

# Metallorganische Verbindungen für die nichtlineare Optik – ein Hoffungsstreif am Horizont

Nicholas J. Long\*

Die Bedeutung nichtlinearer optischer Phänomene ist schon seit geraumer Zeit bekannt, doch seit Mitte der achtziger Jahre hat das Interesse an der Suche nach und der Entwicklung von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, die als kommerzielle Bauelemente eingesetzt werden können, explosionsartig zugenommen. Heute werden solche Systeme bei der Informationsverarbeitung, bei optischen Schaltern, als optische Frequenzwandler und im Bereich der Telekommunikation verwendet, und mit der fortschreitenden Entwicklung der Optotechnik wird neuer Bedarf nach geeigneten Materialien erkennbar. Es wurden viele Substanzen

untersucht, z.B. anorganische Kristalle und Halbleiter, kristalline organische Monomere und langkettige Polymere mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, aber keine deckt das gesamte Anwendungsspektrum ab; die Vorteile bei einer Anwendung werden durch Nachteile bei einer anderen aufgehoben. Dies wird sich wahrscheinlich auch in absehbarer Zukunft nicht ändern, d.h. die Anwendung wird bestimmen, welches Material eingesetzt wird. Allmählich jedoch kommen die Chemiker den Faktoren auf die Spur, die für nichtlineare optische Effekte zweiter und dritter Ordnung verantwortlich sind, und können so gezielt Verbindungen herstellen, die größere

nichtlineare optische Effekte zeigen. In den letzten Jahren wurden metallorganische Verbindungen, die wegen der Vielzahl möglicher Metalle, Oxidationsstufen, Liganden und Strukturtypen einzigartig sind, mit Erfolg verwendet und haben das Gebiet der nichtlinearen Optik um eine Dimension erweitert. Dieser Beitrag soll eine aktuelle Diskussion und kritische Bewertung metallorganischer Systeme mit nichtlinearen optischen Eigenschaften sowie eine kurze, aber allgemeingültige Einführung in das Gebiet der nichtlinearen Optik bieten.

**Stichworte:** NLO-Materialien · Polyacetylene · Sandwichkomplexe

## 1. Einführung

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes von Licht (in der Regel Laserlicht hoher Intensität) mit einem Material mit nichtlinearen optischen Eigenschaften (NLO-Material), kann zur Entstehung neuer elektromagnetischer Felder führen: Beim Durchgang durch eine Substanz tritt das elektrische Feld des Lichts mit den Ladungsträgern in der Substanz in Wechselwirkung, so daß Phase, Frequenz, Amplitude oder Polarisierung des ursprünglichen Strahls geändert werden. Die Untersuchung solcher Wechselwirkungen ist das Gebiet der *nichtlinearen Optik*, die Abweichungen vom durch die Gesetze der klassischen Optik definierten linearen Verhalten beschreibt<sup>[1]</sup>.

Solche NLO-Materialien wecken derzeit großes Interesse, und zwar nicht nur wegen ihrer NLO-Eigenschaften, sondern auch, weil man andere Eigenschaften wie Löslichkeit, Verarbeitbarkeit, optische Reinheit, Absorption und thermische Stabilität besser kontrollieren können möchte, da diese natürlich für den technischen Nutzen mit entscheidend sind. Erste Ent-

wicklungen haben bereits zu NLO-Bauelementen geführt, etwa zu Kristallen zur Frequenzverdoppelung, wie sie bei Laserexperimenten nützlich sind. Es gibt jedoch noch ein enormes Entwicklungspotential im Bereich der Telekommunikation und bei Schaltelementen für Computer und optische Signalverarbeitung<sup>[2, 3]</sup> und zwar durch a) optische Phasenkonjugation und Bildverarbeitung, b) optische Schalter (d.h. Weiterleitung von Licht in Abhängigkeit vom Brechungsindex, c) optische Datenverarbeitung (für Computer, bei denen unglaublich kurze Schaltzeiten benötigt werden) und d) Erzeugung neuer Frequenzen.

