden  $G$ -Faktoren für die EFISH-Messung, die in Tab. 4.5 zu finden sind. Die Feldkorrekturen wurden nach Gl. (2.5.139), mit den Feldfaktoren im Onsager-Lorentz-Modell nach Gln. (2.4.10) und (2.4.42) durchgeführt

und können ebenfalls der Tab. 4.5 entnommen werden. Die Kalibrierfaktoren  $F_{kal}$  wurden mit dem aus EFISH-Messungen gewonnenen Wert der Kalibriersubstanz  $pNA$  in Dioxan  $\beta_{zzz} = (27.2 \pm 2.6) \cdot 10^{-50}$  (vgl. Tab. 3.3), mit den Feldkorrekturen im Onsager-Lorentz-Modell berechnet. Die Ergebnisse der HRS-Messungen sind in Tab. 4.11 zusammengefaßt.

Tab. 4.11: Ergebnisse der HRS-Messungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und dem Tri-cyanobenzolderivat. Die Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(0)$  sind die Mittelwerte der nach Gl. (3.6.28) berechneten Werte. Die Blendenkorrekturfaktoren  $S_A$  wurden nach Gl. (3.6.46) mit  $\rho^{pNA}(0) = 5.0$  berechnet.

		1	4	7	13
$P_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ C}^2\text{m}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$39.0 \pm 2.5$	$93.0 \pm 6.3$	$89.5 \pm 7.8$	$7780 \pm 568$
$\pi_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ C}^2\text{m}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$30.9 \pm 2.5$	$93.0 \pm 6.3$	$89.5 \pm 7.8$	$7780 \pm 568$
$\rho_{ZX}(0)$		$4.0 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.4$
$S_A$		$1.07 \pm 0.05$	$1.06 \pm 0.04$	$1.04 \pm 0.04$	$1.07 \pm 0.09$
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	$/10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$	$36.2 \pm 4.1$	$62.8 \pm 8.7$	$61.6 \pm 7.2$	$575 \pm 65$

Der Unterschied der partiellen molaren Größe und der modell-molaren Größe ist für die HRS-Messungen im Fehler Null, da der Eigeneffekt der bei der Messung verwendeten Lösungsmittel sehr klein ist. Eine Bestimmung der Orientierungsmittelwerte nach Gl. (2.5.146) führt auf die gleichen Werte, falls wie im vorliegenden Fall des Onsager-Lorentz-Modells, bei dem keine substanzspezifischen Parameter in die Feldkorrektur eingehen, identische Feldfaktoren für Meßsubstanz und Kalibriersubstanz auftreten. Die Diskussion der Meßergebnisse erfolgt methodenübergreifend im folgenden Abschnitt.

### 4.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen sind zur besseren Übersicht in Tab. 4.12 zusammengefaßt. Die EFISH-Messungen ergeben für alle Moleküle eine Erfüllung der Kleinman-Symmetrie. Die Differenz der Vektorteile ist für alle Moleküle im Fehler Null.

Die HRS-Depolarisationsverhältnisse zeigen eine deutliche Abweichung vom Idealwert 5, der zu erwarten ist, falls der Polarisierbarkeitstensor  $\beta$  nur die Komponente  $\beta_{zzz}$  aufweist. Dies deutet auf die Signifikanz weiterer Tensorkomponenten hin. In Abb. 2.6 ist der theoretische Verlauf des Depolarisationsverhältnisses für  $C_{2v}$ -Symmetrie unter Annahme von Kleinman-Symmetrie dargestellt. Zum Beispiel erhält man den Wert  $\rho_{ZX} = 4$  für die Verhältnisse 0.61 und  $-9.28$  der Diagonalkomponente  $\beta_{zzz}$  mit der Querkomponente  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz} = \beta_{zyy}$ . Bei der hier vorliegenden Dominanz eines parallel polarisierten Übergangs kommt das Verhältnis 0.61 nicht in Betracht; der dominante Übergang zeigt für alle Moleküle positive Dipoländerungen. Damit sind kleine negative Querkomponenten bei der Auswertung zu erwarten.

Die HRS-Orientierungsmittelwerte verhalten sich so, wie es die Ergebnisse der EOA-Messungen erwarten lassen: Die Werte für Substanz **4** und **7** sind nahezu gleich und sehr viel größer als der Wert für Substanz **1**. Die EFISH-Vektorteile zeigen für Substanz **4** und **7** genau das umgekehrte Verhalten. Die Werte für die EFISH-Vektorteile der Substanz **13** sind etwa um einen Faktor 8 größer als die der Substanz **4**. Für die HRS-Orientierungsmittelwerte ergibt sich sogar ein Faktor von 9. Trotz des enorm hohen Fluoreszenzanteils im frequenzverdoppelten Signal der Substanz **13** ist die Abtrennung des HRS-Anteils gelungen. Dies zeigt ein Vergleich mit den Ergebnissen der EFISH-Messung, bei der die Fluoreszenz nicht störend in Erscheinung tritt. Für die Berechnung von  $\beta_{zzz}$  unter der Annahme, daß in den Orientierungsmittelwert nur diese Komponente eingeht, erhält man den Wert  $\beta_{zzz} = 1520 \pm 171 \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ , der im Fehler mit den EFISH-Vektorteilen übereinstimmt.

Zur Berechnung einzelner Tensorkomponenten aus den Ergebnissen der Messungen wurden im Abschn. 2.5.6 verschiedene Möglichkeiten vorgestellt. Die Resultate der Berechnungen sind in Tab. 4.13 wiedergegeben. Die Ergebnisse wurden unter der Annahme erhalten, daß für diese Moleküle nur die Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}$ ,  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{yzy}$  und  $\beta_{yyz}$  relevant sind, wie es für  $C_{2v}$ -symmetrische Moleküle exakt erfüllt ist. Bei Abweichungen von der  $C_{2v}$ -Symmetrie oder für Moleküle mit niedriger Symmetrie wie Molekül **7** sollten dennoch alle anderen Komponenten außer den oben genannten verschwindend kleine Beiträge liefern. Die Dominanz eines parallel polarisierten Übergangs bedingt die Dominanz der Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$ . Das Auftreten der Querkomponenten  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{yzy}$  und  $\beta_{yyz}$  ist an das Vorhandensein weiterer Übergänge gebunden, deren Polarisationsrichtung senkrecht zur Dipoländerung steht. Dies könnte für die im Spektrum auftretenden höher liegenden Banden der Fall sein; der Beitrag dieser Banden

dürfte aber für die einfach donor-substituierten Moleküle sehr klein sein, da diese Banden in der Elektrooptik sehr kleine  $L$ -Werte zeigten.

Durch die planare Struktur der Moleküle liegen der Grundzustandsdipol, die Dipoländerung und die Übergangsdipole der verschiedenen elektronischen Anregungen in der Molekülebene. Damit sind alle Komponenten klein, die den Index „ $x$ “ enthalten.

Die einzige noch nicht erfaßte Komponente, die merkliche Anteile zum Tensor beisteuern könnte, ist damit nur  $\beta_{yyy}$ . Zweiniveau-Beiträge zu  $\beta_{yyy}$  können unter der Bedingung auftreten, daß bei einer Anregung der Vektor der Dipoländerung und das Übergangsmoment merkliche  $y$ -Anteile besitzen; wenn die  $z$ -Richtung des molekülfesten Koordinatensystems durch die Richtung des Übergangsdipols gegeben ist, so muß dazu also ein Winkel ungleich Null Grad zwischen Grundzustandsdipol und Dipoländerung und Übergangsdipol auftreten. Merkliche Dreiniveau-Beiträge zu  $\beta_{yyy}$  wären dann zu erwarten, wenn mindestens zwei senkrecht polarisierte Übergänge mit großen Übergangsdipolen auftreten würden. Die Spektren der einfach donor-substituierten Moleküle sind dominiert von einem parallel polarisierten Übergang. Für die Moleküle **1**, **4**, **10** und **13** schließt die zumindest näherungsweise vorhandene  $C_{2v}$ -Symmetrie merkliche Anteile der Komponente  $\beta_{yyy}$  aus. Die weniger symmetrische Substanz **7** zeigt durch die ebenfalls lineare Donor-Akzeptor-Anordnung elektronisch dasselbe Verhalten wie die anderen Moleküle.

Die Berechnung der Tensorkomponenten nach den verschiedenen Verfahren zeigt für alle Verfahren bei allen Molekülen die klare Dominanz der Komponente  $\beta_{zzz}$ .

Für **1** erhält man eine sehr gute Übereinstimmung der mit den verschiedenen Verfahren berechneten Tensorkomponenten. Die Übereinstimmung der Komponente  $\beta_{zzz}$  mit dem aus dem Zweiniveau-Modell berechneten Wert ist ebenfalls sehr gut. Man erhält kleine negative Querkomponenten, die allerdings nur für die Auswertung unter Annahme von Kleinman-Symmetrie aus der HRS-Messung im Fehler signifikant von Null verschieden sind. Für die anderen Auswertemethoden sind die Fehler größer; die Messungen deuten aber darauf hin, daß der Betrag der Komponenten  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  größer ist als der von  $\beta_{zyy}$ .

Für **4** erhält man auch eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren. Die Werte für die Komponenten stimmen im Fehler überein. Für die Querkomponenten erhält man aus der Berechnung mit den EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Orientierungsmittelwert im Gegensatz zu den anderen Verfahren positive Werte, allerdings mit relativ großen Fehlern. Bei Berechnung von  $\beta_{zzz}$  aus dem HRS-Orientierungsmittelwert unter Annahme nur einer einzigen Tensorkomponente erhält man den Wert  $166.3 \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ . Dieser Wert ist kleiner als die beiden EFISH-Vektorteile; damit müssen die Querkomponenten positiv sein. Die erhaltenen Werte für  $\beta_{zzz}$  sind deutlich kleiner als der im Zweiniveau-Modell berechnete Wert.

Für Molekül **7** ergeben sich aus der Diskrepanz der HRS- und EFISH-Messungen deutli-



che Unterschiede zwischen den Verfahren. Die Berechnung aus den EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Orientierungsmittelwert führt auf komplexe Lösungen. Für die anderen Verfahren ergeben sich wieder kleine negative Querkomponenten. Der rein aus der HRS gewonnene Wert für  $\beta_{zzz}$  unterscheidet sich stark von dem aus den EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Depolarisationsverhältnis gewonnenen Wert; der Wert aus dem Zweiniveau-Modell liegt dazwischen. Im direkten Vergleich mit Molekül **4** scheinen die Werte für die Vektorteile zu hoch zu sein. Eine Erklärung dafür könnte in der ausgeprägten Abnahme der Amplitude liegen, die bei den Messungen an **7** zu beobachten war. Da für die EFISH-Messungen und die HRS-Messungen ähnlich konzentrierte Lösungen verwendet wurden, können Konzentrationseffekte hier keine Rolle spielen. Siegler [65] beobachtete für die Substanz **7** in der  $^1\text{H-NMR}$  im Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  ein *trans* – *cis*-Isomerengemisch mit ca. 10 % *cis*-Anteil. Bei den optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen in Dioxan wurde allerdings kein Hinweis auf einen so hohen *cis*-Anteil festgestellt.

Für Substanz **13** stimmen die mit den unterschiedlichen Verfahren erhaltenen Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Die Querkomponenten sind negativ; der Betrag der *zyy*-Komponente ist wieder etwas größer als der der anderen Querkomponenten. Für die Diagonalkomponente  $\beta_{zzz}$  ergibt sich eine sehr große Diskrepanz mit dem über das Zweiniveau-Modell aus den EOA-Daten abgeschätzten Wert, der nur etwa halb so groß ist. Ein Vorgriff auf den Vergleich mit den analogen zweifach und dreifach substituierten Tricyanobenzolen bestätigt diesen hohen Wert. Sollte diese Diskrepanz auf experimentelle Einflüsse zurückzuführen sein, so beträfe sie alle NLO-Messungen an den phenylethynyl-verlängerten Tricyanobenzolen. Fluoreszenz als naheliegende Ursache scheidet aus, da EFISH-Messungen die selben Resultate liefern. Die Absorptionsbande dieser Moleküle reicht bis in den Bereich der Wellenlänge des frequenzverdoppelten Lichtes. Eventuell ist die Annahme reeller Suszeptibilitäten in diesem Bereich schon nicht mehr gültig. Die Extrapolation auf statische Polarisierbarkeiten kann deshalb nicht mehr nach Gl. (3.6.6) erfolgen. Der Dispersionsfaktor für Molekül **13** wurde durch Integration über die Bande, unter Berücksichtigung einer endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände ermittelt (vgl. Abschn. 3.6.4). Der so berechnete Wert ist hier nur unwesentlich größer als der über das Absorptionsmaximum berechnete Wert und kann die Diskrepanz zu dem statischen Zweiniveau-Wert nicht erklären. Das Auftreten signifikanter Mehrniveau-Beiträge könnte den Unterschied erklären, erscheint aber durch den Vergleich mit dem entsprechenden Triazin eher unwahrscheinlich.

Für Molekül **10** konnten wie bereits erwähnt keine HRS- und EFISH-Messungen durchgeführt werden. Aus dem Vergleich der EOA-Daten mit denen der anderen Moleküle läßt sich auf eine stark sterisch gehinderte Struktur schließen.

Eine geeignete Gütezahl für die nichtlinear-optische Effizienz eines Chromophors ist die

auf die Molekülmasse bezogene statische Polarisierbarkeit  $\beta(0)/M$  [2]. Diese Gütezahl kann zusätzlich auf den Wert der Kalibriersubstanz *p*NA bezogen werden, welches in der Literatur als eine Art Standard verwendet wird. Das sterisch gehinderte System **10** ist bei diesem Vergleich deutlich schlechter als *p*NA. Molekül **1** hat eine gleich große Gütezahl. Die Gütezahl von **7** ist um Faktor zwei größer als die von *p*NA; bedingt durch die deutlich kleinere Molekülmasse sogar um ca. 30 % größer als die des ansonsten vergleichbaren Moleküls **4**. Molekül **13** hat dispersions- und massenkorrigiert immer noch eine um Faktor 5 bis 6 größere Gütezahl als die Vergleichssubstanz.

Tab. 4.12: Ergebnisse der Messungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und Tricyanbenzolen. (a): optische Absorptionsmessungen; (b): EOAM; (c): Dichtemessungen; (d): Refraktionsmessungen; (e): EFISH-Messungen; (f): HRS-Messungen - der angegebene Fehler beinhaltet den Fehler des Wertes der Kalibriersubstanz aus den EFISH-Messungen.

	1	4	7	10	13
$M_2$	0.38049	0.40451	0.28239	0.45255	0.47658
$\lambda_{max}$	(a) 375	397	404	425	466
$\kappa_{max}$	(a) 4419	4551	3880	1895	5386
$\mu_z^{og}$	(a) 23.9	25.4	25.4	18.0	28.2
$\mu_z^g$	(a) $10.7 \pm 0.3$	$12.1 \pm 0.4$	$12.2 \pm 0.1$	$8.8 \pm 0.3$	$14.4 \pm 0.2$
$\mu_z^a$	(b) $46.4 \pm 1.1$	$63.5 \pm 1.5$	$57.0 \pm 0.6$	$55.8 \pm 1.5$	$69.2 \pm 0.8$
$\Delta\mu_z$	(b) $35.7 \pm 1.3$	$51.4 \pm 1.7$	$44.8 \pm 0.7$	$47.0 \pm 1.1$	$54.8 \pm 1.0$
$V_2^*$	(c) $333 \pm 2$	$353 \pm 3$	$269 \pm 3$	—	$414 \pm 2$
$sp[\alpha]$	(d) $65.4 \pm 1.4$	$77.6 \pm 5.2$	$51.8 \pm 3.2$	—	$101.5 \pm 3.9$
$\mu^g \cdot \beta$	(e) $1007 \pm 105$	$2126 \pm 224$	$2765 \pm 186$	—	$19998 \pm 988$
$\mu^g \cdot \beta$	(e) $948 \pm 138$	$2048 \pm 386$	$2733 \pm 331$	—	$19022 \pm 1667$
${}^1\beta_z$	(e) $94.1 \pm 10.2$	$175.7 \pm 19.3$	$226.6 \pm 15.7$	—	$1388.8 \pm 74.2$
${}^2\beta_z$	(e) $88.6 \pm 13.1$	$169.2 \pm 30.9$	$224.1 \pm 27.4$	—	$1321.0 \pm 99.8$
${}^2\beta_z - {}^1\beta_z$	(e) $-5.5 \pm 13.1$	$-6.5 \pm 22.1$	$-2.6 \pm 17.24$	—	$-67.7 \pm 80.8$
$\rho_{ZX}(0)$	(f) $4.0 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.2$	—	$4.1 \pm 0.4$
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	(f) $36.2 \pm 4.1$	$62.8 \pm 8.6$	$61.6 \pm 7.1$	—	$575 \pm 65$

Tab. 4.13: Ergebnisse der Messungen an den einfach donor-substituierten Triazinen und Tricyanobenzolen. (a): berechnet aus den EOA-Daten im Zweiniveau-Modell; (b): aus HRS-Orientierungsmittelwert und Depolarisationsverhältnis unter Annahme von Kleinman-Symmetrie ( $\beta_{zyy} = \beta_{yyz} = \beta_{yyz}$ ; (c): aus EFISH-Vektorteilen und HRS-Orientierungsmittelwert; (d): aus EFISH-Vektorteilen und HRS-Depolarisationsverhältnis (vgl. Abschn. 2.5.6); (e): berechnet mit Dispersionsfaktor nach Gl. (3.6.6); (f): Wert relativ zum Wert für pNA (109 in den angegebenen Einheiten); (g) aus Real- und Imaginärteil der Dispersionsfunktion berechnet.

	1	4	7	10	13	
$\beta_{zzz}^{2N}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(a) 44	80	71	42	144
$\beta_{zzz}^{2N}(0)/M_2$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> mol kg <sup>-1</sup> V <sup>-2</sup>	(a) 116	198	251	93	302
$\beta_{zzz}^{2N}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(a)(e) 99	209	197	138	764
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(b) 101 ± 2	175 ± 3	169 ± 3	—	1601 ± 40
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(b) -10 ± 4	-17 ± 4	-11 ± 4	—	-155 ± 75
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(c) 102 ± 9	156 ± 30	komplex	—	1663 ± 40
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(c) -7 ± 16	20 ± 30	komplex	—	-274 ± 96
$\beta_{yzy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(c) -13 ± 22	13 ± 48	komplex	—	-342 ± 160
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(d) 97 ± 25	185 ± 42	238 ± 43	—	1438 ± 200
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(d) -3 ± 26	-10 ± 51	-12 ± 48	—	-49 ± 200
$\beta_{yzy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(d) -9 ± 11	-16 ± 16	-14 ± 18	—	-117 ± 100
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(d)(e) 45	67	61	42 <sup>(a)</sup>	253 <sup>(g)</sup>
$\beta_{zzz}(0)/M_2$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> mol kg <sup>-1</sup> V <sup>-2</sup>	(d)(e) 118	166	216	93	531 <sup>(g)</sup>
$(\beta_{zzz}(0)/M_2)_{\text{rel}}$		(f) 1.08	1.52	1.98	0.85	4.87

## 4.2 Zweifach donor-substituierte Chromophore

### 4.2.1 Optische und elektrooptische Absorptionsmessungen

Die optischen Absorptionsspektren der Triazine **2**, **5** und **8** und des Tricyanobenzolderivates **14** in Abb. 4.25 zeigen wie im Fall der einfach donor-substituierten Moleküle tief liegende intensive Absorptionsbanden. Das Verhalten bezüglich Lage, Breite und Intensität der Banden ist analog zum eindimensionalen Fall. Im Unterschied zu den eindimensionalen Verbindungen zeigen die Absorptionsbanden jedoch eine Schulter im höherenergetischen Bereich, die bei Substanz **2** am ausgeprägtesten in Erscheinung tritt. Durch Verwendung von Methylcyclohexan als Lösungsmittel weisen die Banden deutlich mehr Struktur auf. Abb. 4.26 zeigt die Absorptionsspektren von **5** und **8** im Lösungsmittel Methylcyclohexan.

