

- [18] I. S. Kerr, J. A. Gard, R. M. Barrer, I. M. Galabova, *Am. Mineral.* 55 (1970) 441.
 [19] O. Terasaki, G. R. Millward, L.-X. Cheng, J. M. Thomas, unveröffentlicht.
 [20] O. Terasaki, J. M. Thomas, S. Ramdas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 216.
 [21] G. Del Re, E. Gavuzzo, E. Giglio, F. Leij, F. Mozza, V. Zappia, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3289.
 [22] A. V. Kiselev, P. Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 77 (1981) 17.
 [23] GAUSSIAN 80 (QCPE 406/446): J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, J. A. Pople, Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1980.
 [24] W. J. Mortier, P. Geerlings, C. Van Alsenoy, H. P. Figeys, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 855.
 [25] P. W. Betteridge, A. K. Cheetham, E. K. Davies, unveröffentlicht.

Organische polymere und nichtpolymere Materialien mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften

Von David J. Williams*

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften organischer Verbindungen, die von ihren elektronischen Verhältnissen und ihrer Struktur im Festkörper abhängen, finden in vielen Bereichen der Optoelektronik einschließlich optischer Kommunikationstechnik, Positionierung und Steuerung von Lasern sowie integrierter Optik Anwendung. Polymere und nichtpolymere aromatische Verbindungen zeigen wegen ihres stark delokalisierten π -Elektronensystems große nichtlineare optische Effekte. Chemiker sind heute imstande, Materialien mit spezifischen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung maßzuschneidern. Einige organische Substanzen mit π -Elektronensystemen weisen die größten nichtlinearen Koeffizienten auf; sie sind oft wesentlich größer als die der gebräuchlicheren anorganischen Dielektrica und Halbleiter. Die Möglichkeit, von organischen Verbindungen dünne Filme herzustellen, verspricht ähnliche Funktions- und Kostenvorteile wie bei integrierten Schaltkreisen. Die elektronischen Grundlagen nichtlinearer optischer Effekte in organischen Verbindungen mit π -Elektronensystemen werden mit dem Schwerpunkt auf Effekten zweiter Ordnung besprochen, und es werden Methoden beschrieben, mit denen derartige Effekte gemessen werden. Ferner sind die Beziehungen zwischen den Ausbreitungseigenschaften des Lichts und den beobachteten nichtlinearen optischen Effekten einerseits sowie der Struktur des Festkörpers andererseits Gegenstand dieses Fortschrittsberichts. Schließlich werden Synthese und Charakterisierung organischer Kristalle und Polymerfilme mit großen nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung beschrieben.

1. Einleitung

Das Interesse an nichtlinearer Optik hat in den letzten Jahren zugenommen, da die rapide Entwicklung der Kommunikationstechnologie die Nachfrage nach optischen Schaltern und Bauelementen zur Signalverarbeitung mit hoher Bandbreite erhöht hat. Zugleich förderte und erforderte die zunehmende Verwendung hochentwickelter Laserinstrumente Verfahren, Laserpulse für bestimmte Aufgaben zu formen und in komplizierten Experimenten einfach zu detektieren.

Nichtlineare Optik befasst sich mit Wechselwirkungen elektromagnetischer Felder in verschiedenen Medien, durch die neue Felder mit veränderter Phase, Frequenz, Amplitude oder anderen Ausbreitungscharakteristika entstehen. Das Interesse richtet sich heute verstärkt auf die Medien, in denen diese Effekte auftreten; Merkmale wie Stabilität, Einfachheit der Herstellung, Verarbeitbarkeit mit Verfahren der Mikroelektronik-Industrie, Adhäsions-tendenz etc. entscheiden neben den nichtlinearen opti-

schen Eigenschaften letztlich über den technologischen Nutzen des Effekts.

Der Ursprung nichtlinearer optischer Effekte wird hier rein phänomenologisch behandelt, lediglich einige besondere Effekte, ihr experimenteller Nachweis und ihre Charakteristika werden etwas ausführlicher dargestellt. Große Anstrengungen sind in den letzten Jahren unternommen worden, um polymere und nichtpolymere organische Materialien mit großen nichtlinearen Effekten zweiter Ordnung zu synthetisieren^[1]; eine Auswahl wird hier präsentiert.

1.1. Nichtlinearität der molekularen dielektrischen Antwortfunktion

Um die nichtlinearen optischen Effekte zu verstehen, wird die Polarisation P , die in einem Molekül durch ein lokales elektrisches Feld induziert wird, in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke E entwickelt [Gl. (1)].

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

Die Polarisation sei zunächst eine skalare Größe. Der erste Term ist die bekannte lineare Polarisation und beschreibt

* Dr. D. J. Williams
Research Laboratories, Eastman Kodak Company
Rochester, NY 14650 (USA)

die Brechung, wenn die Feldstärke E einer elektromagnetischen Welle im optischen Frequenzbereich zugeordnet ist. Die Koeffizienten sind komplexe Zahlen; der Realteil von α ist der Brechungsindex und der Imaginärteil der Absorptionskoeffizient des Moleküls für ein Photon. Tritt ein elektromagnetisches Feld mit einem Molekül oder einem aus vielen Molekülen bestehenden Medium in Wechselwirkung, so polarisiert das Feld die Moleküle. Diese senden ihrerseits als schwingende Dipole elektromagnetische Strahlung aus, die außerhalb des Mediums nachgewiesen werden kann. In einem nichtlinearen Medium ist die Polarisierung eine nichtlineare Funktion des einwirkenden elektrischen Feldes. Dies demonstriert Abbildung 1 für ein Medium, in dem der Koeffizient β des ersten nichtlinearen Gliedes einen wichtigen Beitrag zu den induzierten Frequenzkomponenten liefert. Das Medium zeigt eine asymmetrische nichtlineare Antwortfunktion bezüglich der einwirkenden Feldstärke $E(\omega)$. Es könnte sich hier um einen Kristall handeln, in dem Moleküle mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung gleichmäßig über den gesamten Kristall ausgerichtet sind. Moleküle wie in Abbildung 1 sollten am leichtesten entlang der durch die Substituenten D (Donor) und A (Acceptor) definierten Richtung polarisiert werden können.

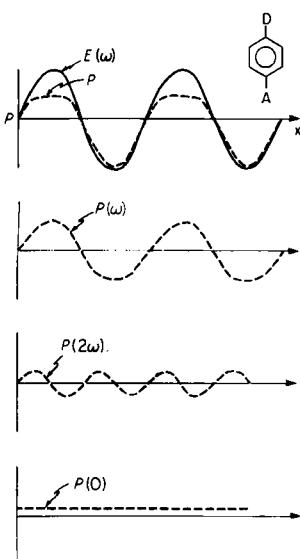


Abb. 1. Oben: Polarisierung P bei einfallender elektromagnetischer Welle der Feldstärke $E(\omega)$ mit der Frequenz ω in einem nicht-punktsymmetrischen Medium. Unten: Komponenten der Fourier-Zerlegung von P für die Frequenzen ω , 2ω und 0 . Siehe auch Text.

Man kann nun eine wichtige, allgemeine Aussage über β treffen: Ist das Molekül (oder das Medium) punktsymmetrisch, dann ist $\beta \equiv 0$. Dies ist leicht einzusehen: Wirkt die Feldstärke $+E$ oder $-E$ auf das Molekül (Medium) ein, so ist nach Gleichung (1) in beiden Fällen die durch den ersten nichtlinearen Term induzierte Polarisierung $+\beta E^2$. Im Falle eines Mediums mit Punktsymmetrie sollte jedoch die Polarisierung $-\beta E^2$ betragen. Der Widerspruch wird nur gelöst, wenn $\beta \equiv 0$. Wendet man dieselbe Argumentation auf den Term nächsthöherer Ordnung an, so bewirken $+E$ und $-E$ eine Polarisierung $+\gamma E^3$ bzw. $-\gamma E^3$, so daß γ der erste nichtlineare Term ist, der in punktsymmetrischen Medien $\neq 0$ ist.

Nach dem Fourier-Theorem kann eine nicht-sinusförmige, periodische Antwortfunktion wie P in Abbildung 1 als Summe mehrerer mit passenden Koeffizienten versehener sinusförmiger Funktionen von Vielfachen der Grundfrequenz $\omega^{[2]}$ dargestellt werden. Ist diese Antwortfunktion asymmetrisch, dann beschreibt eine Summe der geraden Oberschwingungen (jene Fourier-Komponenten, die aus sinusförmigen Funktionen von $0, 2\omega, 4\omega$ etc. bestehen) die Funktion P . Ist die nichtlineare Antwortfunktion symmetrisch, so treten nur die ungeraden Terme $\omega, 3\omega, 5\omega$ etc. auf. Abbildung 2 zeigt die nichtlineare Antwortfunktion in dem punktsymmetrischen Medium Benzol, in welchem das polarisierbare π -System die symmetrische, nichtlineare Polarisierung bewirkt. Hier besteht die Fourier-Zerlegung aus Komponenten bei $\omega, 3\omega, 5\omega$ etc. mit immer kleineren Amplituden der Terme höherer Ordnung. Nimmt die einwirkende Feldstärke zu, so werden die Beiträge der nichtlinearen Terme größer.

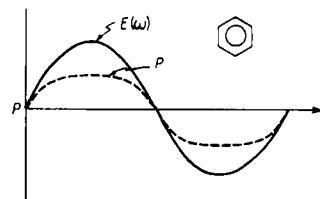


Abb. 2. Nichtlineare Polarisierung P bei Einwirkung eines elektromagnetischen Felds auf ein punktsymmetrisches Medium.

Nichtpunktsymmetrische Kristalle können der Oberwellenerzeugung (2ω) und der optischen Gleichrichtung dienen. Oberwellenerzeugung (2ω) oder Frequenzverdopplung (SHG, second harmonic generation) ist die Umwandlung von kohärentem Licht der Frequenz ω in solches der Frequenz 2ω ; optische Gleichrichtung bezeichnet das Phänomen, zwischen Elektroden auf der Oberfläche eines Kristalls eine Gleichspannung zu induzieren, indem man den Kristall mit einem intensiven Laserstrahl bestrahlt. Flüssigkeiten wie Benzol oder Dämpfe einer polarisierbaren Substanz zeigen einen lichtstärkeabhängigen Brechungsindex und eine Frequenzverdreifachung; manche Metalldämpfe ergeben gar eine Frequenzverfünffachung oder noch höhere Oberwellen bei Einstrahlung äußerst intensiven Laserlichts.

Ein anderer nichtlinearer optischer Effekt zweiter Ordnung ist der lineare elektrooptische Effekt (Pockels-Effekt). Er entsteht auch durch β , aber die Polarisierung hat nun einen Beitrag, der von $E(0)E(\omega)$ anstatt von $E(\omega)^2$ wie bei der Frequenzverdoppelung herrührt. Wird an ein Medium, durch das sich eine optische Welle ausbreitet, ein statisches Feld angelegt, so verändert die sich in Abhängigkeit von den beiden wechselwirkenden Feldern ändernde Polarisierung den Brechungsindex η des Mediums; dieser ist damit feldstärkeabhängig.

1.2. Mikroskopische Nichtlinearitäten

Viele wichtige Aspekte der nichtlinearen Optik können ohne strengere physikalische Betrachtung nicht diskutiert werden. In diesem Abschnitt werden deshalb die grundlegenden Beziehungen präsentiert.

Die durch ein elektrisches Feld in einem Molekül induzierte Polarisation ist

$$P_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2)$$

wobei sich die Indices i, j, k, l auf das molekulare Achsen- system beziehen und E_j, E_k etc. die Komponenten des einwirkenden Feldes bezeichnen^[3]. P_i ist eine vektorielle und nicht, wie in Gleichung (1) angenommen, eine skalare Größe; sie ist mit den Vektoren der elektrischen Feldstärke über die Komponenten der Tensorkoeffizienten verknüpft. Der Tensor 3. Stufe β_{ijk} hat ähnliche Eigenschaften wie ein Vektor^[4], während γ , ein Tensor 4. Stufe, die Eigenschaften eines Skalars hat. Dies ist besser zu verstehen, wenn man die Beziehungen zwischen den experimentell bestimmten Werten von β und γ und den Komponenten der Tensoren aufstellt [Gl. (3) und (4)].

$$\beta = \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \quad (3)$$

$$\gamma = 1/5(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (4)$$

Die Indices beschreiben die Projektion von Feldkomponenten der durch die beiden letzten Indices bestimmten Richtungen (β_{zxx}) auf die durch den ersten Index (β_{zxx}) bestimmte Molekülachse; daher ist die vektorielle Natur von β für feste Molekül- und Feldrichtungen verständlich. In Abbildung 3 verläuft die z-Achse durch die beiden Kohlenstoffatome, an die Donor und Acceptor gebunden sind. Die Komponenten in z-Richtung eines Feldes in beliebiger Richtung polarisieren das Molekül am stärksten. Ist das einwirkende Feld entlang der molekularen z-Achse ausgerichtet, so wird β_{zzz} den dominanten Beitrag zur nichtlinearen Polarisation liefern. γ hat die Eigenschaften eines Skalars, bei dem Projektionen des Feldes in alle molekularen Richtungen beitragen. Eine Analyse der Eigenschaften von Tensoren gerader und ungerader Stufe ist notwendig, um diese Punkte zu beweisen^[4].