### 1.1. Anorganische und organische Verbindungen

Die Arbeiten konzentrierten sich anfangs auf rein anorganische und rein organische Systeme, und die ersten Festkörper mit NLO-Effekten zweiter Ordnung waren anorganische Kristalle (z.B. Quarz,  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )<sup>[4]</sup>, bei denen man eine lichtinduzierte Änderung des Brechungsindex und später auch einen photorefraktiven Effekt beobachtete. Danach folgten anorganische Halbleiter wie Galliumarsenid ( $\text{GaAs}$ ) und Indiumantimonid ( $\text{InSb}$ ), die ausgeprägte NLO-Effekte zeigten. Multischicht-halbleitermaterialien, die mit neuen Methoden zur Kristallzüchtung hergestellt wurden<sup>[5]</sup>, wiesen spezielle optische Eigen-

[\*] Dr. N. J. Long<sup>(\*)</sup>  
University Chemical Laboratories  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

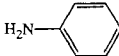
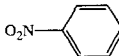

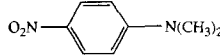
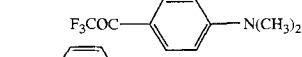
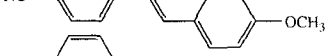
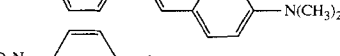
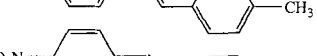
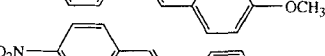

[\*] Neue Adresse: Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine, South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

schaften auf, die das Material im Normalzustand nicht besaß<sup>[6]</sup>. Beide Arten von NLO-Materialien werden kommerziell eingesetzt (als Modulatoren, optische Schalter usw.)<sup>[7, 8]</sup>, aber sie weisen auch Nachteile auf: Bei den Kristallen ist entweder die Reaktionszeit oder die Größe des NLO-Effekts optimal, und die Halbleiter sind teuer und schwierig herzustellen; außerdem absorbieren sie stark im sichtbaren Bereich, und ihre optische Qualität ist schlecht, was viele mögliche Anwendungen ausschließt.

Einige Jahre später wurden organische Systeme als Alternative zu den anorganischen untersucht. Ihre Vorteile waren die niedrigen Kosten, die schnelle und ausgeprägte NLO-Antwort in einem weiten Frequenzbereich, die vielen Variationsmöglichkeiten bei der Synthese, die hohen Schwellenwerte für den lichtinduzierten Abbau und die Möglichkeit, Verbindungen „nach Maß“ herzustellen<sup>[9–12]</sup>. Gleichzeitig vorhandene elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten an Benzol oder Stilben sollten, so ein Vorschlag<sup>[13]</sup>, zu einer starken Oberwellenerzeugung (= Frequenzverdopplung, SHG, second harmonic generation) führen. In Tabelle 1 sind hochpolare Derivate von Benzol und Stilben zusammengestellt<sup>[14, 15]</sup>. 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA, siehe Abb. 1) hat z.B. wegen des Methylsubstituenten am aromatischen Ring, der zu einer nichtpunktsymmetrischen Packung im Kristall führt, einen großen  $\chi^{(2)}$ -Wert<sup>[16]</sup>. Später wurde *trans*-4-Dimethylamino-*N*-methylstilbazoliummethylsulfat (DSMS) entwickelt, dessen  $\chi^{(2)}$ -Wert dreihundertmal so groß ist wie der von MNA<sup>[17]</sup>. Weitere Untersuchungen hatten die Herstellung von dünnen Filmen zum Ziel, da der kristalline Zustand die Anwendungsmöglichkeiten einschränkt. Die beiden wichtigsten Methoden zur Herstellung solcher Filme sind die Polymerpolung<sup>[18]</sup> und die Bildung von Langmuir-Blodgett-Filmen<sup>[19]</sup>.

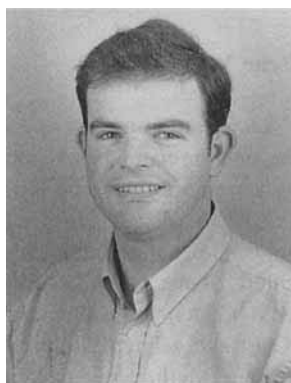
Konjugierte organische Polymere sind bei Untersuchungen zu NLO-Effekten dritter Ordnung von Interesse; dabei hat Polydiacetylen die größte Bedeutung<sup>[20]</sup>. Die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen der Hauptkette sind für die NLO-Eigenschaften verantwortlich; Struktur und Verarbeitbarkeit des Materials können durch eine Vielzahl unterschiedlicher Seitenketten beeinflusst werden. Poly(2,4-hexadiin-1,6-bis(*p*-toluolsulfonsäuremethyl-ester)) wurde durch Bestrahlung von Kristallen des Monomers mit UV-Licht, Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung synthetisiert. Mit dieser Methode können auch viele andere Polydiacetylene

Tabelle 1. Einfluß organischer Endgruppen auf die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit.