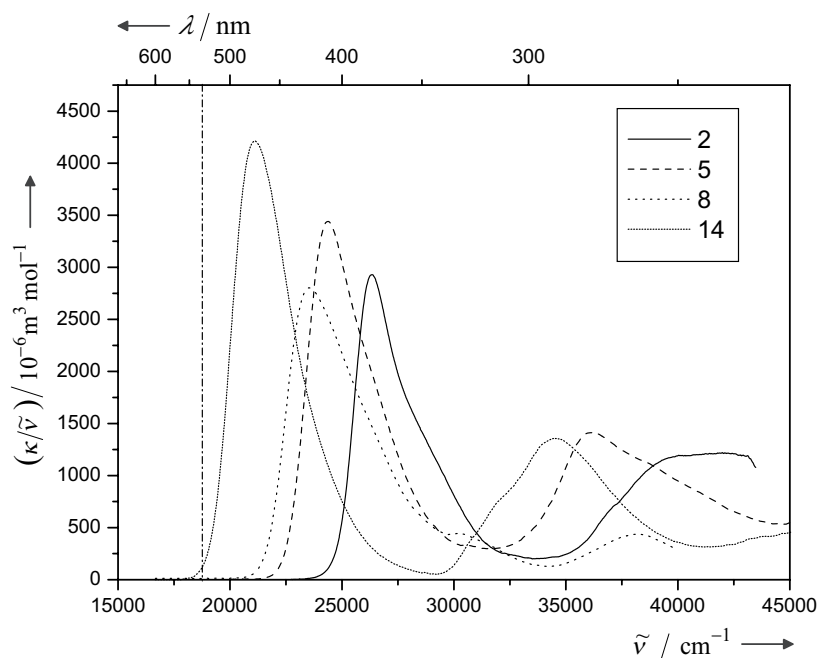


Abb. 4.25: Absorptionsspektren der zweifach donor-substituierten 1,3,5-Triazine (Nr. **2**, **5** und **8** und des Tricyanobenzolderivates **14**). Die strichpunktierte Linie gibt die Wellenlänge 532 nm an.

Die elektrooptischen Absorptionsmessungen zeigen, daß es sich bei diesen Strukturen nicht wie im eindimensionalen Fall um eine homogene Bande handelt, sondern um eine Überlagerung von mindestens zwei unterschiedlich polarisierten elektronischen Anregungen. Eine Trennung der Banden in der Elektrooptik war aber aufgrund der zu starken Bandenüberschneidungen nicht möglich. Die Abbn. 4.27 und 4.28 zeigen das elektrooptische Absorptionsspektrum und die entsprechende Anisotropiefunktion von Substanz **14** in Dioxan. Es findet sich kein

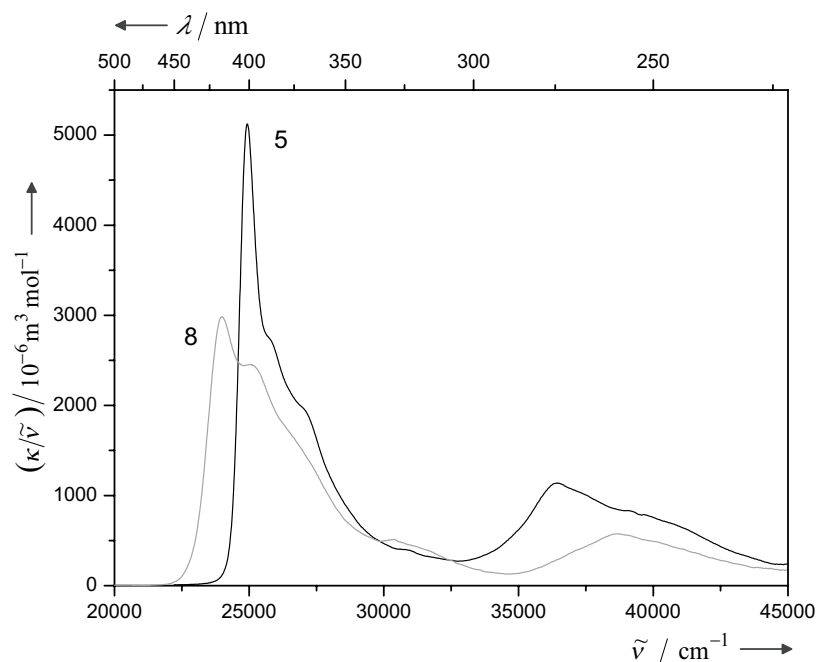
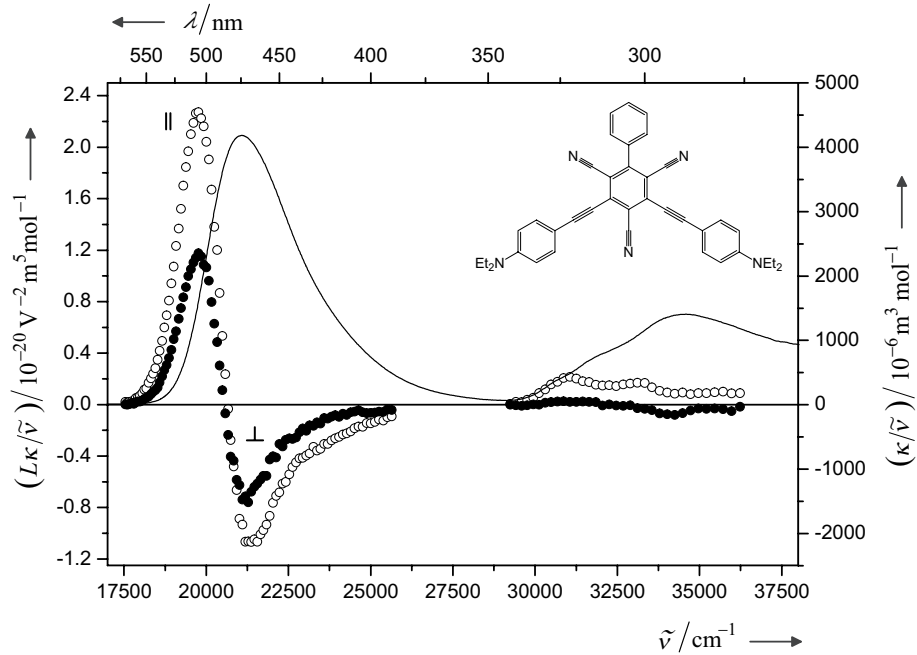
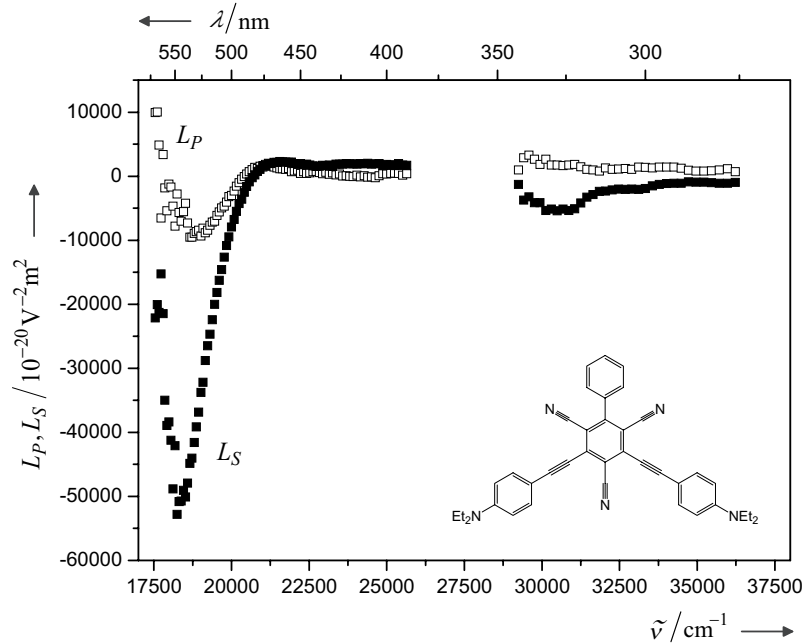


Abb. 4.26: Absorptionsspektren der zweifach donor-substituierten 1,3,5-Triazine **5** und **8** in Methylcyclohexan .

Bereich der Bande, in dem die Anisotropiefunktion konstant ist. Da die Moleküle zumindest näherungsweise  $C_{2v}$ -symmetrisch sind, muß es sich um eine Überlagerung von parallelen und senkrechten Banden handeln, wobei die energetisch tiefer gelegene stärkere Absorptionsbande sehr wahrscheinlich senkrecht polarisiert ist. Für 3,5-Dinitroanilin und das entsprechende Trifluormethylsulfonyl-substituierte Analoge konnte durch EOA-Messungen die tiefer liegende Bande als senkrecht polarisierte Bande identifiziert werden [3, 4]. Durch die große Ausdehnung des  $\pi$ -Systems in  $y$ -Richtung ist die Intensität der Senkrechtbande sehr viel größer als die der Parallelbande. Die Messung im unpolareren Lösungsmittel Methylcyclohexan bringt leider keine weitere Klärung. Die EOA-Banden sind lediglich wie im eindimensionalen Fall (Abb. 4.5) deutlich strukturierter, jedoch keineswegs besser voneinander separiert. Als Beispiel ist eine EOA-Messung der Substanz **5** in Methylcyclohexan in Abb. 4.29 und die zugehörigen Linearkombinationen in Abb. 4.30 dargestellt. Die nicht abgebildeten Messungen an Substanz **2** und **8** zeigen dasselbe Verhalten. Die Ergebnisse der optischen Absorptionsmessungen sind neben den Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsdaten in Tab. 4.14 zusammengestellt.

Abb. 4.27: Elektrooptisches Absorptionsspektrum der Substanz **14** in Dioxan.Abb. 4.28: Linearkombinationen  $L_p$  und  $L_s$  der Substanz **14** in Dioxan.

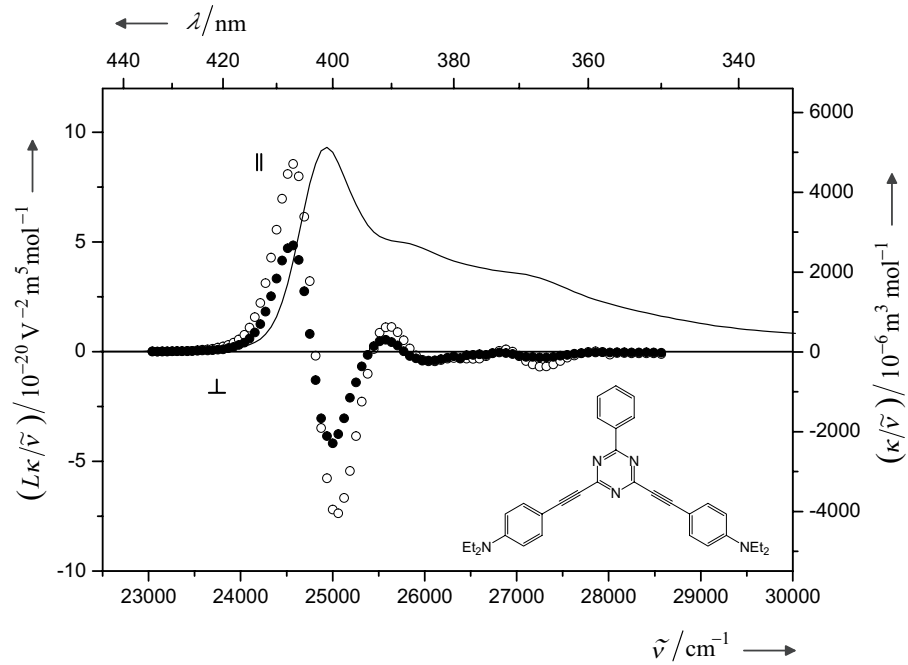


Abb. 4.29: Elektrooptisches Absorptionsspektrum der Substanz **5** in Methyl-cyclohexan.

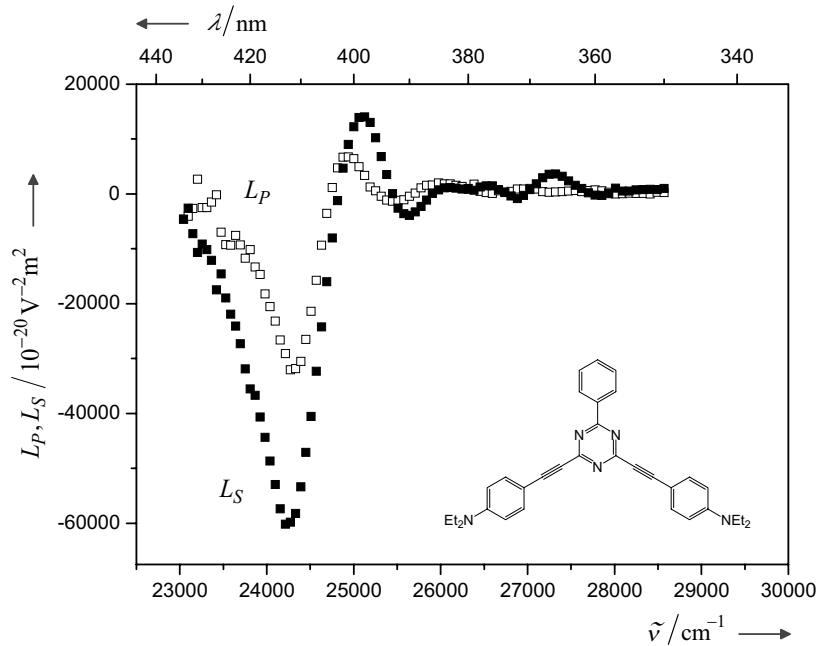


Abb. 4.30: Linearkombinationen  $L_p$  und  $L_s$  der Substanz **5** in Methyl-cyclohexan.



### 4.2.2 Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen

Da die Auswertung der EOA-Messungen für die zweifach donor-substituierten Chromophore nicht möglich ist, wurden zur Bestimmung des Betrages des Grundzustandsdipols Permittivitätsmessungen durchgeführt. Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Messungen nach Gl. (2.5.4) führt auf die partielle molare Polarisierbarkeit  $Z_2^{(1)*}(0; 0)$ . Die zur Berechnung der modell-molaren Polarisierbarkeit  $\zeta_2^{(1)*}(0; 0)$  erforderlichen Korrekturterme sowie die zur Auswertung im Onsager-Lorentz-Modell benötigten Feldfaktoren sind in Tab. 4.3 zu finden. Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Dichte- und Refraktionsmessungen erfolgt wie bei den einfach substituierten Chromophoren. Die Auswertung der modell-molaren Größen nach Gl. (2.5.15) führt auf den Betrag des Grundzustandsdipols  $\mu^g$  und auf die Spur des Polarisierbarkeitstensors erster Ordnung  $\text{sp}[\alpha]$ . Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 4.14 aufgelistet.

Tab. 4.14: Ergebnisse der optischen Absorptionsmessungen sowie der Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen an den zweifach donor-substituierten Chromophoren in Dioxan.  $I_A$ : integrale Absorption nach Gl. (2.5.45),  $\lambda_{max}$ : Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\kappa_{max}$ ,  $\mu_z^{ag}$ : Betrag des Übergangsdipols, nach Gl. (2.5.45) aus Integration des Absorptionsspektrums über den angegebenen Bereich.

		2	5	8	14
$M_2$	$/\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	0.45162	0.49966	0.44162	0.57172
$I_A$	$/\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	1034 [300,450]	1302 [320,500]	1344 [300,550]	1524 [350,600]
$\kappa_{max}(\lambda_{max}/nm)$	$/\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	7723 (379)	8369 (409)	6608 (423)	8905 (473)
$\mu_z^{ag}$	$/10^{-30}\text{Cm}$	32.5	36.5	37.1	39.5
$V_2^*$	$/10^{-6}\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$407.8 \pm 2.8$	$444.6 \pm 5.1$	$411.5 \pm 1.3$	$522.9 \pm 41.4$
$Z_2^{(1)*}(-\omega; \omega)$	$/10^{-16}\frac{\text{Cm}^2}{\text{Vmol}}$	$67.5 \pm 1.7$	$97.0 \pm 12.6$	$80.9 \pm 4.8$	$137.1 \pm 13.2$
$\zeta_2^{(1)*}(-\omega; \omega)$	$/10^{-16}\frac{\text{Cm}^2}{\text{Vmol}}$	$62.3 \pm 1.4$	$87.4 \pm 10.5$	$73.5 \pm 4.0$	$121.9 \pm 11.0$
$Z_2^{(1)*}(0; 0)$	$/10^{-16}\frac{\text{Cm}^2}{\text{Vmol}}$	$251.5 \pm 18.6$	$288.3 \pm 11.2$	$263.9 \pm 9.3$	$358.6 \pm 31.6$
$\zeta_2^{(1)*}(0; 0)$	$/10^{-16}\frac{\text{Cm}^2}{\text{Vmol}}$	$227.2 \pm 16.4$	$260.2 \pm 9.9$	$238.2 \pm 8.2$	$323.3 \pm 27.9$
$\text{sp}[\alpha]$	$/10^{-40}\frac{\text{Cm}^2}{\text{V}}$	$77.3 \pm 1.8$	$108.4 \pm 13.0$	$91.2 \pm 5.0$	$151.2 \pm 13.7$
$\mu_z^g$	$/10^{-30}\text{Cm}$	$12.9 \pm 0.7$	$13.0 \pm 0.5$	$12.8 \pm 0.4$	$13.9 \pm 1.1$

### 4.2.3 Ergebnisse der EFISH-Messungen

Die Auswertung der EFISH-Messungen wurde wie unter 4.1.3 beschreiben durchgeführt. In den Abbn. 4.31 – 4.34 sind die Größen  $\chi^{(3)}/\rho$  für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle gegen den Massenbruch aufgetragen. Aus der Regression erhält man wieder die partiellen molaren EFISH-Polarisierbarkeiten  $Z_{ZZZZ}^{(3)}$  bzw.  $Z_{ZXZX}^{(3)}$ . Die Berechnung der modell-molaren Polarisierbarkeiten  $\zeta_{ZZZZ}^{(3)}$ , bzw.  $\zeta_{ZXZX}^{(3)}$  und der molekularen Größen erfolgt vollkommen analog zum einfach donor-substituierten Fall. Die Ergebnisse der EFISH-Messungen an den zweifach donor-substituierten Chromophoren sind in Tab. 4.15 dargestellt.

Da alle zweifach donor-substituierten Moleküle zumindest näherungsweise  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen, liegen die EFISH-Vektorteile und der Dipolvektor parallel zur  $z$ -Achse des molekülfesten Koordinatensystems.

Tab. 4.15: Ergebnisse der EFISH-Messungen an den zweifach donor-substituierten Triazinen und dem Tricyanobenzolderivat.