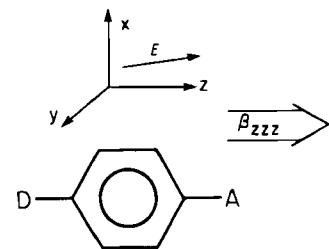


Abb. 3. Organische Verbindung mit einem Donor- und einem Acceptor-Substituenten, die zu der für ein großes β erforderlichen asymmetrischen Ladungsverteilung im π -System führen. Das Bezugskoordinatensystem ist mit der z-Achse parallel zur Dipol-Achse des Moleküls ausgerichtet. Da das Molekül am leichtesten durch Feldkomponenten parallel zur z-Achse polarisiert wird, ist β_{zzz} die größte Komponente des Tensors β_{ijk} .

1.3. Makroskopische Nichtlinearitäten

Nichtlineare optische Eigenschaften werden an makroskopischen Proben gemessen, die aus vielen einzelnen Molekülen bestehen. Obwohl man die Werte von molekularen Hyperpolarisierbarkeiten durch Messungen an makroskopischen Proben ableiten kann, muß man doch beim Be-

stimmen der Größe interner elektrischer Felder vorsichtig sein und die Ausbreitungseigenschaften der erzeugten Felder sorgfältig betrachten^[5].

Die durch ein äußeres elektrisches Feld in einem Medium induzierte Polarisation ist durch Gleichung (5) gegeben^[6].

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (5)$$

E ist die einwirkende Feldstärke, und $\chi^{(n)}$ hat eine ähnliche Bedeutung wie die molekularen Koeffizienten in Gleichung (2). Die Koeffizienten ungerader Ordnung $\chi^{(1)}, \chi^{(3)}$ etc. können über die Gleichungen (6) und (7) mit molekularen Eigenschaften verknüpft werden^[7].

$$\chi^{(1)} = N \alpha F(\omega) \quad (6)$$

$$\chi^{(3)} = N \gamma F(\omega_1) F(\omega_2) F(\omega_3) F(\omega_4) \quad (7)$$

Hierbei ist N die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und F ein lokaler Feldfaktor bei der Frequenz ω , der die elektrische Feldstärke am Ort des Moleküls bestimmt^[7]. Die Koeffizienten gerader Stufe $\chi^{(2)}$ erfordern eine genaue Kenntnis der Projektion des molekularen Hyperpolarisierbarkeitstensors auf die Einheitszelle des nicht-punktsymmetrischen Kristalls, der das Molekül enthält. Daher zeigen wir hier die entsprechende Beziehung nur für den einfachsten Fall, ein starres gitterorientiertes Gas^[8] (alle Moleküle sind einheitlich ausgerichtet und ortsfest).

$$\chi^{(2)} = N \beta F(\omega_1) F(\omega_2) F(\omega_3) \quad (8)$$

Normalerweise benutzt man in diesen Beziehungen die Feldfaktoren für nichtassoziiierende Flüssigkeiten, die von Onsager^[9, 10] bestimmt wurden [Gl. (9)].

$$F(\omega_i) = (\epsilon_\infty^i + 2) \epsilon_\omega / (\epsilon_\infty^i + 2 \epsilon_\omega) \quad (9)$$

Zyss und Oudar^[11, 12] analysierten vor kurzem die Beziehung zwischen β und $\chi^{(2)}$ für Moleküle in verschiedenen Raumgruppen und zeigten, daß polare Moleküle, die in den Punktgruppen 1, 2, m und mm2 kristallisieren, die größten nichtlinearen Koeffizienten aufweisen können, und daß innerhalb von Kristallen dieser Punktgruppen die Orientierung der Moleküle entscheidend ist.

Mit $\chi^{(2)}$ wird nun die induzierte nichtlineare Polarisation näher veranschaulicht. Der Koeffizient wird oft als

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) \quad (10)$$

geschrieben, wobei sich i, j und k auf die Hauptachsen des Mediums beziehen und die Tensor-Merkmale von $\chi^{(2)}$ anzeigen. ω_3 ist die Frequenz des sich ergebenden Feldes bei einwirkenden Frequenzen ω_2 und ω_1 . Das Minuszeichen ist wegen der Impulserhaltung

$$k_3 + k_2 + k_1 = 0 \quad (11)$$

vereinbart. $k_i = 2\pi/\lambda_i$ ($i = 1, 2, 3$) ist der Wellenvektor, der in die Ausbreitungsrichtung der Welle deutet. Daher

lautet Ausdruck (10) für die Frequenzverdopplung $\chi_{ijk}^{(2)}$ ($-2\omega; \omega, \omega$) und für den linearen elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt) $\chi^{(2)}(-\omega; 0, \omega)$. $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ bewirken eine Vielzahl nichtlinearer optischer Effekte, je nach Eingangs-frequenz, Abstand zwischen molekularen Schwingungsfre-quenzen oder elektronischen Resonanzen und den Ein-gangsfrequenzen oder Frequenzkombinationen, sowie den Phasenanpassungsbedingungen, die durch Gleichung (11) und eine ähnliche Beziehung für $\chi^{(3)}$ beschrieben werden. Unterschiedliche Bedingungen können zu vielen interes-santen nichtlinearen Effekten führen. In Tabelle 1 sind ei-nige Suszeptibilitätsfunktionen und Frequenzargumente für $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ aufgeführt.

Tabelle 1. Elektrische Suszeptibilitätsfunktionen $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ für ver-schie-dene Typen wechselwirkender Feldkomponenten (die Frequenzargumente werden im Text erläutert), üblicher Fachausdruck für den Effekt und be-kannte Anwendungen.

Suszeptibilität	Effekt	Anwendung
$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	optische Gleichrich-tung	hybrides bistabiles Element [13]
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	elektrooptischer Effekt (Pockels-Effekt)	Modulatoren [14], veränderliche Pha-senverschiebung
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Frequenzverdopplung	Erzeugung von Oberwellen [15]
$\chi^{(2)}(-\omega_0; \omega_a, \omega_b)$	Frequenzmischung	parametrischer Ver-stärker [16], IR-Umwandlung (IR up conversion)
$\chi^{(3)}(0; 0, 0, 0)$	dielektrische Sättigung	Polung
$\chi^{(3)}(0; 0, -\omega, \omega)$	optische Gleichrich-tung zweiter Ordnung	—
$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	quadratischer elektrooptischer Effekt	veränderliche Pha-senverschiebung, Flüssigkristallanzeigen
$\chi^{(3)}(-\omega_0; \omega_a, \omega_b, -\omega_b)$	elektrooptischer Effekt bei Wech-selstrom	optische Hochge-schwindigkeitsschalter [17]
	Wechselstrom-Kerr-Effekt	
	Brillouin-Streuung	
	Raman-Streuung	
	Zweiphotonenab-sorption	—
$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	elektrooptischer Effekt bei Wech-selstrom	optische Bistabilität [18], Phasenkonjugation [19] (Bildverarbeitung), Echtzeit-Holographie, optische Transistoren
	Wechselstrom-Kerr-Effekt	
	Selbstfokussierung entartete Vierwel-lenmischung (four-wave mixing)	
$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdrei-fachung	Umwandlung in den Bereich des fernen UV

Da die Komponenten der einwirkenden Feldstärke in oder außer Phase mit den freien elektronischen Schwin-gungen der Moleküle im Medium sein können, ist χ kom-plex. Die meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Effekte und alle, die bisher diskutiert wurden, beruhen auf dem reellen Anteil $\text{Re}(\chi)$. Die Zweiphotonen-Absorption be-ruht auf dem Imaginärteil $\text{Im}(\chi^{(3)})$. Die Vielzahl nichtli-nearer Effekte, die auf $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ beruhen^[13-19], kann hier nicht diskutiert werden. Im folgenden soll der Schwer-punkt auf Ursprung und Charakterisierung von β und $\chi^{(2)}$ in organischen Materialien liegen.

2. Experimentelle Methoden

2.1. Bestimmung von β

Ein Ziel der chemischen Forschung ist die Synthese von Substanzen mit brauchbaren, nichtlinearen optischen Eigenschaften und anwendungsspezifischen Materialeigen-schaften. Die Kenntnis von β ist wesentlich für ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigenschaften der Moleküle. Es wurde eine Methode zur Messung von β entwickelt, bei der das Molekül nicht in eine nicht-punktsymmetrische Kristallstruktur eingebaut werden muß. Bei dieser EFISH (electric-field-induced second-harmonic generation) genannten Methode legt man ein starkes statisches elektrisches Feld an die flüssige oder gelöste Substanz an, um die statistisch orientierten molekularen Dipole im Medium auszurichten^[4]. Die induzierte Nichtlinearität zweiter Ordnung kann dann ein Signal bei 2ω erzeugen, aus dessen Intensität β berechnet werden kann^[20-23].

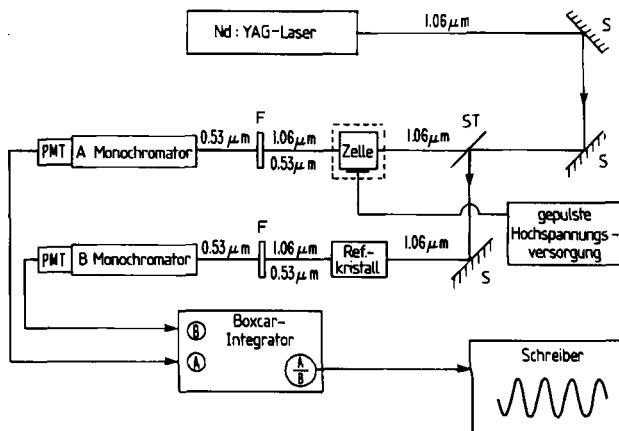


Abb. 4. Schematischer Aufbau eines EFISH-Experiments zur Messung von β [24,25]. S = Spiegel, ST = Strahleiter, F = Filter, PMT = Photomultiplier. Lin-sen und Synchronisationspulsgeber sind nicht gezeichnet.

Abbildung 4 zeigt die wesentlichen Elemente eines EFISH-Experiments^[5,22-24]. Der Ausgangsstrahl eines Nd:YAG-Lasers bei $1.06 \mu\text{m}$ wird aufgeteilt und auf eine Proben- und eine Referenzzelle gerichtet. Die Probenzelle (Abb. 5) wird auf einer mit einem Schrittmotor kontrollier-ten Verstelleinheit quer zum Strahl verschoben. Der Laser-puls wird mit einem Hochspannungspuls synchronisiert, um die Erzeugung von Oberwellen in der Zelle zu induzie-ren. Die $0.53 \mu\text{m}$ -Strahlung wird durch Filter und einen Monochromator vom $1.06 \mu\text{m}$ -Pumpstrahl getrennt und die Intensität der Oberwelle mit einem Photomultiplier gemes-sen. Das Signal-Rausch-Verhältnis kann man mit einem Boxcar-Integrator verbessern. Den Referenzstrahl richtet man auf einen Kristall wie Quarz, dessen quadratische Nichtlinearitäten bekannt sind, um die gewonnenen Daten bezüglich Schwankungen in der Intensität der Eingangs-strahlung zu korrigieren. Den Wert des nichtlinearen Koef-fizienten erhält man aus dem Verhältnis der Signale von Probe und einem Referenzmaterial mit bekanntem $\chi^{(2)}$ wie Quarz oder LiNbO_3 [Gl. (12)].

$$\frac{I_c(\text{Probe})}{I_c(\text{Referenz})} \left[\frac{\chi^{(2)}_{\text{Probe}}}{\chi^{(2)}_{\text{Referenz}}} \right]^2 \approx \frac{I(2\omega)_{\text{Probe}}}{I(2\omega)_{\text{Referenz}}} \quad (12)$$

l_c : Kohärenzlänge (siehe Abb. 6).