Verbindung	$\beta$ [ $10^{-30}$ esu]
	1.1
	2.2
	9.2
	12.0
	10.0
	19.0
	36.0
	15.0
	28.0
	73.0

hergestellt werden. Lösliche Verbindungen wie Poly(*N*-tert-butoxycarbonyl-*N*-methylurethan) führten zu Verbesserungen der NLO-Effekte dritter Ordnung<sup>[21]</sup>. Zu den weiteren untersuchten konjugierten Polymeren gehören Polythiophene, Polyzobenzothiophene, Polyphenyle und Polyaniline<sup>[2, 22]</sup>. Bei organischen Systemen können jedoch Flüchtigkeit, geringe thermische Stabilität und ungenügende mechanische Festigkeit auch zu Problemen führen.

Einige anorganische und organische Materialien werden erfolgreich in NLO-Systemen eingesetzt (Abb. 1); weitere Informationen hierzu finden sich in Übersichtsartikeln über anorganische<sup>[23, 24]</sup>, organische<sup>[3, 25–30]</sup> und polymere NLO-



Nick Long, geboren 1965 in Bristol, promovierte nach dem Chemiestudium an der University of Durham (1983–1986) unter Eddie Abel und Tony Osborne in Exeter im Jahre 1989. Nach einem zweijährigen Lehrauftrag als „Demonstrator in Inorganic Chemistry“ wechselte er als „Adrian Research Fellow“ des Darwin College an die University of Cambridge. 1993 trat er seine Position als „Temporary Lecturer in Inorganic Chemistry“ an der University of Cambridge an. Seit Januar 1995 ist er als „Lecturer in Organic Chemistry“ am Imperial College, London, tätig. Seine Interessen gelten Übergangsmetall- und/oder Chalkogen-verbrückten Metallocenophanen, der Koordinationschemie von mehrzähligen Chalkogenoliganden und neuartigen Metallocenylacetylid-Metallkomplexen. Die enge Zusammenarbeit mit Jack Lewis und Paul Raithby weckte seine Begeisterung für metallorganische Verbindungen in der nichtlinearen Optik, das Thema dieses Übersichtsartikels.

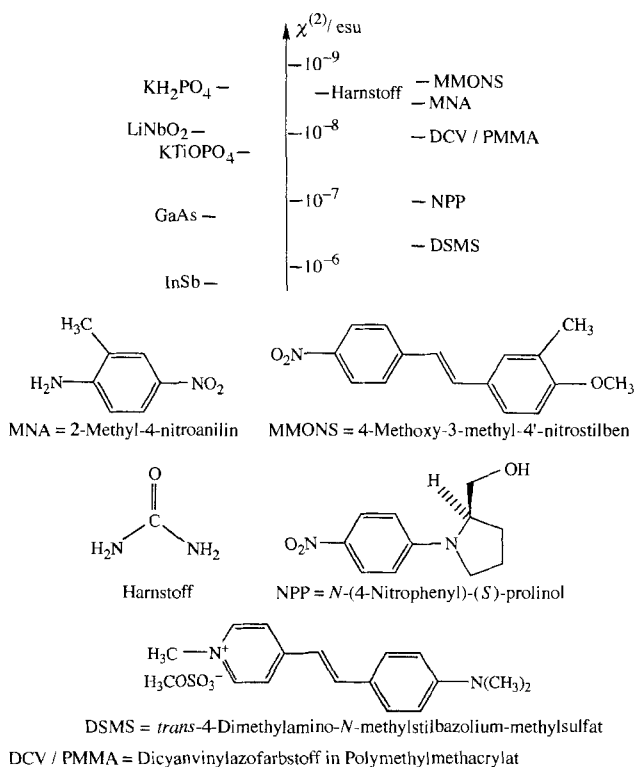


Abb. 1. Oben:  $\chi^{(2)}$ -Werte einiger industriell bedeutsamer anorganischer und organischer NLO-Systeme. Unten: Chemische Formeln der Systeme. Zur Definition von  $\chi^{(2)}$  siehe Gleichung (d) (Abschnitt 2).