		2	5	8	14
$Z_{ZZZZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$191 \pm 30$	$461 \pm 64$	$547 \pm 31$	$5147 \pm 533$
$\zeta_{ZZZZ}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$189 \pm 30$	$459 \pm 64$	$545 \pm 31$	$5144 \pm 533$
$Z_{ZXZX}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$60 \pm 10$	$151 \pm 16$	$167 \pm 17$	$1364 \pm 278$
$\zeta_{ZXZX}^{(3)*}$	$/10^{-36} \frac{\text{Cm}^4}{\text{V}^3 \text{mol}}$	$59 \pm 10$	$150 \pm 16$	$166 \pm 17$	$1363 \pm 278$
$\zeta_{ZZZZ}^{(3)*} / \zeta_{ZXZX}^{(3)*}$		$3.21 \pm 0.74$	$3.05 \pm 0.54$	$3.29 \pm 0.38$	$3.77 \pm 0.86$
$\mu^g \cdot 1\beta$	$/10^{-80} \frac{\text{C}^2 \text{m}^4}{\text{V}^2}$	$1262 \pm 145$	$3123 \pm 294$	$3606 \pm 186$	$32348 \pm 3165$
$\mu^g \cdot 2\beta$	$/10^{-80} \frac{\text{C}^2 \text{m}^4}{\text{V}^2}$	$1313 \pm 248$	$3155 \pm 530$	$3801 \pm 261$	$36686 \pm 4526$
$\mu_z^g$	$/10^{-30} \text{Cm}$	$12.9 \pm 0.7$	$13.0 \pm 0.5$	$12.8 \pm 0.4$	$13.9 \pm 1.1$
$1\beta_z$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$97.8 \pm 12.4$	$239.7 \pm 24.2$	$281.8 \pm 16.5$	$2325 \pm 283$
$2\beta_z$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$101.8 \pm 19.9$	$242.2 \pm 41.7$	$297.0 \pm 22.0$	$2637 \pm 377$
$(2\beta_z - 1\beta_z)$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$4.0 \pm 13.4$	$2.5 \pm 25.2$	$15.2 \pm 18.9$	$312 \pm 293$

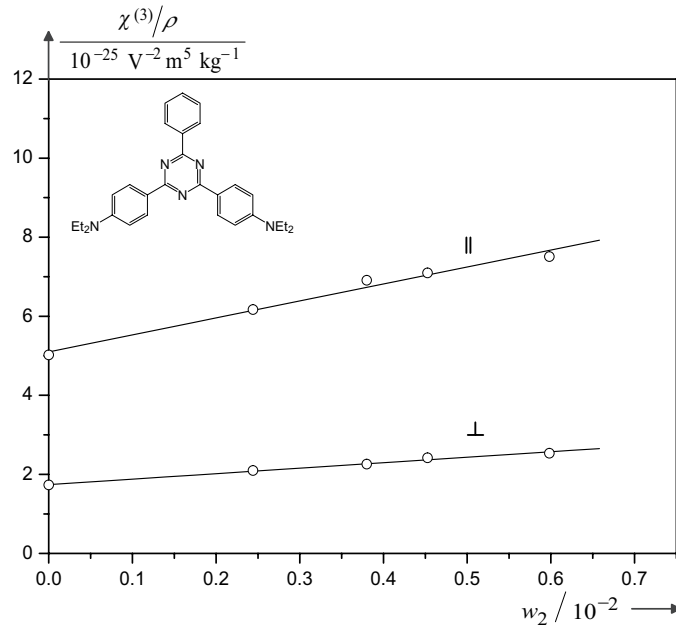


Abb. 4.31: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **2** in Dioxan.

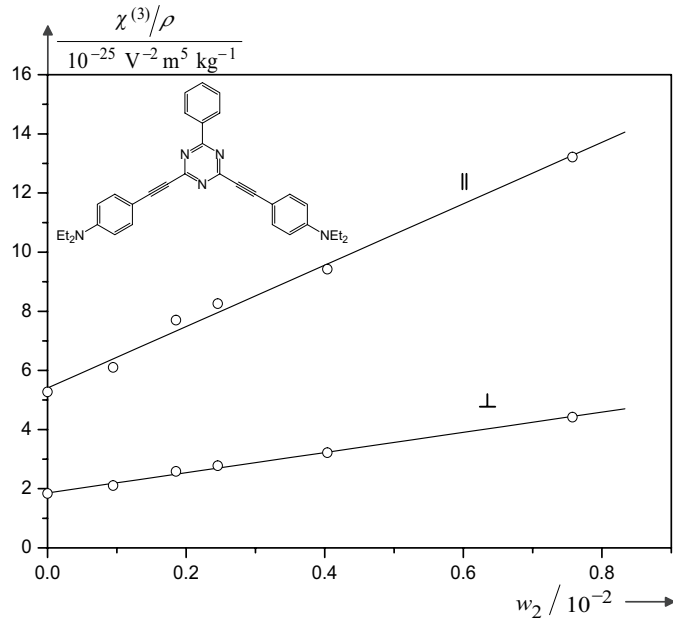


Abb. 4.32: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **5** in Dioxan.

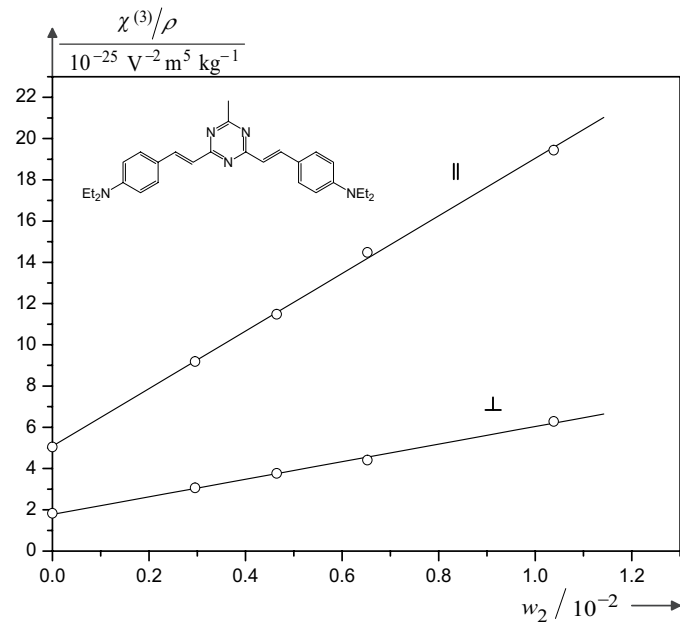


Abb. 4.33: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **8** in Dioxan.

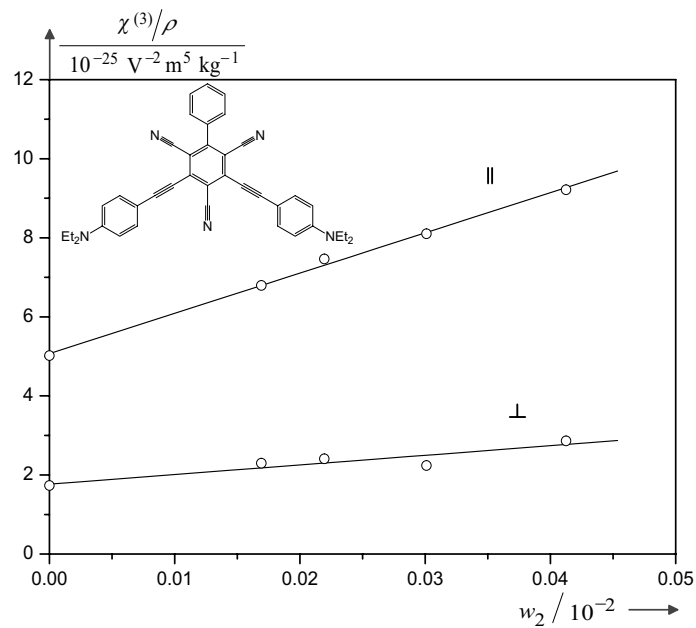


Abb. 4.34: EFISH-Suszeptibilitäten und Regressionsgeraden für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle für Substanz **14** in Dioxan. Die Messungen wurden nach dem in Abschn. 3.5.1 beschriebenen Verfahren bezüglich der Absorption korrigiert.

Bei dem Tricyanobenzolderivat **14** zeigten die Lösungen bei den verwendeten Konzentrationen merkliche Absorptionen, die nach dem in Abschn. 3.5.1 beschriebenen Verfahren bei der Auswertung korrigiert wurden. Die zusätzlichen Parameter führen vor allem für die senkrechten Signale zu einer deutlichen Verschlechterung der Genauigkeit der berechneten Suszeptibilitäten, was sich in einer größeren Streuung der Werte bemerkbar macht (s. Abb. 4.34). Das Verhältnis der EFISH-MMP's für parallele und senkrechte Polarisation der Fundamentalwelle ist mit  $3.77 \pm 0.83$  sehr groß. Da der Fehler jedoch recht groß ist, müßte für den Beweis einer Abweichung von der Kleinman-Symmetrie die Statistik durch Messungen weiterer Punkte verbessert werden. Eine Abweichung von der Kleinman-Symmetrie könnte für dieses Molekül durchaus auftreten; durch den kleinen Abstand des Absorptionsmaximums zur Wellenlänge des frequenzverdoppelten Lichtes können die Dispersionsverstärkungen der beiden Querkomponenten sehr unterschiedlich sein (vgl. Abschn. 2.2). Oft sind allerdings die Dispersionskorrekturen der Zweiniveau- und der Dreiniveau-Beiträge gegenläufig und heben sich damit zum Teil auf.

Im Fehler ist das Verhältnis der EFISH-MMP's für alle Moleküle drei, so daß sich keine signifikante Abweichung des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung von der Kleinman-Symmetrie nachweisen läßt.

#### 4.2.4 Ergebnisse der HRS-Messungen

Die Auswertung der HRS-Messungen erfolgte analog zu den einfach donor-substituierten Chromophoren. Die konzentrationsabhängigen Messungen an dem zweifach verlängerten Tricyanobenzolderivat konnten nur durch Zugabe von ca. 1 % *p*-Benzochinon durchgeführt werden. Durch die Verwendung sehr kleiner Konzentrationen und einer kleinen Schichtdicke von unter 1 mm lag die maximale Extinktion der Meßlösung trotz des hohen Extinktionskoeffizienten von  $285 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  (532 nm) unter 0.1. Die Massenbruchabhängigkeit des quadratischen Koeffizienten wurde mit Gl. (3.6.4) an die Meßdaten angepaßt, die Absorptionskorrektur war hier nicht relevant. Die Ergebnisse der Regressionen für die Substanzen **2**, **5**, **8** und **14** sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. In den Abbn. 4.35 – 4.38 sind die quadratischen Koeffizienten  $C_5$ , im Vergleich zur jeweiligen Kalibrierung mit *p*NA, gegen den Massenbruch aufgetragen. Die Werte für die Koeffizienten  $C_6$  und  $C_8$  stehen aufgrund eines Festplattenausfalles zum Teil nicht mehr zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse wurden blendenabhängige Messungen für parallele und senkrechte Polarisation durchgeführt. Die Messungen wurden mit der am höchsten konzentrierten Lösung unter Zugabe von *p*-Benzochinon im Prozentbereich filterabhängig durchgeführt. Die Blendenabhängigkeit der Depolarisation  $\rho_{ZX}(A)$  ist für die Substanzen **5** und **8** bereits in Abb. 3.16 dargestellt, die Messungen an den Substanzen **2** und **14** sind in Abb. 4.39 dargestellt. Die Depolarisationsverhältnisse für verschwindende Blendenfläche  $A \rightarrow 0$  wurden aus den bei den verschiedenen Blenden gemessenen Verhältnissen nach Gl. (3.6.28) durch Mittelwertbildung berechnet.

Tab. 4.16: Ergebnisse der HRS-Messungen an den zweifach donor-substituierten Triazinen und dem Tricyanobenzolderivat. Die Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(0)$  sind die Mittelwerte, der nach Gl. (3.6.28) berechneten Werte. Die Blendenkorrekturfaktoren  $S_A$  wurden nach Gl. (3.6.46) mit  $\rho^{pNA}(0) = 5.0$  berechnet.

		2	5	8	14
$P_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \frac{\text{Cm}^6}{\text{V}^4 \text{mol}}$	$46.2 \pm 3.4$	$234.0 \pm 17.8$	$195.8 \pm 4.5$	$25544 \pm 1172$
$\pi_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \frac{\text{Cm}^6}{\text{V}^4 \text{mol}}$	$46.2 \pm 3.4$	$234.0 \pm 17.8$	$195.8 \pm 4.5$	$25544 \pm 1172$
$\rho_{ZX}(0)$		$2.9 \pm 0.3$	$3.1 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.2$	$3.2 \pm 0.4$
$S_A$		$1.19 \pm 0.06$	$1.16 \pm 0.05$	$1.17 \pm 0.04$	$1.18 \pm 0.09$
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	$/10^{-50} \frac{\text{Cm}^3}{\text{V}^2}$	$44.7 \pm 5.1$	$99.7 \pm 11.1$	$91.2 \pm 10.9$	$1041 \pm 123$

Tab. 4.17: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **2** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.0701	$0.697 \pm 0.020$	0.132	0.736
0.1276	$1.268 \pm 0.036$	0.255	1.213
0.1746	$1.747 \pm 0.035$	0.268	1.872
0.3400	$3.535 \pm 0.060$	0.729	3.302

Tab. 4.18: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **5** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.0247	$0.590 \pm 0.014$	$0.201 \pm 0.001$	$0.156 \pm 0.011$
0.0494	$1.172 \pm 0.023$	$0.371 \pm 0.016$	$0.298 \pm 0.020$
0.0664	$1.708 \pm 0.033$	$0.423 \pm 0.023$	$0.391 \pm 0.029$
0.1273	$3.106 \pm 0.052$	$0.858 \pm 0.036$	$0.745 \pm 0.047$

Tab. 4.19: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **8** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$
0.123	$5.689 \pm 0.057$
0.199	$8.400 \pm 0.370$
0.453	$21.320 \pm 0.030$
0.618	$28.170 \pm 0.540$

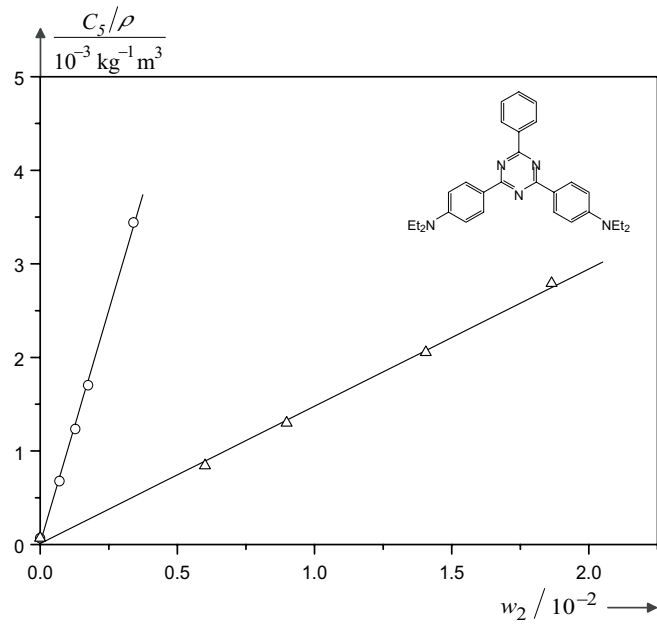


Abb. 4.35: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für **2** und die Kalibriersubstanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.24 \pm 0.27) \cdot 10^{-72} \text{C}^2 \text{m}^3 \text{V}^{-4}$ .

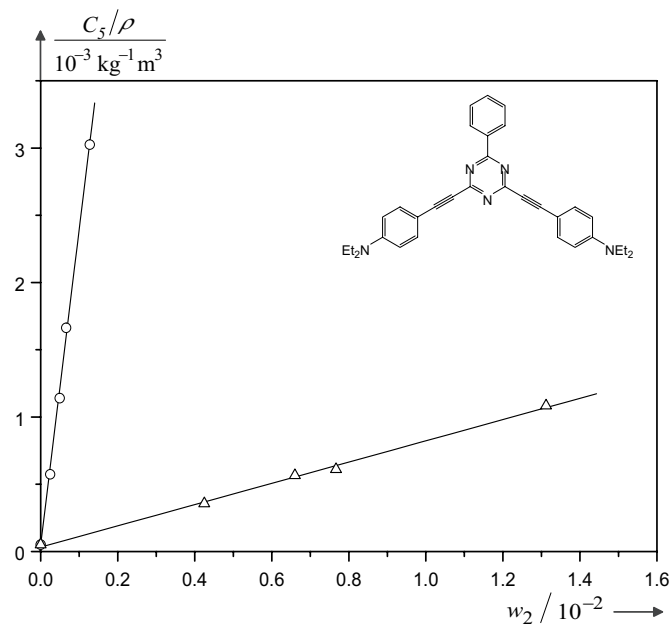


Abb. 4.36: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für **5** und für die Kalibriersubstanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (2.29 \pm 0.48) \cdot 10^{-72} \text{C}^2 \text{m}^3 \text{V}^{-4}$ .



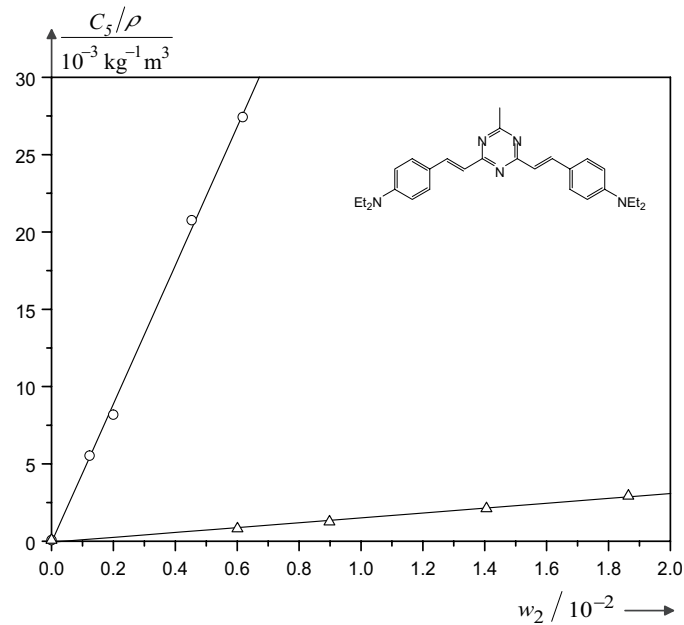


Abb. 4.37: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **8** und der Kalibrier-substanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.16 \pm 0.30) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

Tab. 4.20: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **14** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
$3.16 \cdot 10^{-3}$	$6.98 \pm 0.22$	$16.07 \pm 0.12$	$-8.21 \pm 0.32$
$4.26 \cdot 10^{-3}$	$10.96 \pm 0.35$	$23.17 \pm 0.22$	$-16.86 \pm 0.66$
$5.10 \cdot 10^{-3}$	$12.25 \pm 0.44$	$26.96 \pm 0.29$	$-18.80 \pm 1.13$
$6.85 \cdot 10^{-3}$	$16.35 \pm 0.60$	$40.17 \pm 0.42$	$-46.94 \pm 2.03$
$9.94 \cdot 10^{-3}$	$23.36 \pm 0.57$	$49.68 \pm 0.37$	$-38.54 \pm 1.74$
$1.50 \cdot 10^{-2}$	$35.67 \pm 1.12$	$72.35 \pm 0.80$	$-81.63 \pm 4.49$

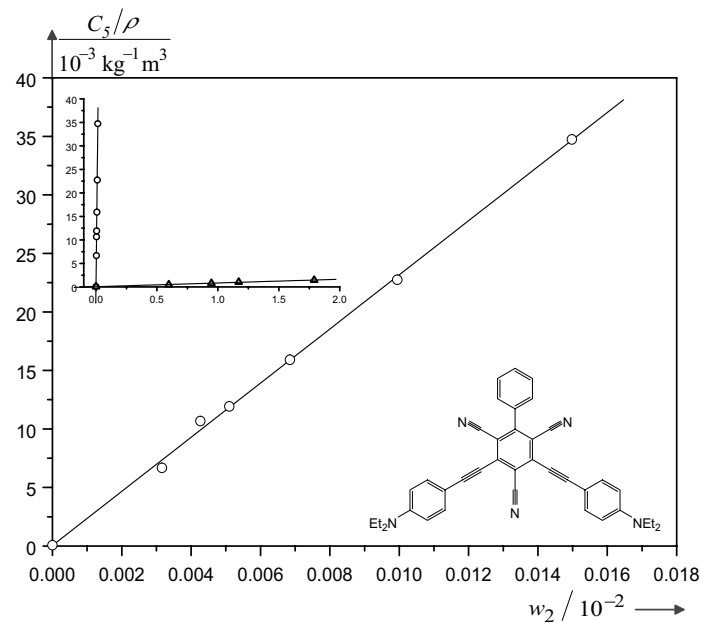


Abb. 4.38: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen für Substanz **14** und die Kalibrier-substanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (2.28 \pm 0.55) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

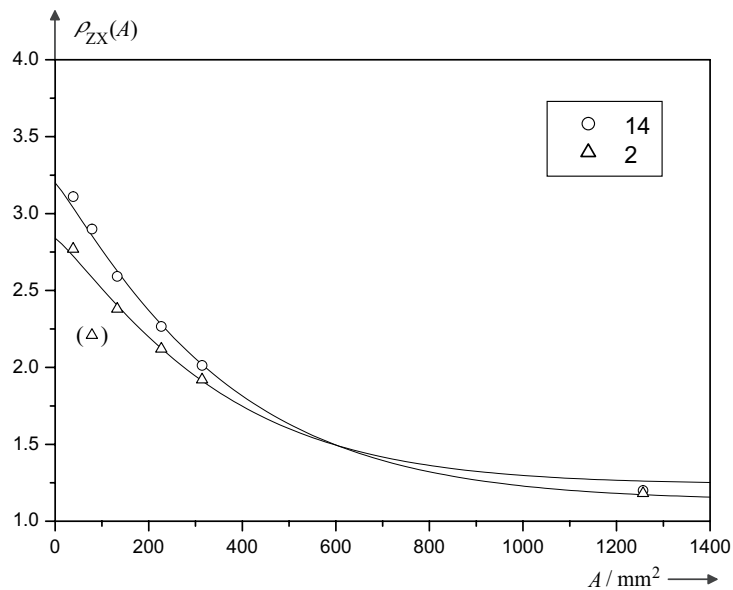


Abb. 4.39: Gemessene Depolarisationsverhältnisse für Substanz **2** und **14**. Die durchgezogene Kurve wurde nach Gl. (3.6.27) mit den entsprechenden Koeffizienten für Messungen mit (**2**) und ohne Spiegel (**14**) berechnet. Die Depolarisationsverhältnisse für Blende Null wurden nach Gl. (3.6.28) berechnet. Für Substanz **2** wurde der eingeklammerte Meßpunkt nicht berücksichtigt.