Den genauen Aufbau der Probenzelle zeigt Abbildung 5. Die Zelle besteht aus zwei rechteckigen, um den Winkel α gegeneinander geneigten Glasstücken (Abb. 5, oben). Elektroden werden ober- und unterhalb des Glases angebracht (Abb. 5, unten), und die zu untersuchende Flüssigkeit wird

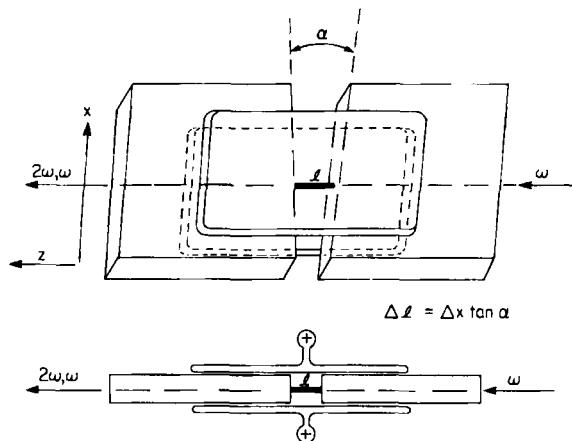


Abb. 5. Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) einer für EFISH-Messungen benutzten Zelle. Das Glas ist ca. 3 mm dick und ca. 1 cm lang. Der Spalt, der die Flüssigkeit begrenzt, ist 1-2 mm breit. Die Elektroden sind etwa fünfmal so breit wie der Spalt, damit an der Grenzfläche Glas/Flüssigkeit gleichförmige elektrische Felder vorliegen. Die Zelle wird in x-Richtung rechtwinklig zum Strahl verschoben, um die in Abbildung 6 beschriebenen Streifen zu erzeugen.

in den keilförmigen Spalt zwischen den Glasstücken gefüllt. Die Weglänge Δl kann durch Verschiebung der Zelle in x-Richtung variiert werden. Die Notwendigkeit einer Keilgeometrie und Verschiebarkeit der Zelle kann man am besten verstehen, wenn man Abbildung 6 betrachtet.

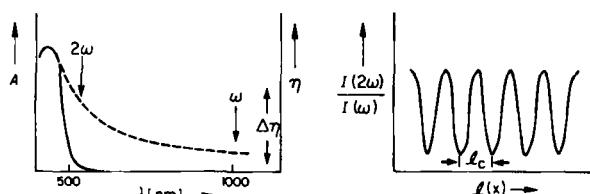


Abb. 6. Links: Schematischer Verlauf der Absorption (A , durchgezogene Linie) und des Brechungsindexes (η , gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ in einem aromatischen Ringsystem. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ für Licht der Grundfrequenz ω und der Oberwellenfrequenz 2ω ist durch die Dispersion des Brechungsindexes $\Delta\eta$ und die zurückgelegte Wegstrecke l bestimmt (c = Lichtgeschwindigkeit)

$$\Delta\phi = \frac{\omega l}{c} \Delta\eta$$

Für $\Delta\phi=0$ wird $I(2\omega)/I(\omega)$ ein Maximum, für $\Delta\phi=\pi/2$ wird der gleiche Ausdruck ein Minimum. - Rechts: Verhältnis von Oberwellen- zu Grundwellenintensität, wenn durch Verschiebung in x-Richtung die Weglänge zwischen den Unstetigkeitsstellen des Brechungsindexes (Grenzflächen der Zelle in Abb. 5) verändert wird. Die Umwandlungseffizienz hängt von den Phasen der elektrischen Felder und daher auch von der Weglänge ab.

Der linke Teil der Abbildung zeigt die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindexes η und der Absorption A

für ein aromatisches Molekül im Bereich der Grund- und Oberwelle. Die mit einer Lichtwelle verbundene elektrische Feldstärke ergibt sich nach Gleichung (13):

$$E(z) = E_0 e^{i(\omega t - \phi(z))} + c.c. \quad (13)$$

E_0 ist die Amplitude, ω die Frequenz und $\phi(z)$ ein Phasenwinkel. Der Unterschied des Brechungsindexes $\Delta\eta$ bei ω und 2ω führt zu einer Differenz im Phasenwinkel $\Delta\phi$, der auch eine Funktion der zurückgelegten Distanz $l(z)$ ist. Daher ändern die Feldstärken der Grund- und Oberwelle ihre relativen Phasen über eine charakteristische Distanz l_c . Da der Energiefluß von Grund- zu Oberwelle oder von Ober- zu Grundwelle ein phasenempfindlicher Vorgang ist, erwarten wir, wenn wir die Intensität der Oberwelle gegen den in der Zelle zurückgelegten Weg l auftragen, eine periodische Funktion mit einer definierten charakteristischen Kohärenzlänge l_c (Abb. 6, rechts). Die Intensitätsverteilung zwischen Grund- und Oberwelle hängt nur von den Phasenbeziehungen ab, die an der letzten Grenzfläche Flüssigkeit/Glas vorliegen. Oudar^[25] hat die Ausbreitung der verschiedenen Wellen in einem nichtlinearen Medium mit den Randbedingungen der Flüssigkeitszelle analysiert. Bei vernachlässigbarer optischer Absorption ist die funktionale Abhängigkeit $I(2\omega)/I(\omega)$ durch die Gleichungen (14a) und (14b) gegeben.

$$I(2\omega)/I(\omega) = D + K \sin^2 \psi \quad (14a)$$

$$\psi = - \frac{\omega}{2c} l \Delta\eta \quad (14b)$$

D und K sind Eichfaktoren^[24, 25].

Die „nicht-phasenangepaßte“ Keiltechnik kann in vielfältigen Abwandlungen als Meßmethode für alle nichtlinearen Medien (Flüssigkeiten, Filme, Kristalle) dienen, vorausgesetzt, man kann die Probe in die Form eines Keils bringen oder ihr sonstwie eine periodische Phasenanpassungsbedingung aufprägen. Die Referenzprobe in Abbildung 4 könnte ein keilförmig geschliffener Quarzkristall sein.

Um die aus dem EFISH-Experiment erhaltenen experimentellen Daten mit β in Beziehung zu bringen, muß man die Ausdrücke für mikroskopische und makroskopische Nichtlinearitäten betrachten. Da beim Experiment eine Oberwelle bei 2ω durch die Wechselwirkung von drei Wellen (zwei optische Feldstärkekomponenten (E^ω) und eine statische Feldstärkekomponente (E^0)) erzeugt wird, muß die induzierte nichtlineare Polarisation auf einem nichtlinearen Prozeß dritter Ordnung beruhen

$$P^{2\omega} = \Gamma_{ijkl} E^\omega E^\omega E^0 \quad (15)$$

wobei

$$\Gamma_{ijkl} = \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$$

Wir können einen effektiven Koeffizienten zweiter Ordnung definieren

$$d_{ijk} = \Gamma_{ijkl} E_l \quad (16)$$

so daß

$$P^{2\omega} = d_{ijk} E^\omega E^\omega \quad (17)$$

einem nichtlinearen optischen Effekt zweiter Ordnung gleicht. Für eine reine Flüssigkeit können wir eine mikroskopische Hyperpolarisierbarkeit

$$\Gamma = N F \gamma^0 \quad (18)$$

definieren, wobei N die Dichte des Mediums und F eine lokale Feldkorrektur $E F(\omega_i) = F(\text{inneres Feld})$ sind. Die Beziehung zwischen γ^0 und den Hyperpolarisierbarkeiten β_{ijk} und γ_{ijkl} der Moleküle erfordert eine statistische Analyse^[26], die zu dem Ergebnis

$$\gamma^0 = \gamma + \frac{\mu_z \beta_z}{5kT} \quad (19)$$

führt, wobei die z -Achse parallel zum Dipolmoment des Moleküls ausgerichtet ist. Für konjugierte organische Systeme ist $\mu_z \beta_z / 5kT \gg \gamma$, so daß man mit dieser Analyse β für eine große Anzahl organischer Moleküle ermittelt hat.

$$[I(2\omega)]^{1/2} \sim NF \frac{\mu_z \beta_z E^0}{5kT} \quad (20)$$

2.2. Kurtz-Pulververfahren

Das Kurtz-Pulververfahren^[27] ist eine Methode, um pulvörmige Materialien auf nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung hin zu untersuchen, ohne große Einkristalle züchten zu müssen. Ein Laserstrahl wird auf die Probe gerichtet, und das emittierte Licht wird fokussiert und gefiltert. Nach Verstärkung (Photomultiplier) wird seine Intensität gemessen. Die Methode ist recht ungenau, da eine Art Mittelung über alle Tensorkomponenten von $\chi^{(2)}$ erfolgt und die Ausbreitungseigenschaften der Strahlen kaum berücksichtigt werden. Trotzdem kann man allgemeine Trends beobachten und Substanzen, an denen Einkristalluntersuchungen durchgeführt werden sollen, auswählen.

Abbildung 7 veranschaulicht die Anwendung dieses Verfahrens auf Pulver mit und ohne Phasenanpassungsbedin-

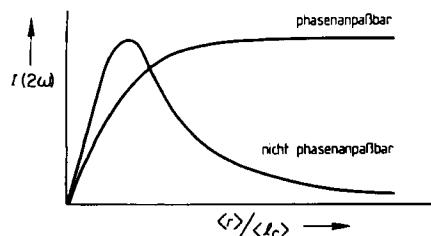


Abb. 7. Abhängigkeit der Intensität der ersten Oberwelle von der dimensionslosen Größe $\langle r \rangle / \langle l_c \rangle$, wobei $\langle r \rangle$ die mittlere Teilchengröße und $\langle l_c \rangle$ die mittlere Kohärenzlänge sind (entsprechend dem Kurtz-Pulververfahren) [27].

gung. Viele Kristalle sind doppelbrechend; daher ist es oft möglich, eine Kristallrichtung zu finden, in welcher durch eine Komponente des nichtlinearen Tensors $\chi_{ijk}^{(2)}$ eine Oberwelle entsteht, die sich mit demselben effektiven

Brechungsindex ausbreitet wie die Grundwelle. Dies wird deutlicher in Abbildung 8 oben, in der der Brechungsindex in einem optisch einachsigen Kristall in Form einer Ellipse dargestellt ist. Eine Lichtwelle, die sich im Kristall in der Richtung s ausbreitet, hat erlaubte Polarisationskomponenten parallel zur großen und kleinen Achse der senkrecht zu s liegenden Ellipse. Eine dieser Komponenten, η_0 (ordentlicher Brechungsindex), ist unabhängig von der Richtung s , während die andere Komponente, η_e , vom Winkel θ zwischen s und der y -Achse abhängt. Eine ähnliche Ellipse könnte man für 2ω zeichnen. Falls sich die beiden Ellipsen schneiden, gibt es möglicherweise eine Tensorkomponente, für die die Phasenanpassungsbedingung gilt. Die Abbildung zeigt unten, daß für einen ganz bestimmten Winkel Θ_p , diese Bedingung erfüllt ist.

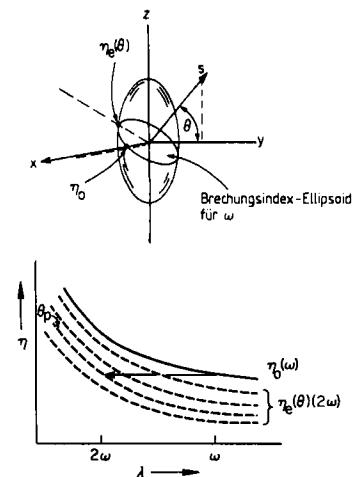


Abb. 8. Oben: Brechungsindex-Ellipsoid für ein optisch einachsiges Medium. s bezeichnet die Richtung des einfallenden Lichtstrahls. Die große und die kleine Halbachse der Ellipse, die durch den Schnitt der senkrecht auf s stehenden Ebene mit dem Brechungsindex-Ellipsoid gebildet werden, bestimmen die erlaubten Polarisationsrichtungen der sich ausbreitenden Polarisationswelle. Diese diesen Richtungen entsprechenden Brechungsindizes sind η_0 (ordentlich) und $\eta_e(\theta)$ (außerordentlich). Der Wert von $\eta_e(\theta)$ hängt vom Winkel zwischen s und der xy -Ebene ab. – Unten: Falls man im Medium eine Richtung finden kann mit $\eta_0(\omega) = \eta_e(\theta)(2\omega)$, so ist ein Typ von Phasenanpassung möglich, und hohe Umwandlungseffizienz kann erwartet werden; Θ_p ist der Phasenanpassungswinkel.