Systeme<sup>[31]</sup> sowie in einer allgemeineren Arbeit<sup>[32]</sup>. Das Interesse in jüngster Zeit wurde jedoch durch metallorganische und Koordinationsverbindungen geweckt. Es gibt, mit der bemerkenswerten Ausnahme von Übersichtsarbeiten von Nalwa<sup>[33]</sup> und Marder<sup>[34]</sup>, kaum eine tiefergehende Diskussion des schnell wachsenden Gebietes metallorganischer NLO-Materialien. Daher soll in diesem Beitrag ein aktuelles Bild dieses Gebietes gezeichnet und eine Diskussion der wichtigsten Punkte der spannenden Forschungsarbeiten präsentiert werden.

## 1.2. Warum metallorganische Verbindungen?

Die wachsende Datenmenge und das zunehmende Wissen über anorganische und organische NLO-Materialien waren nicht von einem entsprechenden Erkenntniszuwachs bei metallorganischen Systemen begleitet. Doch in den letzten sechs Jahren wurden die Untersuchungen metallorganischer Systeme deutlich intensiviert. Der Einbau von Metallen in NLO-Systeme eröffnet ein neues Feld für Untersuchungen und bringt viele neue Variablen mit sich. Die Metalle können in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen und zahlreiche unterschiedliche Ligandenumgebungen haben, und die polarisierbaren d-Elektronen führen wahrscheinlich zu einer Reihe interessanter Effekte und einer größeren NLO-Aktivität. Folgende Gründe kann man hierfür nennen<sup>[34–36]</sup>:

a) Bei metallorganischen Systemen können Metall  $\rightarrow$  Ligand- oder Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer-Banden im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums auftreten. Diese Absorptionsbanden gehen in der Regel mit einem deutlichen

NLO-Effekt zweiter Ordnung einher (sie können allerdings auch „Durchlässigkeitsprobleme“ verursachen, siehe weiter unten).

b) An den Verbindungen können leicht Redoxvorgänge ablaufen; diese finden im wesentlichen am Zentralmetall statt, das je nach Oxidationsstufe und Liganden elektronenreich oder elektronenarm sein kann. Die einfache Änderung der Oxidationsstufe ist ein Indiz für eine ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit, und das Zentralmetall kann im Vergleich zu organischen Systemen ein extrem starker Donor oder Acceptor sein.

c) Chromophore wie die Phthalocyanine gehören, wenn sie Metall-Ionen enthalten, zu den am intensivsten farbigen Verbindungen, die man kennt. Die (mit dem Übergangsdipolmoment in Beziehung stehende) starke Absorptionsbande ist ebenfalls mit ausgeprägten NLO-Eigenschaften verknüpft<sup>[37]</sup>.

d) Viele metallorganische Verbindungen besitzen einen energetisch tiefliegenden angeregten Zustand mit einem Dipolmoment, das sich deutlich von dem des Grundzustands unterscheidet (Abb. 2). Die meisten dieser Anregungen haben eine große Oszillatorstärke, und die Elektronendichte wird bei ihnen zwischen dem Metallzentrum und einem oder mehreren Liganden verschoben. Ein solcher Charge-Transfer-Übergang leistet einen wesentlichen Beitrag zu dem in Gleichung (c) (Abschnitt 2) definierten Faktor  $\beta$ .

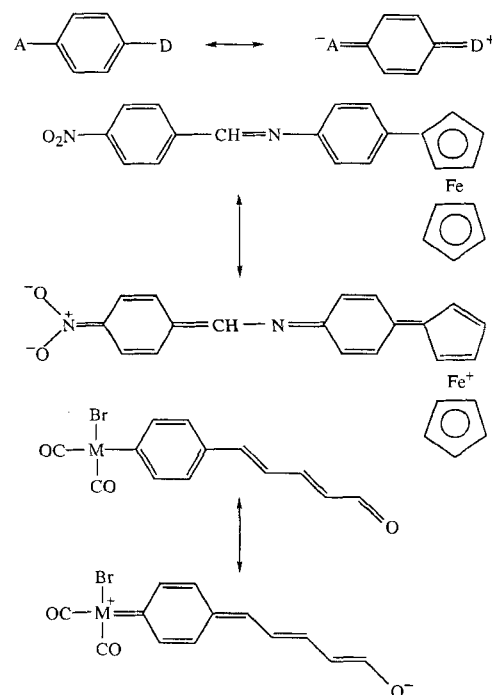


Abb. 2. Strukturen des Grundzustands und des niedrigsten angeregten Zustands einiger konjugierter aromatischer Systeme.