### 4.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen sind zur besseren Übersicht noch einmal Tab. 4.21 zusammengefaßt. Die EFISH-Messungen ergeben für alle Moleküle eine Erfüllung der Kleinman-Symmetrie. Die Differenz der Vektorteile ist **2**, **5** und **8** im Fehler Null; für **14** ergibt sich eine kleine Abweichung, die allerdings durch die zusätzlich durchgeführte Absorptionskorrektur auf einer unsicheren Datenbasis beruht.

Die HRS-Depolarisationsverhältnisse liegen für alle Moleküle nahe bei drei und weisen damit auf deutliche Anteile der Querkomponenten. In Abb. 2.6 ist der theoretische Verlauf des Depolarisationsverhältnisses für  $C_{2v}$ -Symmetrie unter Annahme von Kleinman-Symmetrie dargestellt. Den Wert  $\rho_{ZX} = 3$  erhält man für die Verhältnisse 0.24 und  $-4.24$  der Diagonalkomponente  $\beta_{zzz}$  mit der Querkomponente  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz} = \beta_{zyy}$ . Der Wert  $-4.24$  kann ausgeschlossen werden, da nicht zu erwarten ist, daß die Moleküle eine negative Diagonalkomponente oder negative Querkomponenten aufweisen. Zudem sind auf Grund der Struktur der Moleküle große Querkomponenten zu erwarten, so daß von den zwei bzw. vier Lösungen der quadratischen Gleichungssysteme immer diejenige angegeben ist, für die alle Tensorkomponenten größer Null sind und die Querkomponenten überwiegen.

Tendenziell zeigen die Ergebnisse der EFISH- und HRS-Messungen ein ähnliches Verhalten wie bei den einfach substituierten Chromophoren. Auffällig ist wiederum das Verhalten der Substanzen **5** und **8** in der HRS und im EFISH-Experiment. Der HRS-Orientierungsmittelwert des phenylethynyl-verlängerten Triazins ist größer als der des phenylethenyl-verlängerten Triazins. Die EFISH-Vektorteile verhalten sich gerade umgekehrt. Die Werte für die EFISH-Vektorteile der Substanz **14** sind etwa um den Faktor 10 größer als die der Substanz **5**. Für die HRS-Orientierungsmittelwerte ergibt sich ebenfalls ein Faktor 10. Damit werden die Ergebnisse der Messungen an den einfach donor-substituierten Molekülen bestätigt.

Die Tensorkomponenten werden unter Annahme von  $C_{2v}$ -Symmetrie mit den in Abschn. 2.5.6 vorgestellten verschiedenen Verfahren berechnet. Die Resultate der Berechnungen sind in Tab. 4.22 wiedergegeben.

Die Berechnung der Tensorkomponenten nach den verschiedenen Verfahren zeigt für alle Verfahren bei allen Molekülen die klare Dominanz der Querkomponenten. Die Komponenten  $\beta_{yzy} = \beta_{yyz}$  sind dabei immer etwas größer als die  $zyy$ -Komponente. Größere Unterschiede gibt es lediglich für **8**, bei der EFISH- und HRS-Messungen deutlich andere Resultate liefern. Für die Auswertung aus den EFISH-Vektorteilen und dem HRS-Depolarisationsverhältnis ergeben sich wieder komplexe Lösungen. Im direkten Vergleich mit Molekül **5** scheinen analog zu den einfach substituierten Chromophoren **4** und **7** die Werte für die Vektorteile zu hoch zu sein.

Für Substanz **14** erhält man wieder sehr große resonant verstärkte Werte. Die Ergebnisse

der HRS- und der EFISH-Messungen stimmen im Fehler überein, so daß auch hier davon ausgegangen werden kann, daß die sehr großen Fluoreszenzanteile im frequenzverdoppelten Signal der HRS gut abgetrennt werden konnten. Die Berechnung der Dispersionskorrektur erfolgte mit den in Abschn. 3.6.4 vorgestellten Vereinfachungen. Die Korrektur für die Substanzen **2**, **5** und **8** erfolgte über die Berechnung mit dem Absorptionsmaximum. Für die Substanz **14** wurde die Korrektur durch Integration über die Bande nach Gl. (3.6.8) ermittelt. Für die analogen einfach und dreifach substituierten Moleküle stimmt dieser Wert besser mit dem aus der Integration über den Real- und Imaginärteil ermittelten Faktor überein.

Tab. 4.21: Ergebnisse der Messungen an den zweifach donor-substituierten Triazinen und dem Tricyanobenzolderivat. (a): optische Absorptionsmessungen; (b): Dichtemessungen; (c): Refraktionsmessungen; (d): Permittivitätsmessungen; (e): EFISH-Messungen; (f): HRS-Messungen - der angegebene Fehler beinhaltet den Fehler des Wertes der Kalibriersubstanz aus den EFISH-Messungen.

	2	5	8	14	
$M_2$	/kg mol <sup>-1</sup>	0.45162	0.49966	0.44162	0.57172
$\lambda_{max}$	/nm	(a) 379	409	423	473
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	(a) 7723	8369	6608	8905
$\mu_z^{og}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	(a) 32.5	36.5	37.1	39.5
$V_2^*$	/10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	(b) 407.8 ± 2.8	444.6 ± 5.1	411.5 ± 1.3	523 ± 41
sp[ $\alpha$ ]	/10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup>	(c) 77.3 ± 1.8	108.4 ± 13.0	91.2 ± 5.0	151.2 ± 13.7
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	(d) 12.9 ± 0.7	13.0 ± 0.5	12.8 ± 0.4	13.9 ± 1.1
$\mu^g \cdot {}^1\beta$	/10 <sup>-80</sup> C <sup>2</sup> m <sup>4</sup> V <sup>-2</sup>	(e) 1262 ± 145	3123 ± 294	3606 ± 186	32348 ± 3165
$\mu^g \cdot {}^2\beta$	/10 <sup>-80</sup> C <sup>2</sup> m <sup>4</sup> V <sup>-2</sup>	(e) 1313 ± 248	3155 ± 530	3801 ± 261	36686 ± 4526
${}^1\beta_z$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(e) 97.8 ± 12.4	239.7 ± 24.2	281.8 ± 16.5	2325 ± 283
${}^2\beta_z$	10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(e) 101.8 ± 19.9	242.2 ± 41.7	297.0 ± 22.0	2637 ± 377
( ${}^2\beta_z - {}^1\beta_z$ )	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(e) 4.0 ± 13.4	2.5 ± 25.2	15.2 ± 18.9	312 ± 293
$\rho_{ZX}(0)$		(f) 2.9 ± 0.3	3.1 ± 0.2	3.0 ± 0.2	3.2 ± 0.4
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	(f) 44.7 ± 5.1	99.7 ± 11.1	91.2 ± 10.9	1041 ± 123

Tab. 4.22: Ergebnisse der Messungen an den zweifach donor-substituierten Triazinen und dem Tricyanobenzolderivat. (a): aus HRS-Orientierungsmittelwert und Depolarisationsverhältnis unter Annahme von Kleinman-Symmetrie ( $\beta_{zyy} = \beta_{yz}$ ; (b): aus EFISH-Vektorteilen und HRS-Orientierungsmittelwert; (c): aus EFISH-Vektorteilen und HRS-Depolarisationsverhältnis (vgl. Abschn. 2.5.6); (d): berechnet unter Annahme von Kleinman-Symmetrie im Dreiniveau-Modell mit dem Absorptionsmaximum - für Substanz 14 durch Integration über die Bande (vgl. 3.6.4).

	2	5	8	14
$M_2$	0.45162	0.49966	0.44162	0.57172
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	$16 \pm 9$	$49 \pm 12$	$39 \pm 12$	$574 \pm 250$
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	$82 \pm 4$	$178 \pm 6$	$165 \pm 5$	$1826 \pm 114$
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	$15 \pm 13$	$51 \pm 26$	$49 \pm 18$	$472 \pm 268$
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	$83 \pm 13$	$189 \pm 23$	$233 \pm 18$	$1853 \pm 292$
$\beta_{yzy}(-2\omega; \omega, \omega)$	$87 \pm 29$	$191 \pm 62$	$249 \pm 33$	$2165 \pm 518$
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	$20 \pm 25$	$78 \pm 64$	komplex	$835 \pm 589$
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	$78 \pm 25$	$162 \pm 64$	komplex	$1490 \pm 561$
$\beta_{yzy}(-2\omega; \omega, \omega)$	$82 \pm 9$	$165 \pm 27$	komplex	$1802 \pm 173$
$\beta_{zzz}(0)$	7	17	12	82
$\beta_{zyy}(0)$	35	62	51	260
$\beta_{zzz}(0)/M_2$	15	34	24	143
$\beta_{zyy}(0)/M_2$	78	124	102	455

### 4.3 Dreifach donor-substituierte Chromophore

Die dreifach donor-substituierten Chromophore besitzen ein verschwindendes Dipolmoment, so daß elektrooptische Absorptionsmessungen und EFISH-Messungen nicht zur Aufklärung der nichtlinear-optischen Eigenschaften herangezogen werden können.

#### 4.3.1 Optische Absorptionsmessungen

Die Absorptionsspektren der dreifach donor-substituierten Triazine **3**, **6** und **9** sind in Abb. 4.40, die der entsprechenden Tricyanobenzole **11**, **12** und **15** in Abb. 4.41 dargestellt. Alle Spektren wurden in Dioxan aufgenommen.

Die tief liegenden Absorptionsbanden zeigen für die 1,3,5-Triazine ein sehr ähnliches Verhalten wie für die entsprechenden einfach und zweifach substituierten analogen Verbindungen. Dies gilt auch für die beiden Tricyanobenzolderivate **11** und **15** im Vergleich mit den einfach substituierten Verbindungen **10** und **13**. Die Übergangsdipole der Triazine **9** und **6** und der Tricyanobenzole **12** und **15** sind mit Werten zwischen  $43 \cdot 10^{-30}$  Cm und  $48 \cdot 10^{-30}$  Cm sehr groß. Auffällig ist der große Unterschied der Bandenhöhe der Moleküle **12** und **15**, die zu einem relativ kleinen Unterschied der Übergangsdipole von  $4.7 \cdot 10^{-30}$  Cm führt. Für die entsprechenden Triazine verhalten sich die Übergangsdipole gerade umgekehrt. Der Übergangsdipol des Ethenyl-verlängerten Triazins **9** ist um  $3 \cdot 10^{-30}$  Cm größer als der des Ethenyl-verlängerten Triazins. Die nur mit Phenylgruppen verlängerten Moleküle unterscheiden sich wesentlich stärker in ihren Übergangsdipolen. Dies deutet wiederum auf eine sterisch stark gehinderte Geometrie der kurzen Tricyanobenzolderivate hin.

Tab. 4.23: Ergebnisse der optischen Absorptionsmessungen an den dreifach donor-substituierten Triazinen in Dioxan.  $I_A$ : integrale Absorption nach Gl. (2.5.45),  $\lambda_{max}$ : Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\kappa_{max}$ ,  $\mu_z^{ag}$ : Betrag des Übergangsdipols nach Gl. (2.5.45) aus der Integration des Absorptionsspektrums über den angegebenen Bereich.

		3	6	9
$M_2$	/ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	0.52274	0.59481	0.60039
$I_A$	/ $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	1479 [310,450]	1907 [300,490]	2173 [310,550]
$\lambda_{max}$	/ nm	373	418	426
$\kappa_{max}$	/ $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	13649	13555	12605
$\mu_z^{ag}$	/ $10^{-30}$ Cm	38.9	44.1	47.1

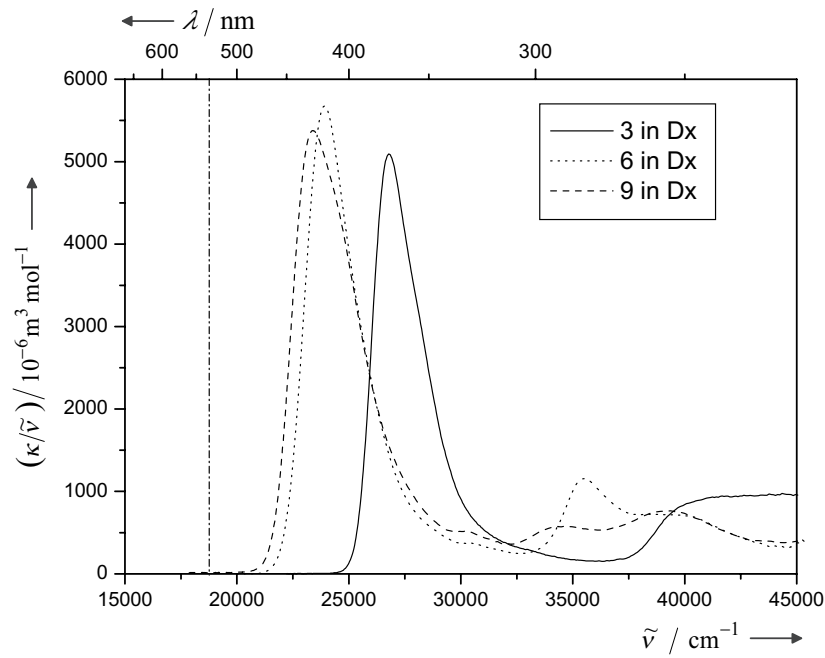


Abb. 4.40: Absorptionsspektren der dreifach donor-substituierten 1,3,5-Triazine **3**, **6** und **9** in Dioxan. Die strichpunktierte Linie gibt die Wellenlänge 532 nm an.

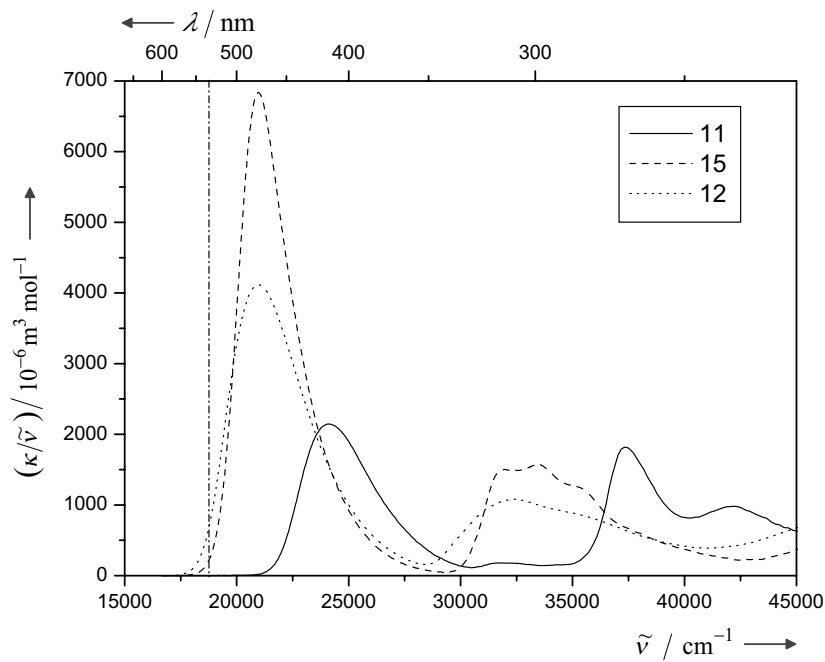


Abb. 4.41: Absorptionsspektren der dreifach donor-substituierten 1,3,5-Tricyanobenzole **11**, **12** und **15** in Dioxan.



Tab. 4.24: Ergebnisse der optischen Absorptionsmessungen an den dreifach donor-substituierten Tricyanobenzolen in Dioxan.  $I_A$ : integrale Absorption (Gl. (2.5.45)),  $\lambda_{max}$ : Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\kappa_{max}$ ,  $\mu_z^{ag}$ : Betrag des Übergangsdipols nach Gl. (2.5.45) aus Integration des Absorptionsspektrums über den angegebenen Bereich.

		11	12	15
$M_2$	/ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	0.59480	0.67291	0.66687
$I_A$	/ $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	919.8 [310,550]	1814 [350,600]	2234 [340,600]
$\lambda_{max}$	/ nm	413	481	476
$\kappa_{max}$	/ $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$	5218	8752	14334
$\mu_z^{ag}$	/ $10^{-30} \text{Cm}$	30.7	43.1	47.8

### 4.3.2 Ergebnisse der HRS-Messungen

Für die HRS sind in sehr guter Näherung die partielle molare Größe  $P_2^*$  und die modell-molare Größe  $\pi_2^*$  gleich, so daß hier auf die Durchführung von substanzintensiven Dichte-, Refraktions- und Permittivitätsmessungen verzichtet werden konnte. Die zur Berechnung der molekularen Größen aus den modell-molaren Größen  $\pi_2^*$  benötigten Feldfaktoren im Onsager-Lorentz-Modell sind wieder in Tab. 4.5 zu finden. Die Messungen an der Substanz **6** wurde bereits in einer früheren Arbeit vorgestellt [16]. Aus diesem Grund werden hier nur die Daten in der Ergebnistabelle aufgeführt. Die konzentrationsabhängigen Messungen der Substanzen **12** und **15** wurden in einer Lösung von ca. 1 % *p*-Benzochinon in Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Ermittlung der quadratischen Koeffizienten erfolgte wieder über die multilineare Regression nach Gl. (3.6.5); die Ergebnisse für die Substanzen **3**, **9**, **11**, **12** und **15** sind in den folgenden Tabellen und Graphiken dargestellt. Zur Bestimmung der Depolarisationsverhältnisse wurden blendenabhängige Messungen für verschiedene Blendenwerte für parallele und senkrechte Polarisation mit jeweils drei verschiedenen Interferenzfiltern durchgeführt. Die Messung für Substanz **3** wurde in Aceton ohne Zugabe von *p*-Benzochinon als Quencher durchgeführt. Die Ergebnisse erlauben hier nur eine grobe Abschätzung des Depolarisationsverhältnisses. Leider konnten die Messungen an **3** nicht in Dioxan wiederholt werden, da die Apparatur vorübergehend nicht zur Verfügung stand. Aus demselben Grund konnte der Blendenkorrekturfaktor nur abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der blendenabhängigen Messungen an **9** und **11** sind bereits in Abb. 3.16 dargestellt. Für die Substanzen **12** und **15**

sind die Depolarisationsverhältnisse in Abb. 4.47 aufgetragen. Die Depolarisationsverhältnisse für Blende  $A \rightarrow 0$  der Substanzen **9**, **11**, **12** und **15** wurden wieder nach Gl. (3.6.28) durch Mittelwertbildung über die bei verschiedenen Blenden berechneten Werte gewonnen.