Aus einer Untersuchung von $I(2\omega)$ in Abhängigkeit von der Teilchengröße kann man schließen, ob ein kristallines Pulver der Phasenanpassungsbedingung genügt (Abb. 7). Da phasenangepaßte Frequenzverdopplung äußerst effizient ist, liefern die Kristalle, die zufällig im phasenangepaßten Winkel ausgerichtet sind, den größten Teil des Signals, wenn die normale Kohärenzlänge für nicht-phasenangepaßte Oberwellenerzeugung überschritten wird. Da die Ergebnisse von der Teilchengröße abhängen, muß man bei der Bewertung quantitativer Ergebnisse sehr vorsichtig sein.

3. Nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung

Wie schon erwähnt, muß beim Entwurf von Materialien mit großen, nichtlinearen optischen Koeffizienten die molekulare Hyperpolarisierbarkeit optimiert und dann in einem Medium (Polymer, Flüssigkeit, Kristall) ausgerichtet

werden, so daß das sich ausbreitende Feld vom Medium übertragen werden kann. Die elektronischen Beiträge zu β und verschiedene Versuche, ein Medium ohne Punktsymmetrie zu erhalten, werden in diesem Abschnitt diskutiert.

3.1. Molekulare Hyperpolarisierbarkeit

Moleküle mit konjugierten π -Elektronensystemen und unsymmetrischer Ladungsverteilung zeigen extrem große β -Werte; diese sind am größten, wenn die Substituenten des Moleküls mesomere Grenzstrukturen mit Ladungstrennung stabilisieren, was zu niederenergetischen Charge-

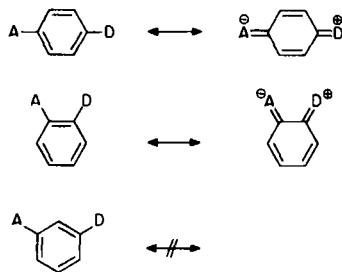


Abb. 9. Grundzustand und energetisch niedrigste polare Resonanzform bei *p*- und *o*-Substitution. Bei *m*-Substitution ist keine solche Resonanzform erlaubt.

Transfer-Übergängen führt (Abb. 9). Man kann sich vorstellen, daß sowohl die substituenteninduzierte Asymmetrie im π -Elektronensystem und im σ -Gerüst als auch die feldinduzierte „Beimischung“ des angeregten Zustandes (polarer Charakter) zum Grundzustand Beiträge zur Polarisierung liefern. Für Nitroaniline^[28,29] sind zwei Beiträge für β separiert worden [Gl. (21)].

$$\beta = \beta_{\text{add}} + \beta_{\text{CT}} \quad (21)$$

β_{add} ist ein additiver Term, der die durch die Substituenten induzierte Ladungsasymmetrie wiedergibt, und β_{CT} ist der Charge-Transfer-Term. In Tabelle 2 sind experimentell bestimmte Werte von β für mehrere Nitroaniline und die mo-

Tabelle 2. Experimentelle β -Werte mehrerer Nitroaniline sowie von Nitrobenzol und Anilin. Ebenso aufgeführt sind die additiven Beiträge β_{add} , die aus der Summe der Werte von Anilin und Nitrobenzol ermittelt wurden, sowie die mit dem Zweiniveaumodell bestimmten Charge-Transfer-Beiträge β_{CT} .

	$\beta_{\text{exp}} \cdot 10^{30}$ [esu]	β_{add}	β_{CT}
<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-]c1)cc1ccc([N+](=O)[O-]c1)cc1</chem>	34,5	3.4	19.6
<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-]c1)cc1</chem>	10,2	1.7	10.9
<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-]c1)cc1</chem>	6	3.3	4
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)C</chem>	2.2	—	—
<chem>Cc1ccc(cc1)N</chem>	1.1	—	—

nosubstituierten Stammverbindungen aufgeführt^[29]; ebenso sind die Werte von β_{add} und β_{CT} angegeben, die man durch eine einfache Vektoraddition aus den experimentell bestimmten Werten von β für Nitrobenzol und Anilin bzw. durch eine quantenmechanische Berechnung, die auf dem unten beschriebenen Ladungsresonanz-Zweiniveaumodell beruht, erhält. Man beachte zunächst die grobe Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten für die disubstituierten Systeme und den Ergebnissen der Berechnungen. Des weiteren ist die Bedeutung der Ladungsresonanzstruktur, die nach der Theorie den größten Beitrag zu β im *p*-Nitroanilin liefern sollte, offensichtlich.

Die Herkunft des additiven Terms wird durch das Modell des äquivalenten inneren Feldes (equivalent internal field model, EIF) für β in monosubstituierten organischen Molekülen deutlich^[30]. Nach diesem Modell entsteht die Ladungsasymmetrie durch den induktiven Effekt des Substituenten auf das π -System, der zu einem „mesomeren“ Dipolmoment $\Delta\mu$ im Arylring führt; $\Delta\mu$ ist proportional zu einer vom Substituenten herrührenden inneren Feldstärke E_0 [Gl. (22)].

$$\Delta\mu = \alpha E_0 + \gamma E_0^3 \approx \alpha E_0 \quad (22)$$

Bei Einwirkung eines äußeren Feldes ist das gesamte Feld $E_T = E + E_0$. Damit wird Gleichung (2) zu

$$P = \alpha E_T + \gamma E_T^3 \quad (23)$$

und durch Substitution

$$P = \alpha E_0 + \gamma E_0^3 + (\alpha + 3\gamma E_0^2)E + 3\gamma E_0 E^2 + \gamma E^3 \quad (24)$$

Chemische Substitution führt daher zu einer geringfügigen Änderung der linearen Polarisierbarkeit (Term 3) und dem Auftreten einer quadratischen Antwortfunktion (Term 4). β ist also durch den vierten Term gegeben:

$$\beta = 3\gamma E_0 \quad (25)$$

oder wenn man mit Gleichung (22) substituiert

$$\beta = \frac{6\gamma\Delta\mu}{\alpha} \quad (26)$$

Abbildung 10 zeigt für einige monosubstituierte Benzol-Derivate die experimentell bestimmten Werte von β in Ab-

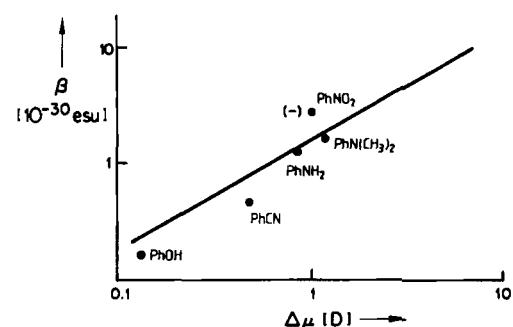


Abb. 10. β einiger monosubstituierter Benzol-Derivate in Abhängigkeit vom „mesomeren“ Dipolmoment [25]; doppeltlogarithmische Auftragung.

hängigkeit vom „mesomeren“ Dipolmoment $\Delta\mu$ ^[25]. Obwohl es Meinungsverschiedenheiten über die Richtigkeit des hier zur Bestimmung von $\Delta\mu$ benutzten Verfahrens gibt^[4], ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gut und wird durch verfeinerte Abschätzungen bestätigt^[31]. Angesichts des Erfolgs des EIF-Modells bei monosubstituierten Benzol-Derivaten scheint das Verfahren zuverlässig genug, um die additiven Beiträge zu β in Tabelle 2 durch Vektoraddition zu berechnen. Die Einflüsse der Substituenten werden dabei als voneinander unabhängig betrachtet.

β_{CT} ist bisher nach mehreren Verfahren berechnet worden, angefangen von der Pariser-Parr-Pople-Methode^[25,32] bis zu CNDO(S)-Untersuchungen mit Konfigurationswechselwirkung^[33] und anderen SCF-LCAO-Rechnungen^[34]. Für den sich mit physikalisch-organischer Chemie beschäftigenden Chemiker ist die auf einem Zweiniveaumodell basierende Störungsmethode^[29] besonders nützlich; dabei kann man den β_{CT} -Term durch Beiträge des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands, der Charge-Transfer-Charakter hat (Abb. 9), beschreiben. Die Beziehung zwischen β_{CT} und der Energie des optischen Übergangs W , seiner Oszillatorkröße f und dem Unterschied zwischen Dipolmoment in Grund- und angeregtem Zustand $\Delta\mu_{g,e}$ ist durch Gleichung (27) gegeben.

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} F(\omega)f\Delta\mu_{g,e} \quad (27)$$

$$F(\omega) = \frac{W}{[W - (2\hbar\omega)^2][W^2 - (\hbar\omega)^2]}$$

$F(\omega)$ berücksichtigt die Dispersion und vergrößert β_{CT} , wenn die Energien der Grundwelle (ω) und der Oberwelle (2ω) den Wert der Charge-Transfer-Energie erreichen. Für eine Reihe disubstituierter Benzol- und Stilben-Derivate^[25] (Tabelle 3) erhielt man eine gute Übereinstimmung zwischen dem durch diesen Ausdruck vorausgesagten Wert von β_{CT} und β_{exp} – unter der Annahme, daß $\beta_{exp} = \beta_{CT}$.

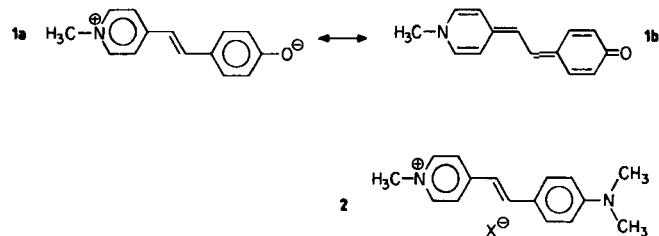
Tabelle 3. Der mit dem Zweiniveaumodell bestimmte Charge-Transfer-Beitrag β_{CT} und experimentelle Werte β_{exp} für eine Reihe verwandter Benzol- und Stilben-Derivate.

	$\beta_{CT} \cdot 10^{30}$ [esu]	$\beta_{exp} \cdot 10^{30}$ [esu]
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1</chem>	19	34.5
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cc2ccc(N)c(O)c2)cc1</chem>	227	260
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cc2ccc(N(C)C)c(O)c2)cc1</chem>	383	450
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cc2ccc([N+](=O)[O-])cc2)cc1</chem>	217	220
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cc2ccc([N+](=O)[O-])cc2)cc1</chem>	715	650

Morrell und Albrecht^[33] überprüften das Zweiniveaumodell für *p*-Nitroanilin, indem sie β aus den durch eine CNDO(S)-Rechnung mit begrenzter Konfigurationswechselwirkung bestimmten elektronischen Zuständen berechneten. Berücksichtigt man nur den Grundzustand und den ersten angeregten Charge-Transfer-Zustand, so findet man

$\beta_{CT} = -25.1 \cdot 10^{-30}$ esu, das sind 75% des Betrags von β_{exp} (Tabelle 3). Berücksichtigt man 60 angeregte Zustände, um eine bessere Näherung für den mit dem ersten angeregten Zustand verbundenen Eigenzustand zu erhalten, so findet man $\beta = -34.3 \cdot 10^{-30}$ esu und damit eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit β_{exp} . Für ausgedehntere konjugierte Systeme ist die Energie des Charge-Transfer-Zustands geringer als die Energie von anderen angeregten Zuständen, und wir würden erwarten, daß die nach dem Zweiniveaumodell berechneten Werte noch besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen; Tabelle 3 bestätigt dies.

Der Erfolg des Zweiniveaumodells macht die Auswahl des Chromophors in vielen Fällen einfach. Kann man ein Molekül durch mesomere Grenzstrukturen mit Ladungsverschiebungen entlang derselben Moleküllachse beschreiben, sollte β groß sein. Mit diesem Vorgehen wurde gezeigt, daß Merocyaninfarbstoffe wie **1**^[35] die größten be-



kannten molekularen Hyperpolarisierbarkeiten besitzen; in dem verwandten Dimethylaminostilbazolium-Chromophor **2** fand man mit dem Pulververfahren den größten bekannten Wert von $\chi^{(2)}$ ^[5,36]. Das Produkt $\mu\beta$ wurde für eine Reihe von merocyaninartigen Verbindungen gemessen (Tabelle 4). Die Tabelle macht die Bedeutung der Grenzstruktur mit Ladungstrennung deutlich. Die Ursache für den niedrigen $\mu\beta$ -Wert von **6** (Tabelle 4) ist ungeklärt, jedoch mag das S-Atom das System derart stören, daß keine der Grenzstrukturen vorherrscht.