e) Metallorganische Verbindungen bieten auch hinsichtlich der Bandbreite und der Kombinationsmöglichkeiten nicht-aromatischer Liganden bedeutende Vorteile. Solche Liganden können die Energieniveaus der besetzten und unbesetzten d-Orbitale verschieben, die mit den  $\pi$ -Orbitalen des konjugierten Ligandensystems in Wechselwirkung treten. Damit erhält man

die Möglichkeit einer Feinabstimmung oder Optimierung von  $\beta$  oder den kristallographischen Faktoren, die die makroskopische Suszeptibilität des Materials beeinflussen.

f) Außerdem können die Metall-Ionen Chiralitätszentren sein<sup>[38]</sup>. Nach Enantiomerentrennung müssen dann Verbindungen vorliegen, die in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren; dies ist eine wesentliche Voraussetzung für von Null verschiedene  $\beta$ -Werte.

g) Der Einbau von Übergangsmetall-Ionen sollte in einigen Fällen auch die Löslichkeit eines Materials in gängigen organischen Lösungsmitteln erhöhen und so dessen Verarbeitbarkeit verbessern können.

Das einzige vorhersehbare Problem sind die energiearmen *d-d*-Übergänge, die bei fast allen metallorganischen Verbindungen vorkommen und normalerweise im sichtbaren Bereich beobachtet werden. Sie führen zu Schwierigkeiten bei der gleichzeitigen Optimierung von Durchlässigkeit und NLO-Aktivität. Soll eine Verbindung in einem Bauteil zur Frequenzverdopplung oder -verdreifachung eingesetzt werden, dann beschränkt natürlich eine Absorption der erzeugten Oberwellen den Einsatzbereich. Je nach Lage der *d-d*-Übergänge kann das Durchlässigkeitsfenster breit oder eng sein, aber es ist klar, daß die Zahl möglicher Anwendungen einer Verbindung um so größer ist, je breiter ihr Durchlässigkeitsbereich ist.

Insgesamt betrachtet gibt es jedenfalls ein weites Feld für Untersuchungen metallorganischer NLO-Verbindungen, die große Erwartungen rechtfertigen.

## 2. Die Theorie der nichtlinearen Optik

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit Materie führt zu einer Polarisierung dieser Materie. In der linearen Optik führt das mit dem Licht verknüpfte elektrische Feld  $E$  zu einer sofortigen Verschiebung der Elektronendichte (Polarisierung) eines Atoms. Die Verlagerung der Elektronendichte weg vom Kern bewirkt eine Ladungstrennung (einen induzierten Dipol) mit dem Dipolmoment  $\mu$ . Bei geringen Feldstärken ist das Ausmaß der Verlagerung dem einwirkenden Feld direkt proportional, d. h. es gilt die Beziehung (a), in der  $\alpha$  die

$$\text{Polarisierung} = \mu = \alpha E \quad (\text{a})$$

lineare Polarisierbarkeit des Moleküls oder Atoms ist. Wenn das elektrische Feld mit einer bestimmten Frequenz oszilliert, hat die induzierte Polarisierung, sofern die Ladungsverschiebung ohne Verzögerung erfolgt, die gleiche Frequenz und Phase.

Die meisten Anwendungen der nichtlinearen Optik und Experimente zu ihr werden mit makroskopischen Stoffmengen durchgeführt; in diesem Fall gilt für die lineare Polarisierung Gleichung (b), in der  $\chi$  die lineare Suszeptibilität eines Molekül-

$$P = \chi E \quad (\text{b})$$

ensembles ist (für das die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex von Bedeutung sind).