Tab. 4.25: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **3** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.0691	$0.156 \pm 0.005$	$0.024 \pm 0.003$	$0.067 \pm 0.003$
0.1429	$0.327 \pm 0.008$	$0.043 \pm 0.005$	$0.162 \pm 0.041$
0.3281	$0.710 \pm 0.014$	$0.094 \pm 0.001$	$0.336 \pm 0.007$
0.4462	$1.055 \pm 0.023$	$0.130 \pm 0.017$	$0.487 \pm 0.013$

Tab. 4.26: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **9** für parallele Polarisation. Die Regression mit den Koeffizienten  $C_4$ ,  $C_5$  und  $C_6$  ergibt hier ein kleineres Residuum. Der Wert für  $C_5$  ändert sich aber nur unwesentlich, wenn die Fluoreszenzbeiträge mit  $C_6$  und  $C_8$  angepaßt werden.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
0.0625	$-0.265 \pm 0.014$	$2.659 \pm 0.045$	$2.267 \pm 0.020$
0.1539	$-0.397 \pm 0.202$	$7.374 \pm 0.095$	$4.907 \pm 0.049$
0.2339	$-0.529 \pm 0.041$	$11.798 \pm 0.259$	$7.443 \pm 0.114$
0.2511	$-0.588 \pm 0.203$	$10.851 \pm 0.123$	$7.811 \pm 0.054$

Tab. 4.27: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **11** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
0.2613	$4.33 \pm 0.11$	$1.78 \pm 0.08$	$7.47 \pm 0.17$
0.4692	$7.79 \pm 0.20$	$3.80 \pm 0.16$	$12.38 \pm 0.44$
0.6258	$10.66 \pm 0.17$	$4.51 \pm 0.14$	$18.23 \pm 0.41$
1.0708	$17.00 \pm 0.20$	$6.77 \pm 0.36$	$36.39 \pm 1.49$

Tab. 4.28: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **12** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
$1.67 \cdot 10^{-3}$	$1.156 \pm 0.012$	$1.019 \pm 0.008$	$-0.083 \pm 0.001$
$3.36 \cdot 10^{-3}$	$2.053 \pm 0.023$	$1.731 \pm 0.015$	$-0.187 \pm 0.021$
$4.43 \cdot 10^{-3}$	$2.601 \pm 0.021$	$2.324 \pm 0.014$	$-0.390 \pm 0.020$
$5.87 \cdot 10^{-3}$	$3.096 \pm 0.027$	$2.677 \pm 0.018$	$-0.487 \pm 0.025$

Tab. 4.29: Regressionsdaten der HRS-Messungen für **15** für parallele Polarisation.

Massenbruch $w_2/10^{-2}$	$C_5$	$C_6$	$C_8$
$1.33 \cdot 10^{-3}$	$4.31 \pm 0.14$	$9.84 \pm 0.09$	$-5.64 \pm 0.20$
$2.31 \cdot 10^{-3}$	$10.04 \pm 0.15$	$23.06 \pm 0.01$	$-18.16 \pm 0.34$
$3.94 \cdot 10^{-3}$	$14.31 \pm 0.42$	$28.40 \pm 0.29$	$-22.83 \pm 1.12$
$5.00 \cdot 10^{-3}$	$18.53 \pm 0.61$	$38.33 \pm 0.42$	$-30.36 \pm 1.86$
$5.25 \cdot 10^{-3}$	$17.49 \pm 0.60$	$32.64 \pm 0.40$	$-28.28 \pm 1.84$

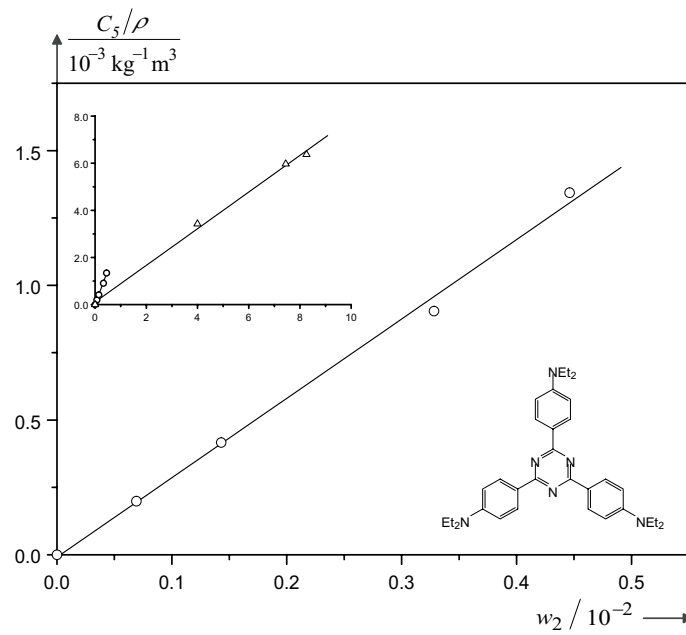


Abb. 4.42: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **3** und der Kalibrier-substanz *p*NA in Aceton für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (8.13 \pm 1.47) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

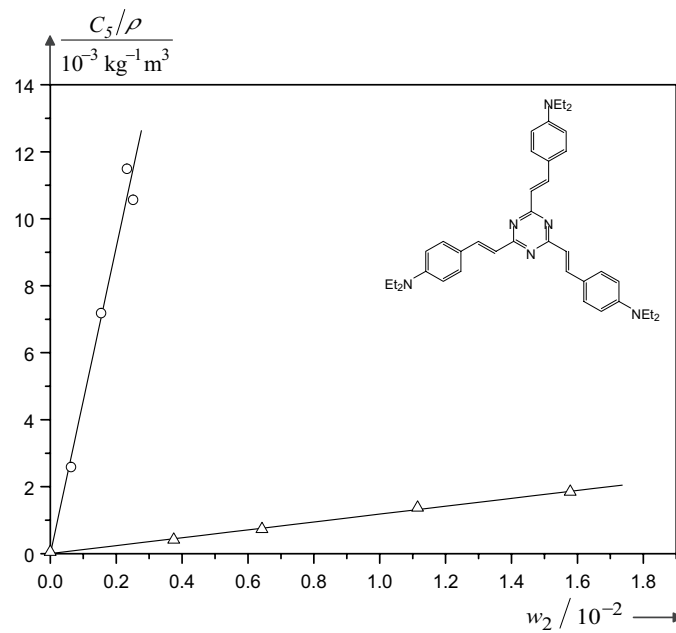


Abb. 4.43: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **9** und der Kalibrier-substanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.55 \pm 0.35) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ .

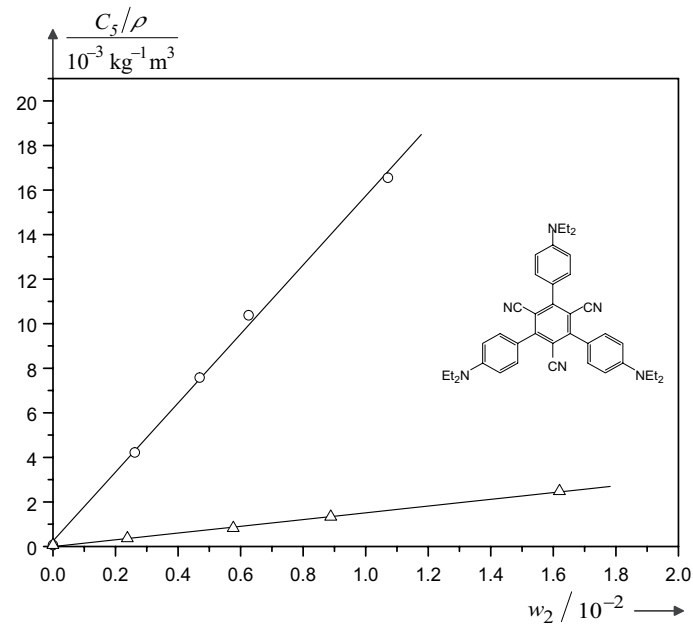


Abb. 4.44: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **11** und der Kalibrier-substanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.20 \pm 0.26) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ . Die Lösungen zeigten keine Absorption bei 532 nm.

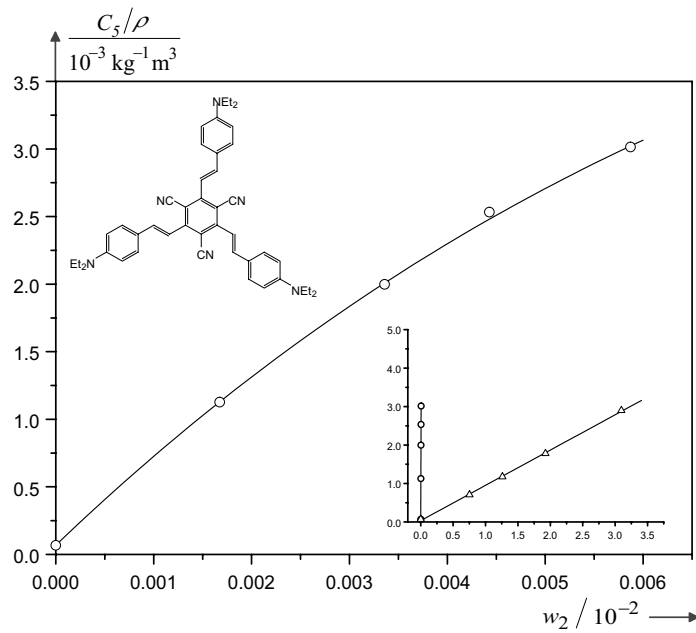


Abb. 4.45: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **12** und der Kalibrier-substanz *p*NA in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (1.89 \pm 0.38) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ . Aus der Regression nach Gl. (3.6.4) erhält man für die Schichtdicke 0.78 mm.

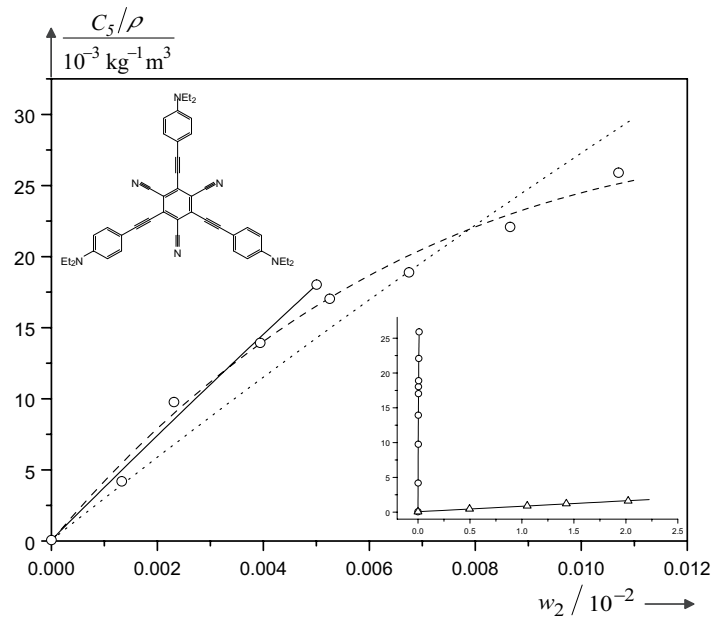


Abb. 4.46: Meßwerte und Regressionsgerade der HRS-Messungen an Substanz **15** und der Kalibrier-substanz *pNA* in Dioxan für parallele Polarisation. Der Kalibrierfaktor beträgt  $F_{kal} = (2.33 \pm 0.50) \cdot 10^{-72} \text{ C}^2 \text{ m}^3 \text{ V}^{-4}$ . Die Regression aller Punkte nach Gl. (3.6.4) mit einer vorgegebenen Schichtdicke von 0.78 mm führt auf die punktiert dargestellte Kurve mit einer Steigung von  $298.3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Nach Freigabe der Schichtdicke erhält man die gestrichelt dargestellte Kurve mit einer Steigung von  $464.6 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Die Schichtdicke wird dann allerdings mit 5.5 mm angepaßt, was angesichts der Gesamtschichtdicke der verwendeten Küvette von 2 mm viel zu groß ist. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung der ersten sechs Meßpunkte nach Gl. (3.6.4) mit Schichtdicke 0.78 mm. Diese Kurve beinhaltet eine Steigung von  $375.6 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

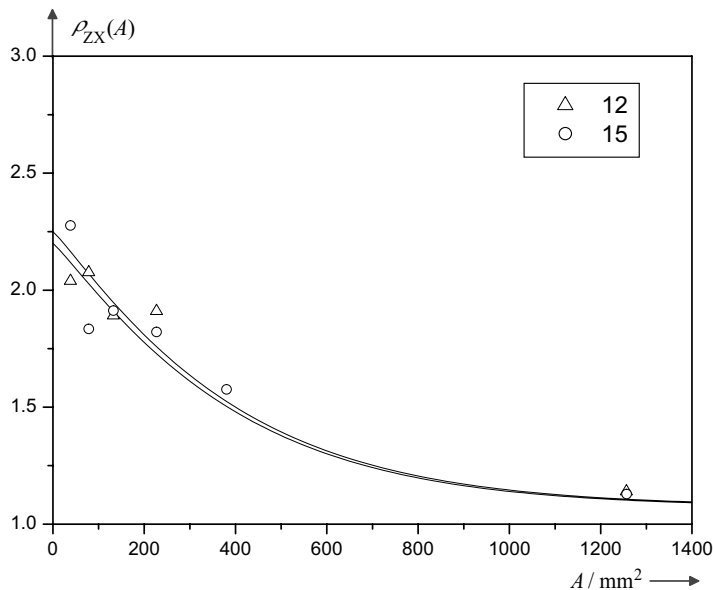


Abb. 4.47: Gemessene Depolarisationsverhältnisse für Substanz **12** und **15**. Die durchgezogene Kurve wurde nach Gl. (3.6.27) mit den Koeffizienten für Messungen ohne Spiegel berechnet. Die Depolarisationsverhältnisse für Blende Null wurden nach Gl. (3.6.28) berechnet.

Tab. 4.30: Ergebnisse der HRS-Messungen an den dreifach donor-substituierten Triazinen. Die Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(0)$  sind die Mittelwerte, der nach Gl. (3.6.28) berechneten Werte. Die Blendenkorrekturfaktoren  $S_A$  wurden nach Gl. (3.6.46) mit  $\rho^{pNA}(0) = 5.0$  berechnet. Die Daten zur Berechnung des Blendenkorrekturfaktors liegen nicht vor, er wird deshalb zu 1.4 abgeschätzt.

		3	9
$P_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ Cm}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$100.9 \pm 7.2$	$295.5 \pm 64.9$
$\pi_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ Cm}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$100.9 \pm 7.2$	$295.5 \pm 64.9$
$\rho_{ZX}(0)$		$1.6 \pm 0.5$	$1.7 \pm 0.2$
$S_A$		1.4 (a)	$1.43 \pm 0.05$
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	$/10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$	$70.8 \pm 7.0$	$112 \pm 20$

Tab. 4.31: Ergebnisse der HRS-Messungen an den dreifach donor-substituierten Tricyanobenzolen. Die Depolarisationsverhältnisse  $\rho_{ZX}(0)$  sind die Mittelwerte, der nach Gl. (3.6.28) berechneten Werte. Die Blendenkorrekturfaktoren  $S_A$  wurden nach Gl. (3.6.46) mit  $\rho^{pNA}(0) = 5.0$  berechnet. (a) Der angegebene Wert entspricht dem Mittelwert aus den drei verschiedenen Regressionsmethoden. Der Fehler wurde so gewählt, daß die Maximal- und Minimalwerte (mit Fehlern) der mit den drei verschiedenen Regressionsmethoden erhaltenen Werte im Fehlerbereich liegen.

		11	12	15
$P_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ Cm}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$81.3 \pm 6.1$	$6714.5 \pm 140.1$	$43000 \pm 14000^{(a)}$
$\pi_{2ZZ}^{(3)*}$	$/10^{-74} \text{ Cm}^6\text{V}^{-4}\text{mol}^{-1}$	$81.3 \pm 6.1$	$6714.5 \pm 140.1$	$43000 \pm 14000^{(a)}$
$\rho_{ZX}(0)$		$1.9 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.4$
$S_A$		$1.36 \pm 0.05$	$1.35 \pm 0.08$	$1.36 \pm 0.19$
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	$/10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$	$58.7 \pm 6.7$	$533.9 \pm 51.3$	$1350 \pm 350^{(a)}$



### 4.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind zur besseren Übersicht in den Tabn. 4.32 und 4.33 zusammengefaßt.

Die konzentrationsabhängigen Meßpunkte für **3**, **9** und **11** liegen sehr gut auf einer Geraden. Substanz **12** zeigt eine deutliche Absenkung der Meßpunkte mit zunehmender Konzentration. Die Regression der Meßpunkte gelingt sehr gut. Für die Schichtdicke erhält man 0.78 mm, ein Wert, der den tatsächlichen experimentellen Gegebenheiten entspricht. Die verwendete Küvette hat eine Schichtdicke von 2 mm, wobei das fokussierte Anregungslicht die Küvette etwas versetzt zur Mitte passiert. Für Molekül **15** führt die Regression nach Gl. (3.6.4) zu einer Schichtdicke von über 5 mm. Die in Abb. 4.46 durchgeführten Regressionen führen auf Steigungen zwischen  $298 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  und  $465 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Der Orientierungsmittelwert in Tab. 4.33 ist der Mittelwert der drei angegebenen Steigungen. Der Fehler wurde so groß gewählt, daß die ermittelten Steigungen mit ihren Fehlern im Fehlerbereich des Mittelwertes enthalten sind.

Die HRS-Depolarisationsverhältnisse liegen für die Triazine mit 1.6 und 1.7 etwas näher beim Idealwert von 1.5 für  $C_{3h}$ - und  $D_{3h}$ -symmetrische Moleküle als für die drei Tricyanobenzolderivate. Als mögliche Ursache erscheinen Verfälschungen der Werte durch nicht ausreichend korrigierte Fluoreszenz im Bereich des Möglichen; dagegen spricht die Tatsache, daß die Fluoreszenzanteile (Tab. 4.28) für **12** mit  $\rho_{ZX} = 2.2$  nicht wesentlich größer sind, als für das Molekül **9** mit  $\rho_{ZX} = 1.7$  (Tab. 4.26). Zudem wurden die Depolarisationsmessungen mit höheren Quencherkonzentrationen durchgeführt als die konzentrationsabhängigen Messungen. Die Depolarisationswerte legen den Schluß nahe, daß die Moleküle Abweichungen von der idealen  $D_{3h}$ - und  $C_{3h}$ -Symmetrie aufweisen. Durch Rotation um eine  $\sigma$ -Bindung in den Substituenten kann die Konjugation eingeschränkt werden. Geschieht dies an einem Substituenten, während die beiden anderen äquivalent bleiben, so entspricht die elektronische Struktur der eines  $C_{2v}$ -symmetrischen Moleküls. Die gefundenen Abweichungen vom Idealwert 1.5 sind ein eindeutiger Hinweis auf das Auftreten von dipolaren Anteilen, jedoch sind die Abweichungen nicht so groß, daß die Dominanz der nichtdipolaren Anteile in Frage gestellt wird. Die  $\beta$ -Tensorkomponenten wurden deshalb unter der Annahme einer dreizähligen Symmetrie ausgewertet.

Die in den Tabn. 4.32 und 4.33 angegebenen Werte für die Polarisierbarkeiten  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  wurden nach Gln. (2.5.158) und 2.5.160 berechnet. Beim Vergleich der Werte fällt auf, daß die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von **11** kleiner ist als die des kurzen  $D_{3h}$ -Triazins, ein weiterer Hinweis auf die stark gehinderte Struktur des Moleküls. Die phenylethenyl-verlängerten Chromophore zeigen deutlich kleinere Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung als die entspre-

chenden phenylethynyl-verlängerten Moleküle. Die Triazine **9** und **6** unterscheiden sich um einen Faktor 1.8, die Tricyanobenzolderivate um den Faktor 2.5. Bereits in den Absorptionsspektren sind Unterschiede festzustellen. Die Absorptionsbanden der Alkenyl-verlängerten Moleküle sind deutlich breiter als die der Alkynyl-verlängerten Moleküle. Die unterschiedlichen Faktoren der Triazine und Tricyanobenzole erklären sich durch die räumlich anspruchsvolleren Cyano-Gruppen, die über eine Verdrehung der Substituenten aus der Molekülebenen zu einer Verschlechterung der Konjugation des gesamten  $\pi$ -System führen können. Der sehr große Wert für  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  für Molekül **15** erscheint im Vergleich mit den einfach und zweifach donor-substituierten phenylethynyl-verlängerten Tricyanobenzolen sinnvoll.