Tabelle 4. Produkt aus dem Dipolmoment und β sowie die Wellenlänge λ_{CT} der langwelligen Absorptionsbande merocyaninartiger Verbindungen.

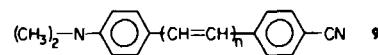
	$\mu\beta \cdot 10^{47}$ [esu]	λ_{CT} [nm]
<chem>c1ccccc1C=CC2=CC=C2</chem>	3	3.6
<chem>[CH3+]c1ccccc1C=CC2=CC=C2[O-]</chem>	4	760
<chem>[CH3+]c1ccccc1C=CC2=CC=C2[N+](=O)[O-]</chem>	5	510
<chem>C[C@H]1S(=O)(=O)c2ccc(cc2)C=CC3=CC=C3[N+](=O)[O-]</chem>	6	50
<chem>C[C@H]1C2=CC=C2C(=O)O[C@H]1N3C[C@H](C[C@H]3C)C(=O)O</chem>	7	370
<chem>C[C@H]1C2=CC=C2C(=O)O[C@H]1N3C[C@H](C[C@H]3C)C(=O)O</chem>	8	150

Ausgehend von diesen Vorstellungen kann man die Einflüsse von Substituenten auf die optischen Eigenschaften eines Chromophors ohne Mühe mit den Donor- und Acceptorstärken der Substituenten korrelieren. Tabelle 5 zeigt

Tabelle 5. Lage der längstwülligen Absorptionsbande und β für eine Reihe von *p*-disubstituierten Benzol-Derivaten.

A \ D	λ_{CT} [nm] (β [esu · 10 ¹⁰])			
	CH ₃	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂
CN	232 (2.92)	247 (4.83)	269 (13.34)	297 (14.24)
CHO		(5.67)		352 (19.5)
COCH ₃			310 (2.40)	
NO ₂	280 (9.12)	314 (17.35)	378 (47.67)	418 (52.75)

den Einfluß von Substituenten auf β und λ_{CT} . Mit Ausnahme von *p*-Aminoacetophenon ist der Gang von λ_{CT} und β mit der Art des Donors und des Acceptors in Einklang mit dem Beitrag des Charge-Transfer-Zustandes zu β .



a, n=1; b, n=2; c, n=3

Dulcic et al.^[37, 38] haben an den Verbindungen 9a–9c untersucht, wie β von der Länge des konjugierten π -Systems abhängt; sie fanden empirisch den in Gleichung (28) beschriebenen Zusammenhang.

$$\mu_0\beta = Cn^k \quad (28)$$

$k \approx 2$, n = Zahl der konjugierten Doppelbindungen in 9. Trotz Diskrepanzen im Vorzeichen von β scheinen die Werte in Tabelle 3 dies zu bestätigen.

Obwohl das Zweiniveaumodell die wesentlichen Merkmale verschiedener Molekülklassen erfolgreich beschreibt, sollte es bei der Voraussage von Eigenschaften mit Vorsicht benutzt werden, da gewisse Kombinationen von elektronischen Eigenschaften des Grundzustands und des angeregten Zustands auftreten können, bei denen $\beta \approx 0$ ist; β hat ja nicht nur einen Betrag, sondern auch ein Vorzeichen.

3.2. Kristalle und Polymere mit großen $\chi^{(2)}$

Die für β in Abhängigkeit von Chromophortyp, Substituentenmuster und Länge des konjugierten π -Systems beobachteten Regelmäßigkeiten machen deutlich, daß eine Vielzahl von Molekülstrukturen äußerst große Suszeptibilitäten zweiter Ordnung aufwiesen, wenn man sie in nicht-punktsymmetrische Strukturen einbaute. In diesem Abschnitt werden Methoden diskutiert, mit denen dieses Ziel erreicht ist.

Abbildung 11 zeigt eine $\chi^{(2)}$ -Skala mit den Suszeptibilitätswerten einiger organischer und (zum Vergleich) anorganischer Materialien; die Werte wurden im allgemeinen aus Frequenzverdopplungsmessungen erhalten. InSb hat einen der höchsten bekannten Werte von $\chi^{(2)}$, aber als Halbleiter absorbiert es stark im sichtbaren Bereich, so daß es für viele Anwendungen ungeeignet ist. LiNbO₃ ist das

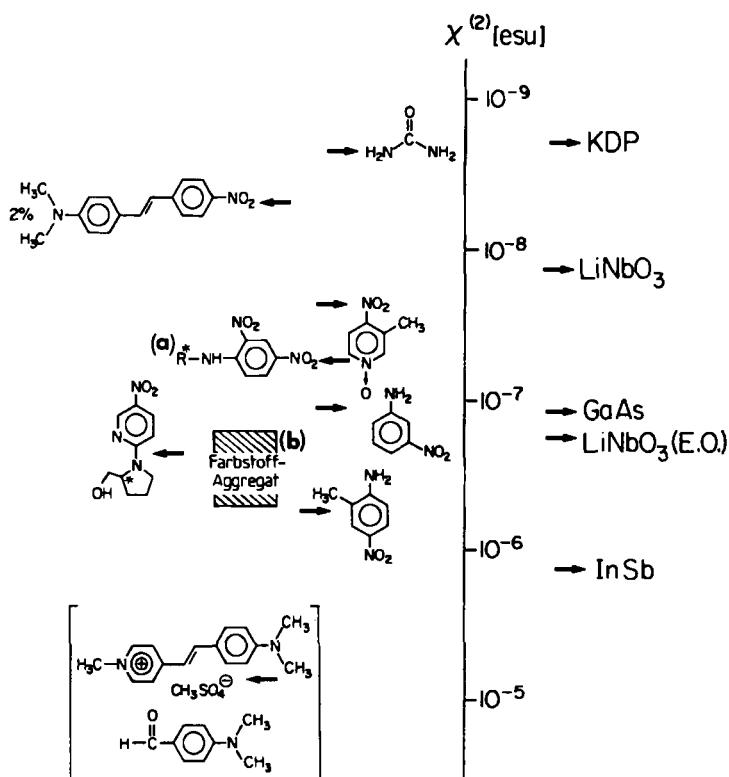


Abb. 11. $\chi^{(2)}$ -Skala für anorganische Kristalle (rechts) und organische Kristalle und Filme (links). (a) R* = Methoxycarbonylethyl. (b) Farbstoffaggregat, das aus Indolinspirobenzopyran und seiner durch Ringöffnung entstehenden Merocyaninform gebildet wird [39, 40]. *p*-Dimethylamino(nitro)stilben wurde in einem flüssigkristallinen Polymer untersucht. Die Pfeile nach links bzw. nach rechts geben die Lage der Werte der jeweiligen Substanzen an.

am besten auf Anwendungen des linearen elektrooptischen Effekts untersuchte Material; es zeigt jedoch photorefraktive Effekte, die zu einer Leistungsverminderung und einem von der Vorgeschichte abhängigen Verhalten bei verschiedenen Anwendungen führen können. Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) wird häufig zur phasenangepaßten Frequenzverdopplung von Hochleistungslasern im nahen IR eingesetzt. In LiNbO₃ röhrt $\chi^{(2)}$ (SHG) von der elektronischen Polarisation her, während $\chi^{(2)}$ (EO) auf der Polarisation der Kernpositionen beruht. Hingegen ergeben sich in organischen π -Elektronensystemen sowohl $\chi^{(2)}$ (SHG) als auch $\chi^{(2)}$ (EO) aus der Polarisation der π -Elektronenwolke, was zu fast gleichen Werten für die beiden Effekte führt. Die für 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) gemessenen Werte von $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ ^[41] und $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ ^[42], $540 \cdot 10^{-12}$ bzw. $500 \cdot 10^{-10}$ esu, bestätigen, daß das π -Elektronensystem den wesentlichen Beitrag zu beiden Effekten liefert.

Auf der linken Seite der Abbildung 11 sind $\chi^{(2)}$ -Werte verschiedener organischer Materialien aufgeführt. Die nichtlinearen optischen Tensorkomponenten der fünf Kristalle, die mit einem Pfeil direkt neben der Skala versehen sind, hat man ausführlich studiert. Die Hauptachsenkomponenten von $\chi^{(2)}$ wurden für *p*-Dimethylaminostilben in einer flüssigkristallinen Polymermatrix bestimmt, während die übrigen Materialien als Pulver untersucht werden.

Man sollte bei Abbildung 11 folgende Punkte erwähnen: Organische Systeme zeigen nichtlineare Koeffizienten, die die besten Werte anorganischer Dielektrica und Halbleiter

übertreffen können. Weitere Vorteile sind ihre höhere Transparenz und Beständigkeit gegenüber Laserlicht. Obwohl eine Anzahl kristalliner organischer Materialien genügend große Werte von $\chi^{(2)}$ aufweist, um in der integrierten Optik und für andere Anwendungen brauchbar zu sein, gibt es bisher kein Polymer und keinen Dünnfilm, mit denen Werte von $\chi^{(2)}(\text{EO})$ erreicht würden, die dem von LiNbO₃ nahekommen. Intensive Untersuchungen von polymeren und nichtpolymeren organischen Materialien sind notwendig, sollen technisch brauchbare Produkte entstehen. Schließlich hat ein organisches Material den größten bekannten Wert von $\chi^{(2)}$ (Pulvermessung).

Die Bedeutung der Größe von $\chi^{(2)}$ veranschaulicht Gleichung (29); sie gibt die Frequenzverdopplungseffizienz einer ebenen Welle, die sich in einem „nichtlinearen“ Material ausbreitet, für den Grenzfall geringer Umwandlung an^[43].

$$\frac{I(2\omega)}{I(\omega)} = I^2 l^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\Delta k l}{2} \quad (29)$$

$$I^2 = \frac{(\chi^{(2)})^2 \omega^2 I(\omega)}{\eta^3 c^3 \epsilon_0} \quad (30)$$

Hierbei stehen l für die Weglänge, ω für die Grundfrequenz, η ist der Brechungsindex, c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, und Δk (die Phasendifferenz) ist $\omega/c \cdot \Delta\eta$. Die Funktion $\operatorname{sinc}(x)$ ist definiert durch

$$\frac{\sin x}{x} = \operatorname{sinc} x \quad (31)$$

und $\operatorname{sinc}(x)$ geht gegen 1, wenn x gegen 0 geht. Da die Umwandlungseffizienz proportional $(\chi^{(2)})^2$ ist, könnte ein Kristall des in Abbildung 11 unten gezeigten Typs ungefähr 10⁷ mal effizienter sein als KDP oder Harnstoff, die man normalerweise für Megawattlaser benutzt. Mit einem derartigen Material könnte man hohe Umwandlungseffizienzen für Festkörperdioidenlaser ($\approx 10 \text{ mW}$) erreichen, falls auch der Kristall die nichtlinearen optischen Eigenschaften hätte; damit würde es möglich, die Anwendung nichtlinearer Optik auf Laser sehr niedriger Leistung auszudehnen. Viele andere Vorteile beim Entwurf von technischen Bauteilen könnten mit Koeffizienten im Bereich von 10^{-6} esu verwirklicht werden. Gleichung (29) verdeutlicht einen weiteren wichtigen Gesichtspunkt, den Zusammenhang der Umwandlungseffizienz mit der Phasenanpassung. Bei der Phasenanpassungsbedingung $\Delta k = 0$ oder $\eta_{2\omega} - \eta_\omega = 0$ ist $\operatorname{sinc}^2(x) = 1$, und die Umwandlungseffizienz hängt nur von $\chi^{(2)} l^2$ ab. (Andere Wellenausbreitungsbedingungen können jedoch zu „walkoff“ oder räumlicher Divergenz der wechselwirkenden Felder führen und somit die Umwandlung zu Oberwellen begrenzen.) Falls $\Delta k \neq 0$, oszilliert die Funktion. Für Gauß-Strahlen und reale Kristalle ist das Verhalten einer ebenen Welle prinzipiell gleich, wenn auch im Detail komplizierter.

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften einiger in Abbildung 11 gezeigter Materialien, die wesentliche Aspekte und Schlüsselprobleme nichtlinearer Materialien zweiter Ordnung veranschaulichen, ausführlicher diskutiert.