Die dispersionskorrigierten Werte wurden unter der Voraussetzung berechnet, daß die in den Dispersionsfunktionen der Dreiniveau-Beiträge auftretenden Frequenzen  $\omega_{lg}$  und  $\omega_{mg}$  gleich der Frequenz des Absorptionsmaximums der tief liegenden Absorptionsbande sind.

Tab. 4.32: Ergebnisse der Messungen an den dreifach donor-substituierten Triazinen. (a): Messungen in Aceton; (b): Messungen in Aceton aus [16]. Alle anderen Messungen in Dioxan. (c):  $\beta_{zzz}$  bei Auswertung unter Zugrundelegung der nur näherungsweise erfüllten  $D_{3h}$ -Symmetrie; (d):  $\sqrt{\beta_{zzz}^2 + \beta_{yyy}^2}$  unter Zugrundelegung von  $D_{3h}$ -Symmetrie; (e): Wert relativ zum Wert für pNA (109 in den angegebenen Einheiten).

		3	6	9
$M_2$	/kg mol <sup>-1</sup>	0.52274	0.59481	0.60039
$\lambda_{max}$	/nm	373	418	426
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	13649	13555	12605
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	38.9	44.1	47.1
$\rho_{ZX}(0)$		1.6 ± 0.5 <sup>(a)</sup>	1.7 ± 0.1 <sup>(b)</sup>	1.7 ± 0.2
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	70.8 ± 7.0 <sup>(a)</sup>	202 ± 20 <sup>(b)</sup>	112 ± 20
$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	148 ± 15 <sup>(c)</sup>	423 ± 41 <sup>(b),(c)</sup>	234 ± 42 <sup>(d)</sup>
$\beta(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	66 <sup>(c)</sup>	138 <sup>(b),(c)</sup>	71 <sup>(d)</sup>
$\beta(0)/M_2$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> mol kg <sup>-1</sup> V <sup>-2</sup>	126 <sup>(c)</sup>	232 <sup>(b),(c)</sup>	118 <sup>(d)</sup>
$(\beta(0)/M_2)_{rel}$	(e)	1.16	2.13	1.08

Tab. 4.33: Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen an den dreifach donor-substituierten Tri-cyanobenzolen. Alle Messungen wurden in Dioxan durchgeführt. (a):  $\beta_{zzz}$  bei Auswertung unter Zugrundelegung der nur näherungsweise erfüllten  $D_{3h}$ -Symmetrie; (b):  $\sqrt{\beta_{zzz}^2 + \beta_{yyy}^2}$  unter Zugrundelegung von  $D_{3h}$ -Symmetrie; (c): die Werte wurden aus der Integration über den Real- und Imaginärteil der Dispersionsfunktion berechnet (vgl. Abschn. 3.6.4); (d): Wert relativ zum Wert für pNA (109 in den angegebenen Einheiten).

		11	12	15
$M_2$	/kg mol <sup>-1</sup>	0.59480	0.67291	0.66687
$\lambda_{max}$	/nm	413	481	476
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	5218	8752	14334
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	30.7	43.1	47.8
$\rho_{ZX}(0)$		1.9 ± 0.2	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.4
$S_A$		1.36 ± 0.05	1.35 ± 0.08	1.36 ± 0.19
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	58.7 ± 6.7	533.9 ± 51.3	1350 ± 350
$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	122 ± 14 <sup>(a)</sup>	1117 ± 107 <sup>(b)</sup>	2820 ± 750 <sup>(a)</sup>
$\beta(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	41 <sup>(a)</sup>	132 <sup>(b),(c)</sup>	415 <sup>(a),(c)</sup>
$\beta(0)/M_2$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> mol kg <sup>-1</sup> V <sup>-2</sup>	69 <sup>(a)</sup>	198 <sup>(b),(c)</sup>	622 <sup>(a),(c)</sup>
$(\beta(0)/M_2)_{rel}$	(d)	0.63	1.80	5.71

## 4.4 Vergleich der einfach, zweifach und dreifach substituierten Chromophore

In der Literatur wird intensiv diskutiert inwieweit die nichtlinear-optischen Eigenschaften von nichtdipolaren Chromophoren aus den Eigenschaften der sie aufbauenden dipolaren Untereinheiten ableitbar sind [8, 14, 22]. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob Optimierungsstrategien dipolarer Chromophore auf nichtdipolare Chromophore übertragen werden können.

Dazu werden unter anderem Modelle diskutiert, die auf dem von Zyss entwickelten irreduziblen Tensorformalismus beruhen [10, 38, 81, 89]. Innerhalb dieser Theorie wird der  $\beta$ -Tensor statt in einer kartesischen Basis in einer kugelsymmetrischen Basis dargestellt. Ein symmetrischer Tensor  $n$ -ter Ordnung  $\mathbf{T}^{(n)}$  wird dabei in eine Summe aus irreduziblen Komponenten  $\mathbf{T}_J^{(n)}$  zerlegt:

$$\mathbf{T}^{(n)} = \sum_{J=0}^n \sum_{m=-J}^J \sum_{\tau_J} \mathbf{T}_{J,m}^{(n),\tau_J} \quad . \quad (4.4.1)$$

Der Index  $\tau_J$  unterscheidet eventuell vorhandene unterschiedliche Komponenten zum gleichen Gewicht  $J$ . Jeder Satz irreduzibler Tensoren wird von  $2J + 1$  unabhängigen Komponenten aufgespannt, die mit dem Index  $m$  indiziert werden.  $m$  kann Werte von  $-J$  bis  $J$  annehmen. Für Tensoren mit gerader Ordnung  $p$  kann  $J$  nur ungerade Werte annehmen und läuft bis  $n = 2p + 1$ . Der Polarisierbarkeitstensor  $\beta$  besteht deshalb in dieser Darstellung aus einem dipolaren ( $\beta_{J=1}$ ) und einem oktupolaren ( $\beta_{J=3}$ ) Anteil. Die vektorielle Komponente  $J = 1$  erlaubt drei, die oktupolare Komponente  $J = 3$  sieben unabhängige Komponenten, die zusammen die 10 unabhängigen Komponenten eines symmetrischen Tensors dritter Stufe ergeben. Moleküle, die aufgrund ihrer Symmetrie keine vektoriellen Beiträge besitzen, werden in diesem Zusammenhang oft als oktupolare Moleküle bezeichnet. Die sehr mißverständliche Bezeichnung bezieht sich nicht auf die Multipolentwicklung der Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit Materie, die weiterhin nur in der Dipol-Näherung behandelt wird, sondern auf die Transformationseigenschaften der irreduziblen Darstellung zur Basis mit  $J = 3$ .

Das Quadrat des Betrages des Tensors

$$\|\beta\| = \sqrt{\sum_{ijk} \beta_{ijk}^2} \quad , \quad (4.4.2)$$

setzt sich additiv aus den Anteilen zu  $J = 1$  und  $J = 3$  zusammen:

$$\|\beta\|^2 = \|\beta_{J=1}\|^2 + \|\beta_{J=3}\|^2 \quad . \quad (4.4.3)$$

Zum Orientierungsmittelwert für Moleküle mit dreizähliger Symmetrieachse tragen nur nicht-vektorielle (dort mit oktopolar bezeichnete) Größen bei:

$$\|\beta^{oct}\|^2 = \|\beta_{J=3}^{oct}\|^2 \quad . \quad (4.4.4)$$

Eindimensionale Moleküle, mit nur einer signifikanten Tensorkomponente  $\beta_{zzz}$ , haben hingegen dipolare Beiträge und oktopolare Beiträge:

$$\|\beta^{dip}\|^2 = \|\beta_{J=1}^{dip}\|^2 + \|\beta_{J=3}^{dip}\|^2 = 3/4\beta_{zzz}^2 + 1/4\beta_{zzz}^2 \quad . \quad (4.4.5)$$

Im Rahmen dieses irreduziblen Tensorformalismus untersuchte Andraud [14] Beziehungen zwischen den Tensorkomponenten von  $C_{3h}$ -symmetrischen Polyenen und den Tensorkomponenten der entsprechenden dipolaren Subeinheiten. Der  $\beta$ -Tensor oktopolarer Moleküle setzt sich danach zusammen aus einem additiven Term  $\beta^A$ , der die tensorielle Summe der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung repräsentiert, und einem Term  $\beta^I$ , der sich auf Wechselwirkungen zwischen den dipolaren Untereinheiten begründet. Dabei wurde festgestellt, daß der Wechselwirkungsbeitrag für kurzkettige Polyene vernachlässigbar ist.

Berechnet man den  $\beta$ -Tensor oktopolarer Moleküle als tensorielle Summe aus dem  $\beta$ -Tensor der dipolaren Untereinheiten, so erhält man für das Verhältnis der Beträge der Polarisierbarkeiten erster Ordnung [10]:

$$\frac{\|\beta^{oct}\|}{\|\beta^{dip}\|} = \frac{3}{2} \quad . \quad (4.4.6)$$

Für das Verhältnis der relevanten Tensorkomponenten ergibt sich damit [22]:

$$\frac{\|\beta_{zzz}^{oct}\|}{\|\beta_{zzz}^{dip}\|} = \frac{3}{4} \quad . \quad (4.4.7)$$

Die Übergangsdipole  $\mu^{ag}$  der einfach, zweifach und dreifach donor-substituierten Chromophore sollten sich wie  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$  verhalten, falls keine Kopplungen zwischen den Subchromophoren auftreten und sich die integralen Absorptionen additiv verhalten.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse zwischen den einfach, zweifach und dreifach substituierten Chromophoren eines Typs verglichen werden. Die Abbildungen 4.48 bis 4.52 zeigen die optischen Absorptionsspektren, in den folgenden Tab. 4.34 bis 4.38 sind die zum Vergleich benötigten experimentellen Ergebnisse nochmals aufgeführt.

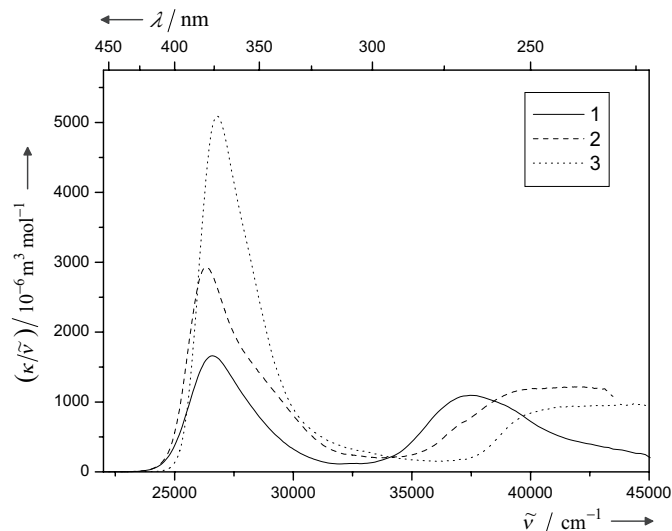


Abb. 4.48: Optische Absorptionsspektren der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenyl-substituierten Triazine in Dioxan.

Tab. 4.34: Vergleich der Ergebnisse der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenyl-substituierten Triazine. (a): unter Annahme von Kleinman-Symmetrie aus HRS-Daten berechnet; (b): aus Messungen in Aceton; (c) Werte bezogen auf Substanz **1**.

		1	2	3
$\lambda_{max}$	/nm	375	379	373
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	4419	7723	13649
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	23.9	32.5	38.9
$(\mu_z^{ag})_{rel}$		1	1.36	1.63
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	10.7 ± 0.3	12.9 ± 0.7	—
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	36.2 ± 4.1	44.7 ± 5.1	70.8 ± 7.0 <sup>(b)</sup>
$(\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}})_{rel}$		1	1.23	1.96
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	101 ± 2 <sup>(a)</sup>	16 ± 9 <sup>(a)</sup>	148 ± 15 <sup>(b)</sup>
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-10 ± 4 <sup>(a)</sup>	82 ± 4 <sup>(a)</sup>	—
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	45 <sup>(a)</sup>	7 <sup>(a)</sup>	66 <sup>(b)</sup>
$\beta_{zyy}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-5 <sup>(a)</sup>	35 <sup>(a)</sup>	—
$(\beta_{zzz}(0))_{rel}$		1 <sup>(c)</sup>	—	1.5 <sup>(c)</sup>

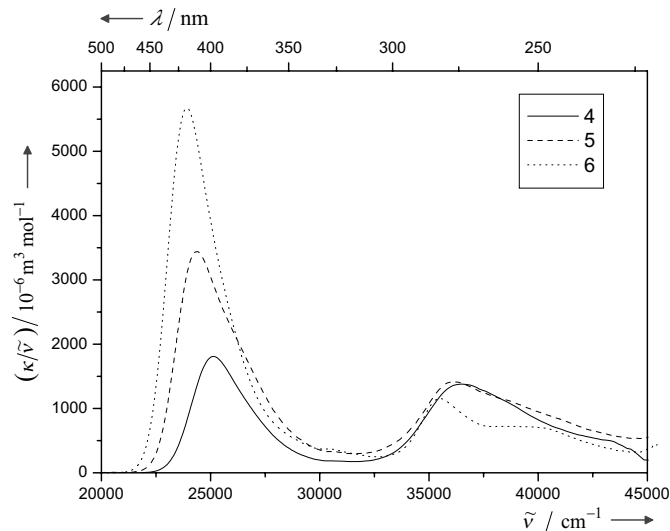


Abb. 4.49: Optische Absorptionsspektren der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethynyl-substituierten Triazine in Dioxan.

Tab. 4.35: Vergleich der Ergebnisse der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethynyl-substituierten Triazine. (a): aus Messungen in Aceton [16]. (b): unter Annahme von Kleinman-Symmetrie aus HRS-Daten berechnet; (c) Werte bezogen auf Substanz **4**.

		4	5	6
$\lambda_{max}$	/nm	397	409	418
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	4551	8369	13555
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	25.4	36.5	44.1
$(\mu_z^{ag})_{rel}$		1	1.44	1.74
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	12.1 ± 0.4	13.0 ± 0.5	—
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	62.8 ± 8.6	99.7 ± 11.1	202 ± 20 <sup>(a)</sup>
$(\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}})_{rel}$		1	1.59	3.22
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	175 ± 3 <sup>(b)</sup>	49 ± 12 <sup>(b)</sup>	423 ± 41 <sup>(a)</sup>
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-17 ± 4 <sup>(b)</sup>	178 ± 6 <sup>(b)</sup>	—
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	67 <sup>(b)</sup>	17 <sup>(b)</sup>	138 <sup>(a)</sup>
$\beta_{zyy}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-7 <sup>(b)</sup>	62 <sup>(b)</sup>	—
$(\beta_{zzz}(0))_{rel}$		1 <sup>(c)</sup>	—	2.1 <sup>(c)</sup>

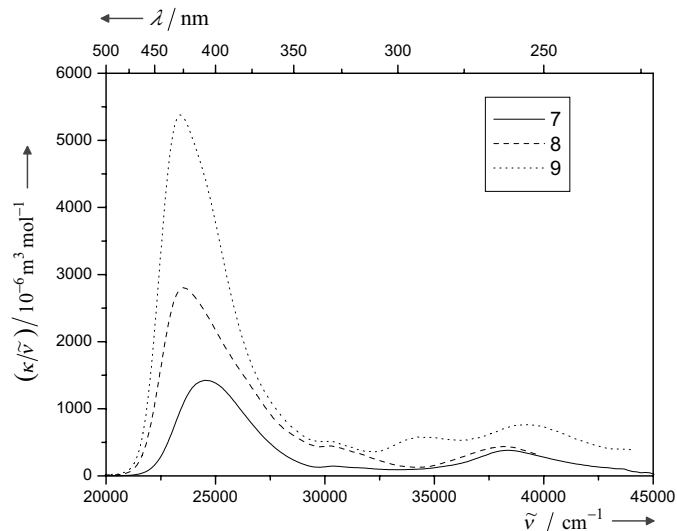


Abb. 4.50: Optische Absorptionsspektren der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethylenyl-substituierten Triazine in Dioxan.

Tab. 4.36: Vergleich der Ergebnisse der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethylenyl-substituierten Triazine. (a): unter Annahme von Kleinman-Symmetrie aus HRS-Daten berechnet; (b) Werte bezogen auf Substanz **7**.

		7	8	9
$\lambda_{max}$	/nm	404	423	426
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	3880	6608	12605
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	25.4	37.1	47.1
$(\mu_z^{ag})_{rel}$		1	1.46	1.85
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	12.2 ± 0.1	12.8 ± 0.5	—
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	61.6 ± 7.1	91.2 ± 10.9	112 ± 20
$(\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}})_{rel}$		1	1.48	1.81
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	169 ± 3 <sup>(a)</sup>	39 ± 12 <sup>(a)</sup>	234 ± 42
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-11 ± 4 <sup>(a)</sup>	165 ± 5 <sup>(a)</sup>	—
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	61 <sup>(a)</sup>	12 <sup>(a)</sup>	71
$\beta_{zyy}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-4 <sup>(a)</sup>	51 <sup>(a)</sup>	—
$(\beta_{zzz}(0))_{rel}$		1 <sup>(b)</sup>	—	1.2 <sup>(b)</sup>



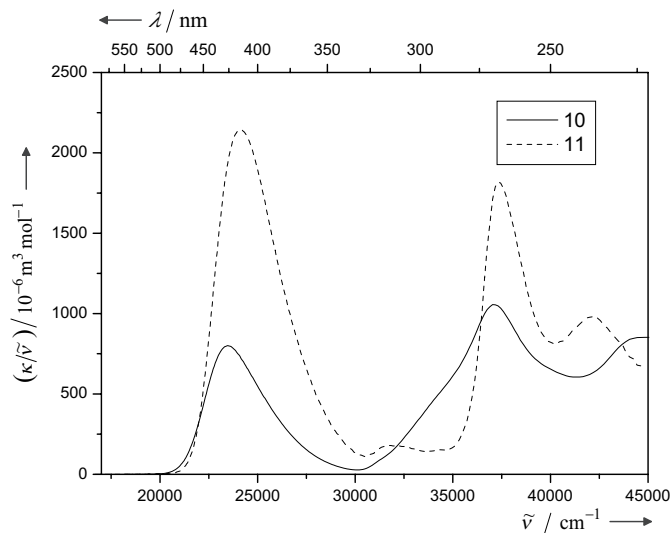


Abb. 4.51: Optische Absorptionsspektren der einfach und dreifach Diethylaminophenyl-substituierten Tricyanobenzole in Dioxan.

Tab. 4.37: Vergleich der Ergebnisse der einfach und dreifach Diethylaminophenyl-substituierten Triazine. (a): Zweiniveau-Wert aus EOAM-Daten; (b): zurückgerechnet aus Zweiniveau-Wert; (c) Werte bezogen auf Substanz **10**.