3.2.1. 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA)

Das Wachstum und die Eigenschaften von MNA-Kristallen sind eingehend von Levine et al.^[41] untersucht worden, die $\chi^{(2)}$ über die Erzeugung von Oberwellen bestimmten, sowie von Lipscomb et al.^[42], die Messungen der elektrooptischen Koeffizienten durchführten. Für *p*-Nitroanilin hatte man früher gefunden, daß $\chi^{(2)}$ in einem nichtpunktssymmetrischen Kristall sehr groß ist, wenn der Chromophor in passender Lage eingebaut ist^[28]. Man vermutete, daß ein sperriger Substituent, der eine Asymmetrie im Ring verursacht, zu einer geeigneten Kristallstruktur führen könnte. Diese Hypothese wurde an einer Vielzahl monosubstituierter *p*-Nitroanilin-Derivaten bestätigt. Nach orientierenden Pulvermessungen an MNA erschien das Züchten von Einkristallen dieser Substanz lohnend; Kristalle wurden durch Transportreaktionen und aus Lösungen gewonnen. Abbildung 12 zeigt die Struktur der Einheitszelle. Die Symmetrieelemente der Einheitszelle der Raumgruppe Cc, die in der (monoklinen) Punktgruppe m erhalten ist, sind angegeben. Man beachte, daß die Projektion des Dipolmoments auf die polare Achse P durch Θ und ϕ bestimmt ist.

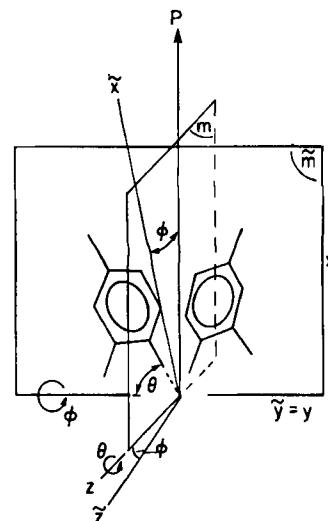


Abb. 12. Ansicht der Einheitszelle von 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA). Die Raumgruppe Cc ist isomorph zur Punktgruppe C_h, die eine polare Achse P und eine Spiegelebene \tilde{m} besitzt. Θ und ϕ betragen 70 bzw. 8°; x, y, z sind die dielektrischen Hauptachsen, m ist eine Pseudospiegelebene. Die große Projektion der polaren Molekülachse z auf P macht deutlich, daß MNA ideal für elektrooptische Anwendungen sein könnte (Strukturparameter aus [12]).

Oudar und Zyss^[12] haben die Beziehung zwischen den einzelnen Komponenten des Hyperpolarisierbarkeitsensors β_{ijk} und den makroskopischen nichtlinearen Koeffizienten $\chi_{ijk}^{(2)}$ für mehrere Kristallsysteme analysiert. Ihr Ziel war, jene Raumgruppen zu bestimmen, in denen die größten Nichtlinearitäten auftreten, und die Abhängigkeit der einzelnen nichtlinearen Koeffizienten von der Lage des Moleküls in der Einheitszelle zu ermitteln. Für MNA sollte $\chi_{zzz}^{(2)}$ am größten sein, wenn $\Theta = 90^\circ$, da für einen kleinen Diederwinkel ϕ die Projektion der „polaren Charge-Transfer-Achse“ am größten ist, wenn sie parallel zur Dipolachse des Kristalls liegt. $\chi_{zzz}^{(2)}$ ergibt daher einen sehr großen elektrooptischen Koeffizienten^[42], aber da Polarisations- und Feldstärkerichtung colinear sind, kann für die-

sen Koeffizienten nicht die Phasenanpassungsbedingung bei der Frequenzverdopplung erfüllt werden. Für $\chi_{zyy}^{(2)}$ ist dies jedoch möglich, und dieser Koeffizient wird für diese Raumgruppe maximal für $\Theta = 54^\circ$, $\phi = 0$. Oudar und Zyss^[12] sagten eine Vergrößerung von $\chi^{(2)}$ um einen Faktor 3.5 und eine um mehr als eine Größenordnung höhere Umwandlungseffizienz als die tatsächlich beobachtete^[41, 42] voraus, wenn man ein Molekül vom MNA-Typ optimal ausrichtet. Die komplizierten Beziehungen zwischen Kristallstruktur und nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung sind aufgeklärt und zusammenfassend dargestellt worden^[12]. Der maximal erreichbare Wert $\chi_{(max)}^{(2)}$ ist ein Bruchteil dessen, was man nach dem Modell des starren, gitterorientierten Gases erwartet (Tabelle 6).

Tabelle 6. Punktgruppen und maximal erreichbarer Wert von $\chi^{(2)}$ bei phasenangepaster Wechselwirkung und optimaler Lage des Moleküls in der Einheitszelle. $\chi_{(max)}^{(2)}$ ist der Bruchteil des Wertes, den man nach dem Modell des starren, gitterorientierten Gases erwartet.

Punktgruppe	$\chi_{(max)}^{(2)}$
1, 2, m, mm2	0.38
62M, 6, 3, 3M, 32	0.25
222, 6mm, 6, 4mm, 42M, 23, 43M	0.19
4	keine Phasenwechselwirkung möglich

3.2.2. *trans*-4'-Dimethylamino-N-methyl-stilbazoliummethylsulfat (DSMS)

DSMS 2, $X = H_3COSO_3^{\ominus}$, wurde nach den am Ende von Abschnitt 3.1 ausgeführten Prinzipien ausgewählt; in ihm sind äußerst elektronenreiche und elektronenarme Gruppen nach Art von *trans*-Stilben verknüpft, was zu einem ausgedehnten konjugierten π -System führt. Der Einfluß unterschiedlich großer und unterschiedlich geladener Geigenionen auf die Kristallstruktur kann mit diesem Chromophor untersucht werden. In Tabelle 7 sind Oberwellen-

Tabelle 7. Durch Kurtz-Pulververfahren bestimmte relative Oberwellenintensitäten (Bezugspunkt: Oberwellenintensität von *m*-Nitroanilin).

kristalline Pulver	rel. Oberwellenintensität
α -Quarz	0.008
<i>m</i> -Nitroanilin	1
MNA	3
1^{\oplus} (+)-Camphersulfonat ^a	0.007
2^{\oplus} I^{\ominus}	0
2^{\oplus} IO_3^{\ominus}	0.01
2^{\oplus} NO_3^{\ominus}	0.5
2^{\oplus} $C_6H_5CH=CHCO_2^{\ominus}$	1.5
2^{\oplus} ClO_4^{\ominus}	5
2^{\oplus} BF_4^{\ominus}	10
2^{\oplus} ReO_4^{\ominus}	18
2^{\oplus} $CH_3OSO_3^{\ominus}$	30

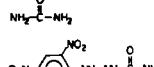
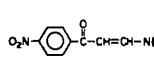
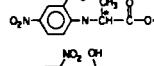
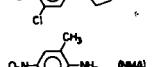
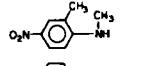
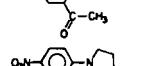
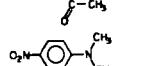
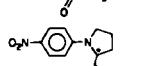
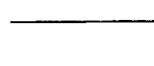
intensitäten bei Frequenzverdopplungsexperimenten mit verschiedenen Materialien aufgeführt^[5, 36]. Die Vorsicht, mit der man diese Daten betrachten muß, wird durch einen Vergleich von *m*-Nitroanilin und MNA deutlich. Ihre Koeffizienten $\chi^{(2)}$ unterscheiden sich ungefähr um den Faktor 3, aber ihre Oberwellenintensitäten differieren nur um den Faktor 3 und nicht – wie nach Gleichung (29) zu erwarten ist – um den Faktor 9. Da die Teilchengröße

nicht bestimmt wurde, und die Ergebnisse der Pulvermethode davon und von anderen Faktoren sehr stark abhängen, muß man derartige Abweichungen erwarten. Trotzdem zeigt DSMS-Pulver eine um eine Größenordnung höhere Umwandlungseffizienz als MNA, das den größten bekannten $\chi^{(2)}$ -Wert aufweist, der für einen Kristall bisher gefunden wurde. Daher wurden von DSMS Einkristalle gezüchtet und die linearen und nichtlinearen Eigenschaften des Kristalls ermittelt. Nach vorläufigen Kristallstrukturerhebungen hat der Kristall die Punktgruppe mm2, für die man einen großen Wert von $\chi^{(2)}$ erwartet (Tabelle 6). Außerdem ist die Achse des molekularen Dipolmoments um 34° gegenüber der (polaren) zweizähligen Schraubenachse c geneigt. Da ein Neigungswinkel von $54^\circ 74'$ für die phasenangepaßte Frequenzverdopplung optimal ist, während 0° den größten linearen elektrooptischen Koeffizienten ergibt^[11], lässt die Kristallstruktur hohe Werte für beide Effekte erwarten.

3.2.3. Materialien zur Frequenzverdopplung bei Halbleiterlasern

Twieg und Jain^[44] haben Pulveruntersuchungen an Nitroanilin und verwandten Chromophoren hinsichtlich ihrer Frequenzverdopplungseigenschaften durchgeführt. Ihr Ziel war, Pulver zu finden, die hohe Frequenzverdopplungseffizienzen und Transparenz im Gebiet der 0.80–1.5 μm -Laser aufweisen. Tabelle 8 zeigt Oberwellenintensitäten von Pulvern verschiedener Substanzklassen. Im allgemeinen ist nur die Verbindung, die die höchste Ef-

Tabelle 8. Relative Oberwellenintensität (Bezugspunkt: Oberwellenintensität von Harnstoff) für eine Reihe von Pulvern. Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf *m*-Nitroanilin. Sie werden berechnet, indem man die auf *m*-Nitroanilin bezogene Oberwellenintensität von MNA (Tabelle 7) durch die auf Harnstoff bezogene Oberwellenintensität von MNA (Tabelle 8) teilt und den Quotienten (0.13) mit den Werten in Tabelle 8 multipliziert.

kristalline Pulver	rel. Oberwellenintensität
$\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{NH}_2$	1.0 (0.13)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{NH}_2$	10 8.8 (1.20)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	11 7.5 (1.02)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ (MAP)	12 10.0 (1.36)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$	13 32.0 (4.36)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ (DMA)	14 22.0 (3.0)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	15 80.0 (10.9)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2)_2$	16 115.0 (15.6)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2)_2\text{CH}_2\text{Ph}$	17 80.0 (10.9)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2)_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$	18 70.0 (9.55)
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2)_2\text{CH}_2\text{Ph}_3$	19 160.0 (21.8)

fizienz innerhalb einer Klasse aufweist, aufgeführt. Zum Beispiel ist **10** ein Harnstoff-Derivat, **11** ein push-pull-Alken und **13** eine MAP-analoge Verbindung. Obwohl die Ergebnisse der Pulvermethode mit Fehlern behaftet sind, sollten doch alle Verbindungen weiter untersucht werden, wobei jetzt andere Faktoren wie Probleme bei der Kristallzüchtung, Stabilität gegenüber Oxidation sowie Ungiftigkeit im Vordergrund stehen müssen. Verbindung **19** ist besonders interessant, denn ihre Pulvereffizienz ist halb so groß wie die von DSMS (Abschnitt 3.2.2); die vom N-Atom herrührende Blauverschiebung bringt jedoch mit sich, daß **19** im sichtbaren Bereich transparent ist (Grenzwellenlänge ≈ 430 nm).

3.2.4. Molekular dotierte und ausgerichtete Polymere

Man kann Polymerfilme mit großen Nichtlinearitäten zweiter Ordnung herstellen, indem man ein statisches elektrisches Feld an einem weichgemachten Film anlegt, um die statistisch eingelagerten Moleküle mit großem β auszurichten. Der Film wird über die Glasübergangstemperatur T_g des Wirtspolymeren erhitzt und dann in einem äußeren Feld wieder unter T_g abgekühlt. Dies führt zu einer Ausrichtung („Polung“) entsprechend dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz und verleiht dem Film eine $C_{\infty v}$ -Symmetrie. Ein solcher Prozeß ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Für die $C_{\infty v}$ -Symmetrie^[45] gibt es zwei Komponenten, $\chi_{zzz}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$, die nicht verschwinden, d. h. der einfalende Strahl ist parallel (zz) oder senkrecht (xx) zur z-Achse polarisiert. Ein Film mit diesen Eigenschaften hätte einen zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ proportionalen elektrooptischen Koeffizienten, und die Phasenanpassung für die Frequenzverdopplung könnte man über das kleinere $\chi_{zxx}^{(2)}$ ^[46] erreichen. Alternativ dazu könnte man die Oberwellen über einen Wellenleiter erzeugen, was weitere Freiheiten für die Phasenanpassung mit sich brächte. Die Vorteile der Frequenzverdopplung in Wellenleitern^[47] sollen hier nicht diskutiert werden, jedoch ist ein gewaltiger potentieller Vorteil der Polymerfilme gegenüber Kristallen, daß man mit ihnen dünne Filme für nichtlineare optische Wellenleiterelemente herstellen kann.