		10	11
$\lambda_{max}$	/nm	425	413
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	1895	5218
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	18.0	30.7
$(\mu_z^{ag})_{rel}$		1	1.71
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	52 <sup>(b)</sup>	58.7 ± 6.7
$(\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}})_{rel}$		1	1.13
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	138 <sup>(a)</sup>	122 ± 14
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	42 <sup>(a)</sup>	41
$(\beta_{zzz}(0))_{rel}$		1 <sup>(c)</sup>	1 <sup>(c)</sup>

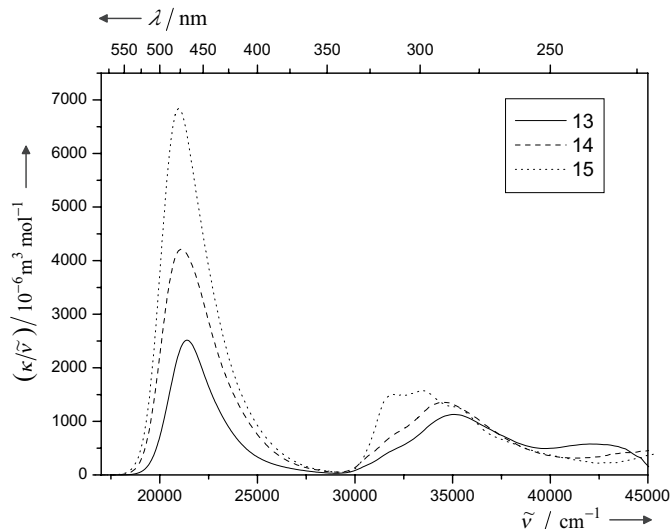


Abb. 4.52: Optische Absorptionsspektren der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethynyl-substituierten Tricyanobenzole in Dioxan.

Tab. 4.38: Vergleich der Ergebnisse der einfach, zweifach und dreifach Diethylaminophenylethynyl-substituierten Tricyanobenzole. (a): unter Annahme von Kleinman-Symmetrie aus HRS-Daten berechnet; (b) Werte bezogen auf Substanz **13**.

		13	14	15
$\lambda_{max}$	/nm	466	473	476
$\kappa_{max}$	/m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	5386	8905	14334
$\mu_z^{ag}$	/10 <sup>-30</sup> Cm	28.2	39.5	47.8
$(\mu_z^{ag})_{rel}$		1	1.40	1.70
$\mu_z^g$	/10 <sup>-30</sup> Cm	14.4 ± 0.2	13.9 ± 1.1	—
$\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}}$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	575 ± 65	1041 ± 123	1350 ± 350
$(\sqrt{\langle \beta^2 \rangle_{ZZ}})_{rel}$		1	1.81	2.35
$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	1601 ± 40 <sup>(a)</sup>	574 ± 250 <sup>(a)</sup>	2820 ± 750
$\beta_{zyy}(-2\omega; \omega, \omega)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-155 ± 75 <sup>(a)</sup>	1826 ± 114 <sup>(a)</sup>	—
$\beta_{zzz}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	253 <sup>(a)</sup>	82 <sup>(a)</sup>	415
$\beta_{zyy}(0)$	/10 <sup>-50</sup> Cm <sup>3</sup> V <sup>-2</sup>	-25 <sup>(a)</sup>	260 <sup>(a)</sup>	—
$(\beta_{zzz}(0))_{rel}$		1 <sup>(b)</sup>	—	1.6 <sup>(b)</sup>

Die Absorptionsspektren der phenyl-verlängerten Triazine **1**, **2** und **3** in Abbildung 4.48 zeigen für die tief liegenden Banden eine Zunahme der integralen Absorption mit der Zahl der im Molekül enthaltenen Subchromophore. Die integralen Absorptionen verhalten sich nahezu so, wie dies für nicht koppelnde Subchromophore erwartet wird. Die Abweichungen lassen sich durch die bei den phenyl-verlängerten Molekülen zu erwartenden sterische Hinderung erklären. Das dreifach substituierte Moleküle **3** zeigt wie für nichtdipolare Substanzen erwartet, eine bessere Transparenz als die einfach und zweifach substituierten Chromophore.

Die Werte für die statischen Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}$  der Moleküle **3** und **1** verhalten sich wie 1.5 zu 1 und weichen damit von dem vorhergesagten Verhältnis von 0.75 zu 1 ab, das sich aus der reinen Addition der Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung der Subchromophore ergibt. Diese Vergrößerung der  $\beta$ -Komponenten wurde in der Literatur bereits für einige nichtdipolare Chromophore gefunden [8, 22, 90] und mit der Annahme einer starken Kopplung der angeregten Zustände mit entsprechen großen Übergangsdipolen zwischen den Zuständen erklärt. Für die mit der Molmasse gewichteten Tensorkomponenten der Moleküle **3** und **1** erhält man ein Verhältnis von nahezu 1. Für diese Werte ist allerdings zu beachten, daß die eindimensionalen Moleküle (mit Ausnahme der Substanz **7**) über zwei zusätzliche Phenyl-Substituenten verfügen. Das Verhältnis wird dadurch etwas zu groß bestimmt.

Die integralen Absorptionen der phenylethynyl-verlängerten Triazine **4**, **5** und **6** verhalten sich nahezu ideal additiv. Die tief liegenden Absorptionsbanden der Substanz **6** ist rotverschoben und zeigt damit eine etwas schlechtere Transparenz als die dipolaren Substanzen **4** und **5**. Die extrapolierten Werte für  $\beta_{zzz}$  von **6** und **4** verhalten sich wie 2.1 zu 1 und zeigen damit eine noch größere Verstärkung. Für die mit der Molmasse gewichteten Werte ergibt sich ein Verhältnis von 1.4. Die Querkomponenten des Moleküls **5** sind nur wenig kleiner als die Diagonalkomponente des Moleküls **4**.

Die phenylethenyl-verlängerten Triazine **7**, **8** und **9** zeigen im Vergleich mit den phenylethynyl-verlängerten Triazinen durchweg breitere Absorptionsbanden; die integralen Absorptionen sind jedoch nahezu identisch und verhalten sich wieder nahezu wie  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ . In der Literatur wurde bei eindimensionalen Chromophoren eine Vergrößerung der Polarisierbarkeiten durch den Austausch von Alkynylbrücken durch Alkenylbrücken beobachtet [91]. Die Resultate der EFISH-Messungen für **7** und **8** deuten zwar darauf hin, die Ergebnisse der HRS-Messungen für beide Substanzen und die Zwei-Niveau-Werte für **7** ergeben jeweils etwas kleinere Werte für die ethenyl-verlängerten Chromophore. Für die Substanzen **6** und **9** ergibt sich ein großer Unterschied zwischen den Werten für die Tensorkomponenten  $\beta_{zzz}$ . Das Absorptionsspektrum der Substanz **9** in Dioxan (Abb. 4.50) zeigt eine deutliche Schulter bei höheren Energien. Die Entartung der angeregten Zustände scheint hier aufgehoben. Für Substanz **9** kann daraus auf eine Abweichung von der dreizähligen Symmetrie geschlossen

werden. Für das Verhältnis der statischen Tensorcomponenten der Substanzen **9** und **7** erhält man 1.2. Der Molmassen-gewichtete Wert ist 0.6. Alkenylbrücken scheinen zumindest für die hier untersuchten nichtdipolaren Strukturen eine deutliche Verkleinerung der NLO-Effizienz zu bewirken. Die Substanzen **12** und **15** verhalten sich ganz analog.

Die Absorptionsspektren der phenyl-verlängerten Tricyanobenzole **10** und **11** zeigen eine deutliche Abnahme der Intensität der tief liegenden Banden zu Gunsten der energetisch höher liegenden Banden. Für die sterisch stark gehinderten Moleküle erhält man trotzdem ein Verhältnis der Übergangsdipole von 1.71 zu 1. Die Tensorcomponenten der statischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung der beiden Moleküle sind gleich.

Die Substanzen **13**, **14** und **15** zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie die phenylethynyl-verlängerten Triazine. Das Verhältnis der Übergangsdipole verhält sich wie  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ . Für das Verhältnis der Tensorcomponenten der Substanzen **15** und **13** erhält man 1.6 zu 1. Der Molmassen-korrigierte Wert liegt bei 1.2.

## 5. SCHLUßBETRACHTUNGEN

In dieser Arbeit wurden Messungen an mehreren systematischen Reihen von einfach, zweifach und dreifach donor-substituierten zentralen 1,3,5-Triazin- und 1,3,5-Tricyanobenzol-Akzeptoreinheiten vorgestellt. Die Moleküle zeigen, mit Ausnahme der mit kurzen Donoreinheiten substituierten Tricyanobenzole **10** und **11**, geringe sterische Hinderungen. Röntgeneinkristalluntersuchungen liegen für **6**, **14** und **15** vor [65] und bestätigen eine weitgehend planare Struktur der Moleküle mit nur geringen Verdrehungen der Phenylringe in den Donoreinheiten aus der Ebene der planaren Triazin- und Tricyanobenzoleinheiten. Die Moleküle zeigen daher gute Voraussetzungen für die systematische Untersuchung ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Zum besseren Verständnis der optischen und nichtlinear-optischen Eigenschaften der Chromophore bieten quantenchemische Rechnungen wichtige Anhaltspunkte. Am Beispiel der einfach, zweifach und dreifach Aminophenylethynyl-substituierten 1,3,5-Triazine wurden Berechnungen auf semiempirischem Niveau durchgeführt. Das einfach donor-substituierte Molekül wurde mit dem AM1-Hamiltonian [33] geometrieoptimiert, für die zweifach und dreifach substituierten Moleküle wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit planare Strukturen vorgegeben (mit den AM1 optimierten Geometrien ergeben sich keine grundlegend veränderten Ergebnisse). Die Berechnung der spektroskopischen Eigenschaften wurde in der INDO/S-Näherung mit dem Programm „ZINDO“ [92] durchgeführt. Für die SCI-Rechnung wurden 16 besetzte und 16 unbesetzte Zustände berücksichtigt.

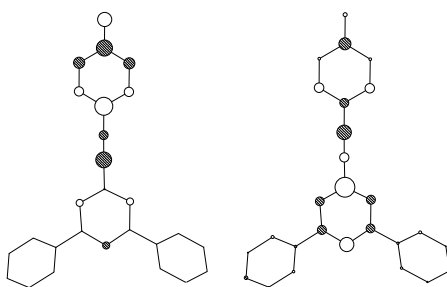


Abb. 5.1: Orbitalkoeffizienten der Molekülorbitale 64 (HOMO) und 65 (LUMO) für ein zu **4** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

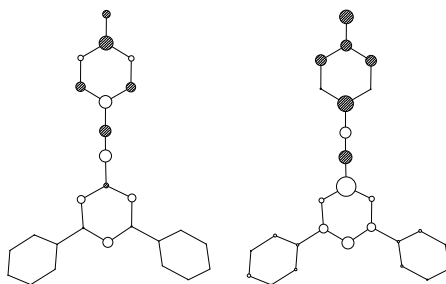


Abb. 5.2: Übergangsdichten (rechts) und Differenzdichte der Orbitalkoeffizienten (links) für die HOMO-LUMO-Anregung für ein zu **4** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

Für das einfach-verlängerte Triazin ergibt sich ein parallel polarisierter tief liegender Übergang. Dieser Übergang wird von der HOMO-LUMO-Anregung dominiert. Der Grundzustandsdipol wird zu  $9 \cdot 10^{-30}$  Cm berechnet und liegt bedingt durch die nicht ganz planare Geometrie der Aminogruppe in der  $x$ - $z$ -Ebene des Moleküls. Die Dipoländerung wird zu  $21.2 \cdot 10^{-30}$  Cm berechnet und liegt in  $z$ -Richtung. Der Unterschied zu den experimentell ermittelten Werten ist zum Teil auf die fehlende Berücksichtigung von Lösungsmiteleinflüssen bei der Berechnung zurückzuführen. Der Übergangsdipol beträgt  $29 \cdot 10^{-30}$  Cm und liegt ebenfalls parallel zur  $z$ -Achse. Die HOMO-LUMO Energiedifferenz beträgt  $31647 \text{ cm}^{-1}$ . In Abb. 5.1 sind die Orbitalkoeffizienten aus der SCF-Berechnung für HOMO und LUMO des einfach verlängerten Triazins dargestellt. In der ZDO-Näherung (zero differential overlap) können aus den Orbitalkoeffizienten das Übergangsdipolmoment und die Dipoländerung berechnet werden [2]:

$$\boldsymbol{\mu}^{ag} = -e\sqrt{2} \sum_{\mu} c_{l\mu} c_{k\mu} \mathbf{R}_{\mu} \quad , \quad (5.0.1)$$

$$\Delta \boldsymbol{\mu}^{ag} = -e \sum_{\mu} (c_{l\mu}^2 - c_{k\mu}^2) \mathbf{R}_{\mu} \quad , \quad (5.0.2)$$

wobei  $c_{l\mu}$  und  $c_{k\mu}$  die Orbitalkoeffizienten der an der Anregung beteiligten Orbitale und  $\mathbf{R}_{\mu}$  der Ortsvektor zum Atom  $\mu$  bedeuten.

In Abb. 5.2 sind die Übergangsdichten ( $c_{64\mu} c_{65\mu}$ ) und Differenzdichten ( $c_{64\mu}^2 - c_{65\mu}^2$ ) für die HOMO-LUMO-Anregung dargestellt. Das HOMO zeigt große Orbitalkoeffizienten im Donorteil des Moleküls. Beim HOMO-LUMO-Übergang findet ein Charge-Transfer von der Donoreinheit in den Triazin-Akzeptor statt. Die Übergangsdichte weist durch die unterschiedliche Phasen in der Donor- und Akzeptoreinheit mit wenigen Knotenpunkten auf einen großen Übergangsdipol hin. Die Differenzdichte spiegelt die Optimierung dieses Chromophors auf große Dipoländerungen wieder.

Neben diesem dominierenden parallelen Übergang ergibt sich aus der Berechnung ein senkrecht polarisierter, energetisch höher liegender Übergang ( $40100 \text{ cm}^{-1}$ ), mit einem Übergangsdipolmoment von  $25 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  und einer Dipoländerung von  $-12.7 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  und ein parallel polarisierter Übergang mit einem Übergangsdipolmoment von  $12 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  und einer Dipoländerung von  $-10 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ . Diese Übergänge sind durch einen Ladungstransfer aus den Phenylringen in die Akzeptoreinheit charakterisiert und tragen aufgrund ihrer größeren Übergangsenergie und der relativ kleinen Dipoländerungen wenig zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung bei.

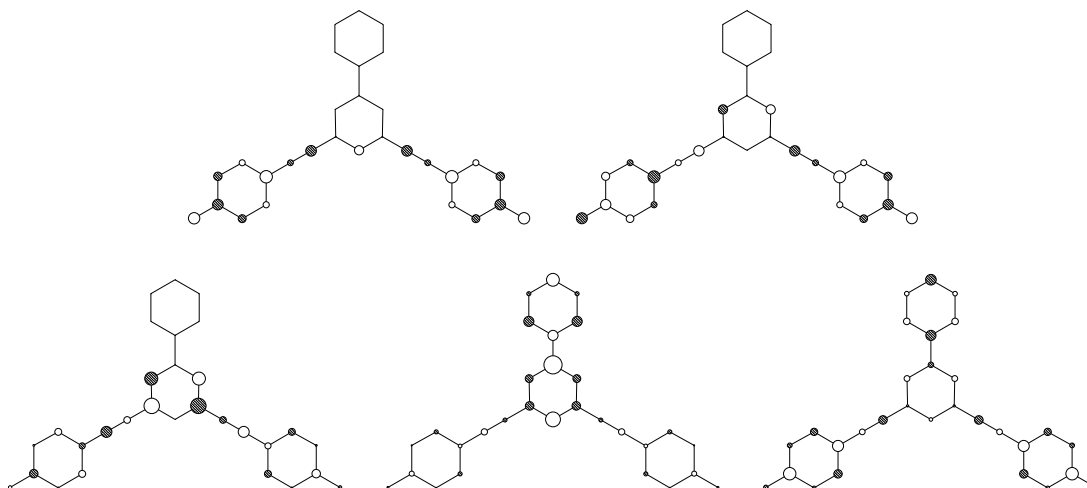


Abb. 5.3: Orbitalkoeffizienten der Molekülorbitale 70, 71 (HOMO), 72 (LUMO), 73 und 74 (von links nach rechts und oben nach unten) für ein zu **5** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

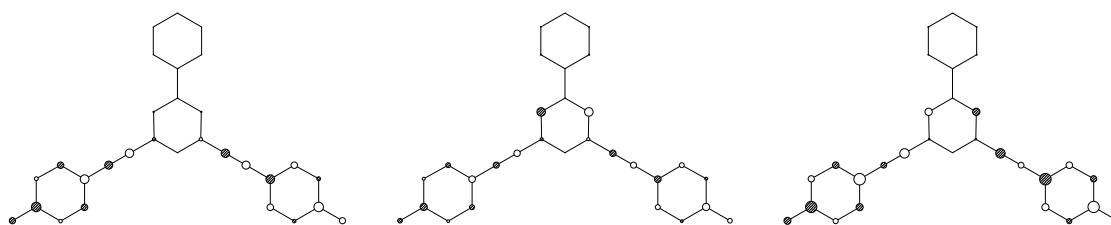


Abb. 5.4: Übergangsdichten der am senkrechten Übergang beteiligten Einzelanregungen 70-72 und 71-73 und 71-74 für ein zu **5** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

Die Abb. 5.3 zeigt die Orbitalkoeffizienten der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale für ein zweifach aminophenylethynyl-substituiertes Triazin. Der Grundzustandsdipol wird zu  $6 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  berechnet. Dieses Molekül zeigt lediglich zwei tief liegende elektronische

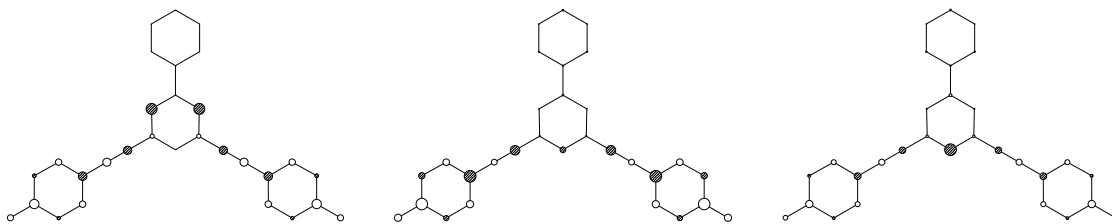


Abb. 5.5: Übergangsdichten der am parallelen Übergang beteiligten Einzelanregungen 71-72, 70-74 und 70-73 für eine zu **5** analoge Substanz.

Übergänge, an denen mehrere Einzelanregungen beteiligt sind. Eine Bande liegt bei  $30900\text{ cm}^{-1}$  und ist senkrecht polarisiert. Der zugehörige Übergangsdipol beträgt  $33 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , die Dipoländerung  $12 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Der um  $1617\text{ cm}^{-1}$  höher liegende parallele Übergang zeigt einen Übergangsdipol von  $22 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , die Dipoländerung beträgt  $9 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Der über beide Banden ermittelte Übergangsdipol beträgt somit  $40 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Der Übergangsdipol zwischen den Anregungszuständen beträgt  $19 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$  und liegt senkrecht zur  $z$ -Achse. Für dieses Molekül sind damit große nichtdipolare Beiträge zu den Querkomponenten zu erwarten. Die Abb. 5.4 und 5.5 zeigen die Übergangsdichte der am senkrechten und am parallelen Übergang beteiligten Einzelanregungen. Neben diesen tief liegenden Anregungen ergibt sich aus der Rechnung ein bei ca.  $40000\text{ cm}^{-1}$  liegender parallel polarisierter Übergang mit einem Übergangsdipol von  $19 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$  und einer Dipoländerung von  $-4 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , der aufgrund der großen Übergangsenergie und der kleinen Dipoländerung wenig zur Polarisierbarkeit zweiter Ordnung beiträgt.

Bei der Berechnung des dreifach substituierten Triazins ergeben sich zwei tief liegende entartete Übergänge. Durch Vorgabe einer leicht verzerrten Geometrie wird das Molekül  $C_{2v}$ -symmetrisch, so daß die Übergänge rein parallel und rein senkrecht polarisiert sind. Die Abb. 5.6 zeigt die an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale. Durch die leichte Verzerrung des Moleküls in  $z$ -Richtung ergibt sich ein kleiner Grundzustandsdipol von  $0.5 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Der Übergangsdipol des parallelen und des senkrechten Übergangs beträgt  $37 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , der über beide Banden ermittelte Übergangsdipol beträgt damit  $52 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Für den parallelen Übergang erhält man eine Dipoländerung von  $16 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ , der Übergangsdipol der senkrechten Bande ist durch die vorgegebene Verzerrung etwas kleiner und beträgt  $14 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Der Übergangsdipol zwischen den angeregten Zuständen ist senkrecht polarisiert und beträgt  $12 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Für ein ideal  $D_{3h}$ -symmetrisches Molekül sollten die Dipoländerungen des parallelen und des senkrechten Übergangs gleich dem Übergangsdipol zwischen den angeregten Zuständen sein. Dies ist durch die vorgegebene Verzerrung allerdings nur näherungsweise erfüllt.