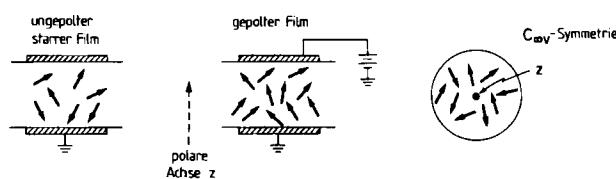


Abb. 13. Schema, wie einem isotropen Medium mit permanenten Dipolen durch Anlegen eines äußeren Feldes E eine Symmetrie $C_{\infty v}$ (polare Achse, isotrop im rechten Winkel zur polaren Achse) verliehen wird.

Der Wert von $\chi^{(2)}$ nach der Polung läßt sich mit den Ausdrücken (32) und (33) voraussagen.

$$\chi_{zzz}^{(2)} = NF\beta_{zzz}\langle \cos^3 \Theta \rangle \quad (32)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = NF\beta_{zzz}\langle (\cos \Theta)(\sin^2 \Theta)(\cos \phi) \rangle \quad (33)$$

Diese Ausdrücke gleichen jenen für das starre gitterorientierte Gas (Gleichung (7)), wobei F die gesamte Korrektur

für den lokalen Feldfaktor ist, Θ der Winkel zwischen der molekularen z-Achse und der (feldinduzierten) z-Achse im Laborsystem und ϕ die Projektion der molekularen z-Achse auf die x-Achse des Laborsystems. Da die Ausrichtung durch ein äußeres Feld und die Wärmebewegung konkurrieren, müssen für diese Projektionen die thermischen Mittelwerte nach Boltzmann berechnet werden [Gl. (34) und (35)]^[46].

$$\langle \cos^3 \Theta \rangle = \mu \cdot E / 5kT \quad (34)$$

$$\langle (\cos \Theta)(\sin^2 \Theta)(\cos \phi) \rangle = \mu \cdot E / 15kT \quad (35)$$

μ ist das Dipolmoment des eingelagerten Moleküls und E die Stärke des angelegten Feldes. Der $\langle (\cos \phi) \rangle$ -Faktor ist isotrop, da senkrecht zur Feldrichtung keine Orientierung induziert wird.

Auf diese Weise wurde in *p,p'*-Dimethylaminonitrostilben (DANS), das in einer flüssigkristallinen polymeren Wirtphase (2 Gew.-%) gelöst war (Abb. 14), eine Nichtli-

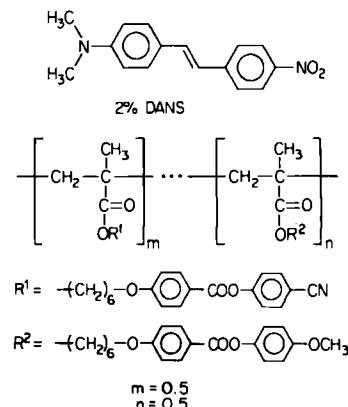


Abb. 14. Bestandteile eines durch ein äußeres Feld ausgerichteten, dotierten, flüssigkristallinen Polymerfilms, mit dem große Frequenzverdopplungseffizienzen erzielt wurden [46].

nearität zweiter Ordnung induziert. Der Wirt gehört zu einer Klasse von Polymeren, in der mesogene Chromophore über bewegliche $(CH_2)_n$ -„Spacer“ an das starre Polymer-Rückgrat gebunden sind^[48]. Polymere mit dieser allgemeinen Struktur, die oberhalb T_g in einer nematischen flüssigkristallinen Phase vorliegen, können durch ein äußeres Feld ausgerichtet werden, so daß die lichtstreuende nematische Textur verschwindet; diese Ausrichtung bleibt bei Abkühlung unter T_g erhalten. DANS ($\beta = 4.5 \cdot 10^{-28}$ esu^[49]) zeigte einen pleochroitischen Effekt^[*] im polymeren Wirt; die Gastmoleküle richten sich mit ihrer z-Achse bevorzugt entlang der langen Achse der Mesogene aus, was zu einem Lineardichroismus der molekularen Absorptionsbande führt. Unter diesen Umständen erfordert die durch das elektrische Feld induzierte *polare* Ausrichtung – im Gegensatz zu der mit Pleochroismus verbundenen *axialen* Ausrichtung – die oben diskutierte thermische Mittelung. Wenn man die polare Ausrichtung in einer axialen Umgebung mit der Ising-Modell-Statistik beschreibt, muß Gle-

[*] Ein pleochroitischer Effekt ist das Auftreten von Farben, wenn man eine Substanz im durchfallenden Licht durch einen Polarisator betrachtet. Er beruht auf dem Di- oder Trichroismus der Substanz.

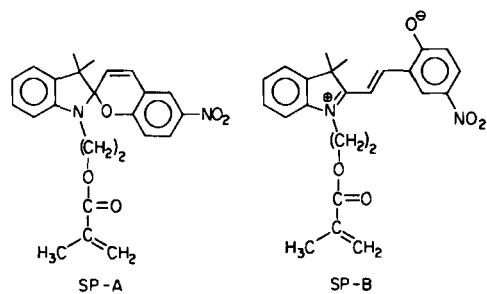
chung (32) mit einem Faktor 5 multipliziert werden, so daß Gleichung (36) entsteht.

$$\chi_{zzz}^{(2)}(\text{Ising}) = NF\beta_{zzz}\mu \cdot E/kT \quad (36)$$

Der experimentelle Wert $\chi_{zzz}^{(2)}$ für ein ausrichtendes Feld der Stärke $0.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ beträgt $6 \cdot 10^{-9} \text{ esu}$, während $\chi_{zzz}^{(2)}(\text{Ising})$ zu $3 \cdot 10^{-9} \text{ esu}$ berechnet wurde. Diese gute Übereinstimmung ist bemerkenswert und vielleicht zufällig in Anbetracht der in den Berechnungen verwendeten Näherungen und der experimentellen Schwierigkeiten. Trotzdem beweisen die Experimente, daß eine durch ein elektrisches Feld in einem Film induzierte Ausrichtung, die nach Abschalten des Feldes aufrechterhalten werden kann, zu großen nichtlinearen Koeffizienten zweiter Ordnung führt.

3.2.5. Feldinduzierte Ausrichtung quasikristalliner Farbstoffaggregate

Ein letztes Beispiel für ein nichtkristallines, aber hochgeordnetes System, in dem man Frequenzverdopplung durch ein äußeres Feld induzieren kann, sind „Quasikristalle“, die man bei der Photolyse von Indolinspirobenzopyranen in unpolaren Lösungsmitteln in Gegenwart eines äußeren Feldes erhält^[50]. Bei Bestrahlung wandelt sich die Spiroform (SP-A) über eine Reihe von Zwischenstufen^[51] in A_nB-Komplexe um, die ihrerseits polare Aggregate bil-



den. Die unlöslichen Aggregate können zwischen den Elektroden, an denen das Feld angelegt ist, isoliert werden; sie bilden fadenförmige Strukturen, deren Richtung von den Feldlinien bestimmt wird. Bei Frequenzverdopplungsuntersuchungen an Fäden, die in An- oder Abwesenheit äußerer Felder gebildet wurden, sind folgende Beobachtungen gemacht worden:

1. Die bei Fehlen eines elektrischen Feldes gebildeten Fäden erzeugen keine Oberwelle.
2. Oberwellenerzeugung kann in diesen Fäden nachträglich durch äußere statische Felder induziert werden.
3. Fäden, die im elektrischen Feld gebildet wurden, können effizient Oberwellen erzeugen, wenn das eingeschaltete Licht parallel zu den Fäden polarisiert ist. Bei einer Polarisation senkrecht zu den Fäden ist die Effizienz beträchtlich geringer. Diese Messungen wurden jeweils bei abgeschaltetem Feld durchgeführt.
4. Die Frequenzverdopplungseffizienz erhöht sich bei Anlegen eines zweiten Feldes parallel zu den Fäden.

Nach diesen Befunden wurde ein Modell entwickelt, das die Substanzen als Stapel von Dipolen (Abb. 15) mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn beschreibt.

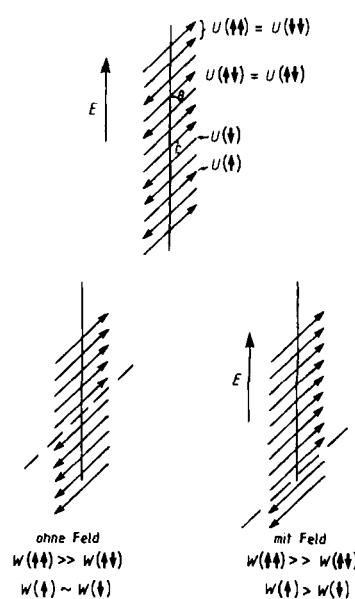


Abb. 15. Oben: Parameter für einen Stapel molekularer Dipole, die einen Abstand r voneinander haben und mit dem Winkel Θ gegen die Stapelachse geneigt sind. Nur die Wechselwirkungsenergie mit nächsten Nachbarn, $U(\uparrow\uparrow)=U(\downarrow\downarrow)$ und $U(\uparrow\downarrow)=U(\downarrow\uparrow)$, und die Energie des Dipols in Richtung des angelegten Feldes ($U(\uparrow)$) und entgegengesetzt dazu ($U(\downarrow)$) werden berücksichtigt. Unten: Für $\Theta < 54^\circ 44'$ werden lange Folgen paralleler Dipole bevorzugt. Ein Feld vergrößert die relative Anzahl der Dipole in Feldrichtung (W bedeutet die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung [39]).

Θ ist der Winkel zwischen den Dipolen und der Stapelachse, r ist der Abstand zwischen den Dipolen, $U(\uparrow\uparrow)$ und $U(\uparrow\downarrow)$ sind die Energien der Wechselwirkung zwischen parallelen bzw. antiparallelen Nachbarn, $U(\uparrow)$ und $U(\downarrow)$ sind die Energien des Dipols in Richtung des Feldes bzw. entgegengesetzt zu ihm. Das Modell sagt voraus, daß für $\Theta < 54^\circ 44'$ die parallele Anordnung vorherrscht. Die spektrale Rotverschiebung der Aggregate ist in Einklang mit einer parallelen Kopplung der induzierten Dipole^[50]; sind sie nahezu parallel zu den permanenten molekularen Dipolen, dann ist die Rotverschiebung ein guter Indikator für die parallele Anordnung der molekularen Dipole. Das Modell benutzt die klassische Verteilungsfunktion, um die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $W(\uparrow\uparrow)$, $W(\downarrow\uparrow)$, $W(\uparrow\downarrow)$ und $W(\downarrow\downarrow)$ zu berechnen. Für Aggregate, die bei Fehlen eines Feldes gebildet werden und bei denen $\Theta < 54^\circ 44'$ ist, erwarten wir statistisch ausgerichtete Gruppen paralleler Dipole mit gelegentlichem Phasenwechsel. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß für Proben, die in Abwesenheit eines Feldes gebildet wurden, keine Frequenzverdopplung beobachtet wird. Legt man nachträglich ein Feld an, so ist aufgrund der Wanderung der Phasengrenzen ein Signal mit einer quadratischen Feldabhängigkeit zu erwarten; dieses Verhalten wird tatsächlich beobachtet. Für Aggregate, die bei angelegtem Feld gebildet wurden, erwarten wir wegen der bevorzugten Ausrichtung während ihrer Entstehung ein viel größeres Signal und eine quadratische Feldabhängigkeit; auch dies wird vom Experiment bestätigt. Die allgemeine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist für ein so komplexes System be-

friedigend. Aufgrund der Teilchenstruktur und der Größe der Aggregate war es jedoch nicht möglich, einen $\chi^{(2)}$ -Wert für dieses System zu erhalten.