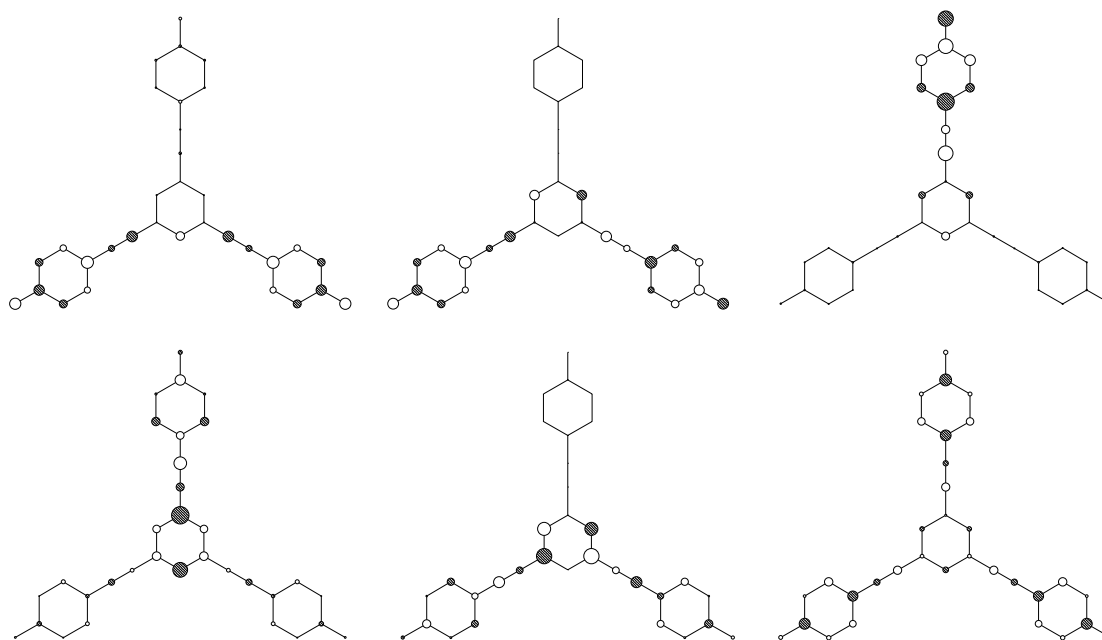


Abb. 5.6: Orbitalkoeffizienten der Molekülorbitale 76, 77, 78 (HOMO), 79 (LUMO), 80 und 81 (von links nach rechts und oben nach unten) für ein zu **6** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

Die Abbn. 5.7 und 5.8 zeigen die Übergangsdichte der am parallelen und am senkrechten Übergang beteiligten Einzelanregungen.

Die gemessenen Spektren der Moleküle **4**, **5** und **6** stimmen mit den Ergebnissen der Berechnungen qualitativ gut überein. Das einfach substituierte Molekül wird von einem parallelen Übergang dominiert und kann in guter Näherung durch ein Zweiniveau-System beschrieben werden. Die elektrooptischen Absorptionsmessungen bestätigen dieses Ergebnis. Dieses Verhalten wurde für alle einfach-donor-substituierten Moleküle festgestellt. Molekül **13** bildet eine Ausnahme. Hier stimmen die Ergebnisse der nichtlinear-optischen Messungen nicht mit dem aus dem Zweiniveau-Modell berechneten Wert überein. Die Diskrepanz kann mit den hier vorliegenden Messungen nicht erklärt werden, es wird jedoch vermutet, daß die Annahme reeller Suszeptibilitäten hier nicht mehr gerechtfertigt ist. Zur Aufklärung der Diskrepanzen könnten frequenzabhängig durchgeführte EFISH-Messungen beitragen, bei denen der Störfaktor Fluoreszenz keine Rolle spielt.

Das zweifach donor-substituierte Molekül kann in guter Näherung durch ein störungstheoretisches Dreiniveau-Modell beschrieben werden. Die optischen und elektrooptischen Absorptionsspektren werden von einem senkrechten und einem etwas höher liegenden parallelen Übergang dominiert, die sich aber so stark überlagern, daß eine Auswertung der elektroop-

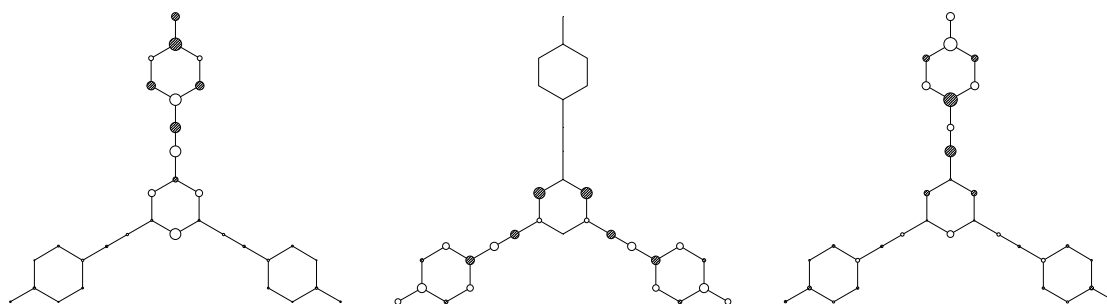


Abb. 5.7: Übergangsdichten der am parallelen Übergang beteiligten Einzelanregungen 78-79, 77-80 und 78-81 für ein zu **6** analoges Aminophenylethynyl-substituiertes Molekül.

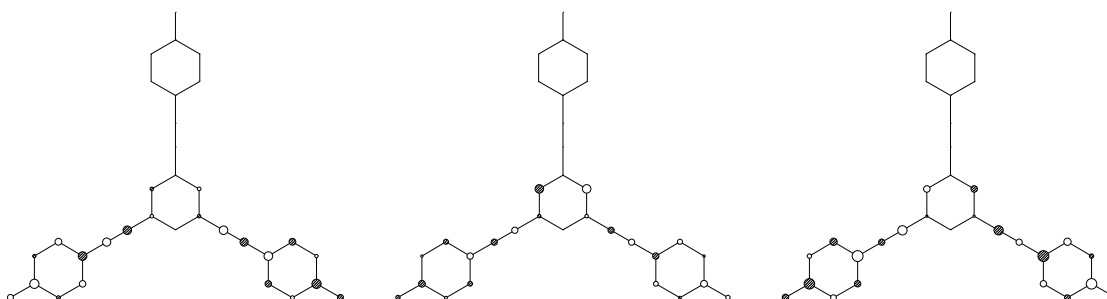


Abb. 5.8: Übergangsdichten der am senkrechte Übergang beteiligten Einzelanregungen 76-80, 77-79 und 77-81 für eine zu **6** analoge Substanz.

tischen Absorptionsmessungen nicht möglich ist. Alle untersuchten zweifach substituierten Moleküle zeigen dabei ein sehr ähnliches Verhalten, so daß erwartet werden kann, daß die Dominanz zweier senkrecht zueinander polarisierter elektronischer Übergänge für alle Moleküle gegeben ist.

Für die dreifach donor-substituierten Moleküle sind diese beiden Übergänge entartet. Die Spektren der nichtdipolaren Moleküle bestätigen dieses Verhalten. Lediglich für Substanz **7** ist eine Aufhebung der Entartung experimentell festzustellen.

Eine quantitative Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen Daten kann allerdings nicht erwartet werden, da Lösungsmiteleinflüsse bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Zudem wurden die Berechnungen zum Teil mit idealisierten Geometrien durchgeführt. Das experimentell beobachtete Verhältnis der über alle Banden berechneten Übergangsdipole von etwa  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$  wird durch die Rechnungen bestätigt.

Eine verbesserte Transparenz der nichtdipolaren Chromophore gegenüber den eindimensionalen Chromophoren konnte nur bei den Diethylaminophenyl-verlängerten Triazinen und Tricyanobenzolen beobachtet werden. Für alle anderen Moleküle sind die eindimensionalen

Strukturen transparenter. Ursache dafür sind die relativ kleinen Dipolmomente der eindimensionalen Chromophore, die eine geringe Solvatochromie verursachen. Zum anderen trägt auch die effektive Konjugation der nichtdipolaren Chromophore zu einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand bei [66].

Die phenylethynyl-verlängerten eindimensionalen Chromophore **4** und **13** zeigen sehr große Dipoländerungen  $\Delta\mu$  in den CT-Banden. Für die Moleküle **4** und **13** sind die gemessenen Dipoländerungen um den Faktor 1.7 und 1.8 größer als die des Referenzmoleküls *p*-Nitroanilin. Zusammen mit den großen Übergangsdipolen ergeben sich sehr große Zweiniveau-Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung, die durch direkte Messungen bestätigt werden. Der Zweiniveau-Wert der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von **4** ist um Faktor 7, der von **13** um Faktor 24 größer als der Wert von *p*NA. Für die statischen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung erhält man einen Faktor 5 für Substanz **4** und einen Faktor 9 für Substanz **13**. Die auf das Molekulargewicht bezogenen Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung sind immer noch um einen Faktor 1.7 und 2.7 größer als die von *p*NA.

Die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\beta_{zzz}$  des nichtdipolaren Triazins **6** ist um den Faktor 2.1 größer als die der entsprechenden eindimensionalen Substanz **4**. Für die analogen Tricyanobenzolderivate **15** und **13** ergibt sich ein Verhältnis von 1.6 zu 1. Substanz **15** zeigt eine um den Faktor 6 größere Gütezahl als *p*NA. Dies ist einer der größten je ermittelten Werte für nichtdipolare NLO-Chromophore mit dreizähliger Symmetrie. Die Querkomponenten des in 2- und 4-Position donor-substituierten Triazins **5** und des entsprechenden Tricyanobenzols **14** sind etwa gleich groß wie die Diagonalkomponente der eindimensionalen Chromophore **4** und **13**. Eine Abweichung von der Kleinman-Symmetrie konnte trotz der großen Querkomponenten im Rahmen des Meßfehlers nicht festgestellt werden; dies kann aber durch die unterschiedliche Dispersion der Zwei- und Dreiniveau-Beiträge erklärt werden.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Substanzen wird eine ausgeprägte Korrelation zwischen den Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung  $\beta$  von dipolaren einfach und zweifach donor-substituierten Chromophoren und nichtdipolaren dreifach donor-substituierten Chromophoren experimentell belegt. Hieraus können wertvolle Designkriterien zur Optimierung nicht-linear-optischer Chromophore mit zweidimensionaler Struktur des Polarisierbarkeitstensors zweiter Ordnung abgeleitet werden.

# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. D. Maker und R.W. Terhune, Phys. Rev. A **137** (1965) 801.
- [2] J. J. Wolff und R. Wortmann, Organic materials for second-order non-linear optics, In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 32, 121–217. Academic Press, New York, 1999.
- [3] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus und N. Detzer, Chem. Phys. **173** (1993) 99–108.
- [4] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania und P. Krämer, Adv. Mater. **9**, 2 (1997) 138.
- [5] J. J. Wolff und R. Wortmann, J. prakt. Chem. **340** (1998) 99–111.
- [6] H. S. Nalwa, T. Watanabe und S. Miyata, Adv. Mat. **7** (1995) 754.
- [7] C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krämer und R. J. Twieg, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 12950.
- [8] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz und C. Bräuchle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** (1999) 577–587.
- [9] I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne und J.-M. Lehn, Chem. Phys. Lett. **172** (1990) 440.
- [10] M. Joffre, D. Yaron, R. J. Silbey und J. Zyss, J. Chem. Phys. **97**, 8 (1992) 5607.
- [11] J. L. Bredas, F. Meyers, B. M. Pierce und J. Zyss, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 4928.
- [12] J. Zyss, T. C. Van, C. Dhenaut und I. Ledoux, Chem. Phys. **177** (1993) 281.
- [13] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. J. Wolff, D. Reinhoudt und A. Persoons, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 9320.
- [14] C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet und J. Zyss, Chem. Phys. **245** (1999) 243–261.

- [15] S. Stadler, C. Bräuchle, S. Brandl und R. Gompper, *Chem. Mat.* **8** (1996) 676.
- [16] C. W. Glania, Dissertation, Universität Mainz, 1996.
- [17] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. Jens Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle und G. Görnitz, *Chem. Eur. J.* **2**, 11 (1997) 1765.
- [18] Y. Luo, A. Cesar und H. Agren, *Chem. Phys. Lett.* **252** (1996) 389.
- [19] P. Kaatz und D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 3918.
- [20] S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill und C. Bräuchle, *Opt. Lett.* **21** (1996) 251.
- [21] S. Stadler, F. Feiner, C. Bräuchle, S. Brandl und R. Gompper, *Chem. Phys. Lett.* **245** (1995) 292.
- [22] C. Lambert, G. Nöll, E. Schmäzlin, K. Meerholz und C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **4**, 11 (1998) 2129.
- [23] V. R. Thalladi, S. Brasselet, H. C. Weiss, D. Bläser, A. K. Katz, H. L. Karel, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia und G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2563.
- [24] A. Sastre, T. Torres, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux und J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 2746.
- [25] G. de la Torre, T. Torres und F. Agullo-Lopez, *Adv. Mat.* **9** (1997) 265.
- [26] B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux und J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 12808.
- [27] G. Olbrechts, K. Woystyn, A. Persoons, S. H. Kang und K. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 173.
- [28] J. K. Whitesell, R. E. Davis, L. L. Saunders, R. J. Wilson und J. P. Feagans, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3267.
- [29] P. N. Butcher und D. Cotter, *Theorie of Electric Polarization*, Cambridge University Press, 1990.
- [30] R. Wortmann, Habilitationsschrift, Universität Mainz, 1993.
- [31] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126** (1992) 7590.
- [32] A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland und D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **97**, 10 (1992) 7590–7599.

- [33] J. J. P. Stewart, *MOPAC Version 6.00, 1990*, QCPE Program 455, 1983.
- [34] M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct.* **100** (1983) 41.
- [35] D. I. Blochinzew, *Grundlagen der Quantenmechanik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1977.
- [36] P. A. Franken und J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **35** (1963) 23.
- [37] J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **37** (1965) 1.
- [38] J. Zyss und I. Ledoux, *Chem. Rev.* **94** (1994) 77–105.
- [39] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker und T. Rehm, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1369.
- [40] W. Liptay, J. Becker, D. Wehning und W. Lang, *Z. Naturforsch.* **37a** (1982) 1396.
- [41] W. Liptay und G. Walz, *Z. Naturforsch.* **26a** (1971) 2007.
- [42] C. J. F. Böttcher, *Theorie of Electric Polarization*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [43] W. F. Brown, Dielectrics, In S. Flügge, (ed.), *Encyclopedia of Physics*, Vol. XVII. Springer, Berlin, 1956.
- [44] W. Baumann, Determination of dipole moments in ground and excited states, In B. W. Rossiter und J. F. Hamilton, (eds.), *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 3b, 45–131. Wiley, New York, 1989.
- [45] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs. Ann. Chem.* **661**, 1 (1963).
- [46] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1990.
- [47] R. Wortmann und D. Bishop, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 1001.
- [48] K. V. Mikkelsen, Y. Luo, H. Ågren und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 8240.
- [49] S. Lebus, Dissertation, Universität Mainz, 1995.
- [50] K. K. Karelson und M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6949.
- [51] A. Willets und J. Rice, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 426.
- [52] D. M. Bishop, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13** (1994) 21.
- [53] S. Di Bella, T. J. Marks und M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 4440.

- [54] J. Tomasi und M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027.
- [55] J. Lipiński und Wojciech Bartkowiak, *Chem. Phys.* **245** (1999) 263–276.
- [56] C. Gerthesen und H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [57] W. Liptay und J. Czekalla, *Z. Naturforsch.* **15a** (1960) 1072.
- [58] W. Liptay und J. Czekalla, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65** (1961) 721.
- [59] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **20a** (1965) 272.
- [60] W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenburg und O. Elflein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71** (1967) 548.
- [61] W. Liptay, Dipole moments and polarizabilities of molecules in excited electronic states, In *Excited States*, Vol. 1, 129–229. Academic Press, New York, 1974.
- [62] R. Wortmann, Dissertation, Universität Mainz, 1986.
- [63] T. Eisenträger, Dissertation, Universität Mainz, 1997.
- [64] D. L. Andrews und T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5026.
- [65] F. Siegler, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [66] R. Wortmann, R. Matschiner, J. J. Wolff und F. Siegler, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [67] J. R. Riddik, E. E. Toops, A. Weissberger und E. S. Proskamer, *Organic Solvents*, Vol. 2 aus *Technique of Organic Chemistry*, Interscience, New York, 2. Aufl., 1955.
- [68] C. W. Glania, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1993.
- [69] J. Becker, Dissertation, Universität Mainz, 1980.
- [70] T. Geelhaar, Dissertation, Universität Mainz, 1983.
- [71] W. Baumann, *Ber. Bundenges. Phys. Chem.* **80** (1976) 231.
- [72] R. Böhm, Dissertation, Universität Mainz, 1981.
- [73] K. D. Loosen, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1975.
- [74] P. Krämer, Dissertation, Universität Mainz, 1994.

- [75] S. Kurtz, J. Jerphagnon und M. M. Choy, Nonlinear dielectric susceptibilities, In K. H. Hellwege und A. M. Hellwege, (eds.), *New Series, Group III, Crystals and Solid State Physics*, Vol. 11 aus *Landolt-Börnstein Numerical Data and Fundamental Relationship in Science and Technology*. Springer, Berlin, 1979.
- [76] C. J. F. Böttcher, *Theorie of Electric Polarization*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [77] K. Clays und A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 3285.
- [78] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst und B. Bölger, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 999.
- [79] C. Dhenaut, I. Ledoux, D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault und H. Le Bozec, *Nature* **374** (1995) 339.
- [80] M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree und L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **245** (1995) 297–303.
- [81] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **98**, 9 (1993) 6583.
- [82] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard und A. Persoons, *Nature* **363** (1993) 58.
- [83] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard und A. Persoons, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2143** (1994) 14.
- [84] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laislaw und M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 1445.
- [85] G. Olbrechts, R. Stobbe, K. Clays und A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 2233.
- [86] K. Lukaszuk, Dissertation, Universität Mainz, 1999.
- [87] E. Schmäzlin, U. Bitterer, H. Langhals, C. Bräuchle und K. Meerholz, *Chem. Phys.* **245** (1999) 73–78.
- [88] R. Wortmann, Persönliche Mitteilung.
- [89] J. Zyss, *J. Nonlinear. Opt.* **1** (1991) 3.
- [90] C. Lambert, E. Schmäzlin, K. Meeerholz und C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **4**, 3 (1998) 512.
- [91] L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegmann, G. Rikken und C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 10643.



- [92] J. E. Ridley und M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **42** (1976) 223.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Ralf Matschiner  
Geburtsdatum: 03.02.1966  
Geburtsort: Aalen-Unterkochen  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

August 1972 bis Juli 1976      Grundschule in Aalen-Unterkochen  
August 1976 bis Juli 1982      Realschule in Aalen-Unterkochen  
August 1982 bis Juni 1985      Technisches Gymnasium in Aalen

## Studium

Oktober 1985                      Aufnahme des Studiums der Physik an der Universität Ulm  
März 1988                              Abschluß der Diplom-Vorprüfung  
September 1992                      Abschluß der Diplom-Hauptprüfung  
November 1992                      Beginn der Diplomarbeit zum Thema: Röntgenstruktur-  
untersuchungen an zyklischen Oligoamiden  
November 1993                      Studienabschluß  
August 1994                              Beginn der Dissertation unter Betreuung von Prof. Dr.  
R. Wortmann an der Johannes Gutenberg Universität Mainz  
Seit Januar 1999                      Fortsetzung der Dissertation an der Universität Kaiserslautern