4. Ausblick

Unser Verständnis der molekularen Ursachen nichtlinearer optischer Effekte bei organischen Verbindungen mit π -Systemen ist beträchtlich gewachsen, und wir können a posteriori die Beziehung zwischen der Anordnung von Molekülen in einem Kristall oder Polymer und den beobachteten Nichtlinearitäten quantitativ erklären. Trotzdem bleibt die Entwicklung neuer Substanzen mit optimalen nichtlinearen und linearen optischen Eigenschaften sowie anwendungsspezifischen Materialeigenschaften eine große Herausforderung für die chemische Forschung. Aufgabe der Festkörperchemie wird es sein, Methoden zur gezielten Beeinflussung des Kristallhabitus zu erarbeiten sowie verbesserte Kristallzüchtungsverfahren und eine Dünnfilmtechnologie für Kristalle und Polymere zu entwickeln.

Die Suche nach kristallinen Materialien, die sich zur Züchtung großer hochwertiger Einkristalle bei vertretbaren Kosten eignen, ist eine lohnende Aufgabe. Da die Anwendungsbereiche (Frequenzverdoppler, Frequenzmischer, parametrischer Oszillator etc.), die verfügbare Laserleistung, die benötigte Transparenz und die aufzuwendenden Kosten jeweils andere Restriktionen mit sich bringen, soll hier nicht versucht werden, einen Satz von Anforderungen an neue Materialien zu präsentieren. Man hat Harnstoffkristalle benutzt, um die Ausgangsleistung des weitverbreiteten blaugrünen Argon-Ionenlasers bei 480 nm durch Oberwellenerzeugung zu verdoppeln und den Bereich der Farbstofflaser bis auf 240 nm zu erweitern^[52]. Harnstoff weist wegen seiner Phasenanpassungseigenschaften eine hohe Frequenzverdopplungseffizienz im Vergleich zu den weitverbreiteten anorganischen Kristallen auf, hat einen großen nichtlinearen Koeffizienten, und man kann große hochwertige Kristalle mit hoher Schädigungsschwelle züchten, die gespalten und poliert werden können. Wegen dieser Eigenschaften werden Harnstoffkristalle für diesen Anwendungsbereich kommerziell entwickelt. Kristalle von Dimethylharnstoff^[53], die den Bereich der Phasenanpassung noch weiter ins UV ausdehnen und die andere günstige optische Eigenschaften besitzen, haben schlechte mechanische Eigenschaften, so daß sie in der Praxis ungeeignet sind.

Dünnfilmstrukturen könnten auf Silicium oder andere Substrate aufgebracht werden. Große $\chi^{(2)}$ - oder $\chi^{(3)}$ -Werte könnten dann die Herstellung der aktiven Komponenten für optische Schaltkreise ermöglichen; dabei müßte man von dem nichtlinearen Brechungsindex solcher Materialien Gebrauch machen.

Drei erfolgversprechende Methoden sind bisher bekannt, um die für große $\chi^{(2)}$ -Werte erforderliche Asymmetrie zu erhalten: 1. Molekulare Dotierung von Polymeren und Ausrichtung durch ein elektrisches Feld, 2. topochemische Polymerisation asymmetrischer Diacetylenmonomere^[54] und 3. Langmuir-Blodgett-Mehrfachschichtmethoden^[54]. Die erste Methode bietet beträchtliche Flexibilität in der Entwicklung der Materialien, jedoch ist hier für die

permanente Ausrichtung ein äußeres elektrisches Feld erforderlich. Bei der zweiten Methode gibt es immer noch Probleme beim Einkristallwachstum und wegen der Eigenschaften der hochkonjugierten polymerisierten Diacetylenkette. Langmuir-Blodgett-Methoden bieten wohl die größtmögliche Freiheit bei der chemischen Planung, erfordern aber umfangreiche Erfahrung und Kosten.

Viele der über $\chi^{(2)}$ vermittelten elektrooptischen Funktionen könnten auch über den quadratischen elektrooptischen Effekt erreicht werden, falls Materialien mit genügend großem $\chi^{(3)}$ entwickelt würden; sie müßten nicht die strengen Symmetrieverbedingungen der linearen elektrooptischen Materialien erfüllen. Durch Langmuir-Blodgett-Methoden hergestellte dünne Filme, die die Polydiacetylenkette enthalten, haben einen der größten bekannten Werte von $\chi^{(3)}$ ($\approx 10^{-11}$ esu)^[55]; dieses Material könnte für manche Anwendungen brauchbar sein. Ein weiterer Vorteil von Langmuir-Blodgett-Filmen ist, daß man durch strahlungsinduzierte Polymerisation eine Probe einfach mit Mustern versehen kann, womit für die Fertigung von Baulementen ein sehr praktisches Verfahren zur Verfügung steht. Obwohl man in diesem multidisziplinären Feld während der letzten Jahre beachtlich vorangekommen ist, ist doch noch ein gutes Stück Weg zurücklegen, bis man nicht-polymere und polymere organische Materialien entwickelt haben wird, die technisch genutzt werden können.

Eingegangen am 8. März 1984 [A 507]
Übersetzt von Dipl.-Phys. Fred-Walter Deeg, München

- [1] D. J. Williams: *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. No. 233, Washington 1983.
- [2] J. B. Dence: *Mathematical Techniques in Chemistry*, Wiley, New York 1975, S. 916.
- [3] Siehe z. B.: C. Flytzanis in H. Rabin, C. L. Tang: *Quantum Electronics: A Treatise*, Vol. 1, Academic Press, New York 1975.
- [4] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2666.
- [5] G. R. Meredith in [1], S. 27.
- [6] F. Zernike, J. Midwinter: *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York 1973.
- [7] Siehe [3], S. 170.
- [8] C. C. Teng, A. Garito, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 350.
- [9] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486.
- [10] C. J. F. Bottcher, P. Bordewijk: *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [11] J. Zyss, J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 2028.
- [12] J. L. Oudar, Z. Zyss, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 2016.
- [13] P. W. Smith, *Opt. Eng.* 4 (1980) 456.
- [14] A. Yariv: *Quantum Electronics*, Wiley, New York 1975, S. 327 ff.
- [15] Siehe [14], S. 407 ff.
- [16] Siehe [14], S. 437 ff.
- [17] R. M. Hochstrasser, W. Kaiser, C. V. Schenk: *Picosecond Phenomena II*, Springer, Berlin 1980.
- [18] P. W. Smith, *Bell Syst. Tech. J.* 61 (1982) 1975.
- [19] D. M. Pepper, *Opt. Eng.* 21 (1982) 156.
- [20] G. Mayer, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* 267 (1968) 54.
- [21] R. S. Finn, J. F. Ward, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 285.
- [22] C. G. Bethea, *Appl. Opt.* 14 (1975) 1447.
- [23] K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3572.
- [24] G. R. Meredith, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 48.
- [25] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446.
- [26] S. Kielick, *IEEE J. Quantum Electron.* 5 (1969) 562.
- [27] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798.
- [28] B. F. Levine, *Chem. Phys. Lett.* 37 (1976) 516.
- [29] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664.
- [30] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Commun.* 13 (1975) 164.
- [31] B. F. Levine, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 115.
- [32] C. Cojan, G. P. Agrawal, C. Flytzanis, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 909.
- [33] J. A. Morrell, A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 46.
- [34] S. J. Lalama, A. F. Garito, *Phys. Rev. A* 20 (1979) 1179.
- [35] A. Dulcic, C. Flytzanis, *Opt. Commun.* 25 (1978) 402.
- [36] G. R. Meredith, R. W. Weagly, D. J. Williams, R. Ziolo, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [37] A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3453.

- [38] A. Dulcic, C. Flytzanis, C. L. Tang, D. Pepin, M. Fitizon, Y. Hoppillard, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1559.
 [39] G. R. Meredith, D. J. Williams, S. N. Fishman, E. S. Goldbrecht, V. A. Krongauz, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1697.
 [40] G. R. Meredith, V. A. Krongauz, D. J. Williams, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 289.
 [41] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 2523.
 [42] G. F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1509.
 [43] R. L. Byer in P. G. Harper, B. S. Wherrett: *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York 1977, S. 61.
 [44] R. J. Twieg, K. Jain in [1].
 [45] P. N. Butcher: *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State University Engineering, Columbus 1965.
 [46] G. R. Meredith, J. G. Van Dusen, D. J. Williams in [1], S. 120.
 [47] V. C. Y. So, R. Normandin, G. S. Stegman, *J. Opt. Soc. Am.* 69 (1979) 1166.
 [48] H. Finkelman, H. Ringsdorf, J. Wendorf, *Makromol. Chem.* 179 (1978) 273.
 [49] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* 69 (1979) 5246.
 [50] V. A. Krongauz, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 304.
 [51] Y. Kalisky, T. Orlowski, D. J. Williams, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
 [52] J. M. Halbout, S. Blit, W. Donaldson, C. L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.* 15 (1979) 1176.
 [53] J. M. Halbout, A. Sarhangi, C. L. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 846.
 [54] A. F. Garito, K. D. Singer, C. C. Teng in [1], S. 1, zit. Lit.
 [55] G. M. Carter, Y. J. Chen, S. K. Tripathy in [1], S. 213.

Über Sterne, ihre Entwicklung und ihre Stabilität (Nobel-Vortrag)**

Von Subrahmanyan Chandrasekhar*

1. Einleitung

Wenn wir an Atome denken, haben wir eine klare Vorstellung: Ein zentraler Kern ist von einem Schwarm von Elektronen umgeben. Wir stellen uns Atome als kleine Objekte vor, die in Ångström-Einheiten ($\sim 10^{-8}$ cm) gemessen werden. Außerdem wissen wir, daß etwa hundert Arten existieren. Dieses Bild ist in der modernen Quantentheorie natürlich quantifiziert und präzisiert worden. Der Erfolg der gesamten Theorie läßt sich auf zwei Grundtatsachen zurückführen: *Erstens* liefert der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand ein korrektes Maß der atomaren Dimensionen, nämlich

$$\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (1)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse des Elektrons und e dessen Ladung ist. *Zweitens* gibt der reziproke Wert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante

$$\frac{hc}{2\pi e^2} \sim 137 \quad (2)$$

die maximale positive Ladung des zentralen Kerns an, die noch einen stabilen Elektronenorbit zuläßt. Diese maximale Ladung des zentralen Kerns führt von den Effekten der speziellen Relativität auf die Bewegung der umlaufenden Elektronen her.

Wir fragen nun: Können wir die Grundtatsachen über die Sterne so einfach verstehen, wie wir Atome durch die beiden Kombinationen (1) und (2) von Naturkonstanten

verstehen? In diesem Vortrag werde ich versuchen zu zeigen, daß dies in einem beschränkten Sinne möglich ist.

Die wichtigste Eigenschaft eines Sterns ist seine Masse. Sie wird in Einheiten von Sonnenmassen, \odot , gemessen; das sind 2×10^{33} g: Sterne mit sehr viel kleinerer oder sehr viel größerer Masse als die der Sonne sind recht selten. Die heutigen Theorien über Sternstruktur und Sternentwicklung leiten ihre Erfolge hauptsächlich davon ab, daß die folgende Kombination von der Dimension einer Masse die korrekte Größenordnung für die Masse von Sternen liefert:

$$\left(\frac{hc}{G}\right)^{3/2} \frac{1}{H^2} \simeq 29.2 \odot \quad (3)$$

wobei G die Gravitationskonstante und H die Masse des Wasserstoffatoms ist. In der ersten Hälfte dieses Vortrags werde ich mich hauptsächlich mit der Frage beschäftigen: Wie kommt dies zustande?

2. Die Rolle des Strahlungsdrucks

Von zentraler Bedeutung für normale Sterne ist die Rolle des Strahlungsdrucks im hydrostatischen Gleichgewicht. Die Gleichung für das hydrostatische Gleichgewicht eines Sterns ist

$$\frac{dP}{dr} = - \frac{GM(r)}{r^2} \rho \quad (4)$$

wobei P den Gesamtdruck, ρ die Dichte und $M(r)$ die Masse einer Kugel mit dem Radius r bedeuten. Es gibt zwei Beiträge zum Gesamtdruck P : Ein Teil führt von der Materie und ein Teil von der Strahlung her. Unter der Annahme, daß die Materie als ideales Gas im klassischen Maxwell'schen Sinn vorliegt, ist der Materiedruck oder Gasdruck gegeben durch

[*] Prof. Dr. S. Chandrasekhar
The University of Chicago
Chicago, IL 60637 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1984. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.