Bei Bestrahlung mit Laserlicht (d. h. einem sehr starken elektrischen Feld) kann sich die Polarisierbarkeit eines Moleküls

ändern und den linearen Bereich verlassen. Die jetzt nichtlineare molekulare Polarisierung  $P_M$  (die eine Funktion der einwirkenden Feldstärke ist und zu nichtlinearen Effekten führt) kann durch Gleichung (c) beschrieben werden.  $\beta$  ist die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit (Effekt zweiter Ordnung) und  $\gamma$  die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit (Effekt dritter Ordnung). Mit zunehmender Feldstärke nehmen wegen der höheren Potenzen von  $E$  bei den Termen höherer Ordnung [Gl. (c)]

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (\text{c})$$

die nichtlinearen Effekte an Bedeutung zu. Da  $\alpha$  sehr viel größer ist als  $\beta$  und  $\gamma$ , wurden nichtlineare Effekte vor der Einführung von Lasern mit ihren starken elektrischen Feldern in der Regel nicht beobachtet.

Die Polarisierung einer makroskopischen Probe wird wieder durch eine analoge Gleichung beschrieben [Gl. (d)].  $P_0$  ist dabei

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (\text{d})$$

der statische Dipol der Probe und  $\chi^{(n)}$  die nichtlineare Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung; sie entspricht dem jeweiligen molekularen Koeffizienten in Gleichung (c) (mit der Ausnahme, daß bei den  $\chi$ -Werten auch lokale Feldeffekte, die auf das umgebende Medium zurückzuführen sind, berücksichtigt werden).

Ein wichtiger Punkt hierbei ist, daß das Molekül (oder die makroskopische Probe) azentrisch sein muß, wenn  $\beta$  (oder  $\chi^{(2)}$ ) ungleich Null sein soll. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Wirkt ein Feld der Stärke  $+E$  auf ein Molekül, so folgt aus Gleichung (c), daß der erste nichtlineare Term eine Polarisierung  $+\beta E^2$  induziert. Bringt man das Molekül nun in ein Feld der Stärke  $-E$ , so sollte die Polarisierung erneut  $+\beta E^2$  sein; in einem punktsymmetrischen Molekül müßte der Wert jedoch zugleich  $-\beta E^2$  sein. Dieser Widerspruch ist nur lösbar, wenn  $\beta$  in punktsymmetrischen Medien den Wert Null hat. Umgekehrt kann man zeigen, daß  $\gamma$  in punktsymmetrischer Umgebung der erste nichtlineare Term ungleich Null ist und daß es darüber hinaus für alle Medien ungleich Null ist, denn  $+E$  liefert  $+\gamma E^3$ , während  $-E$   $-\gamma E^3$  ergibt.

$\gamma$  ist eine skalare Größe<sup>[39]</sup>, während sich  $\beta$  wie ein Vektor verhält<sup>[40]</sup>. Das ist dann wichtig, wenn man Experimente durchführt, bei denen das einwirkende Feld parallel zu einer Achse des Moleküls ist und daher die Hyperpolarisierbarkeit in dieser Richtung dominiert (d. h. beim EFISH-Experiment, siehe Abschnitt 3).

Das Prinzip der Frequenzverdopplung (SHG) besteht darin, daß beim Durchgang eines intensiven Lichtstrahls durch ein NLO-Material zweiter Ordnung Licht mit der doppelten Frequenz des eingestrahnten entsteht. Mathematisch kann dies gezeigt werden, wenn man das elektrische Feld einer ebenen Lichtwelle gemäß (e) ausdrückt. Durch Einsetzen von Gleichung (e) in Gleichung (d) erhält man für die Polarisierung Gleichung (f).

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{e})$$

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \dots \quad (\text{f})$$

Da  $\cos^2(\omega t) = 1/2 + 1/2 \cos(2\omega t)$  gilt, wird aus Gleichung (f) Gleichung (g), d. h. die Polarisierung enthält nun eine Kompo-

$$P = P_0 + 1/2\chi^{(2)}E_0^2 + \chi^{(1)}E_0 \cos(2\omega t) + 1/2\chi^{(2)}E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad (g)$$

nente mit Frequenzverdoppelung ( $2\omega$ ). Man nennt dies ein „Drei-Wellen-Mischen“, da zwei Photonen der Frequenz  $\omega$  zu einem Photon der Frequenz  $2\omega$  geführt haben. Diese Analyse kann auf Terme dritter und höherer Ordnung ausgedehnt werden, d. h. Prozesse dritter Ordnung sind dann mit einem „Vier-Wellen-Mischen“ verknüpft.

Im allgemeinen hat man es bei NLO-Effekten zweiter Ordnung mit der Wechselwirkung von zwei diskreten Wellen und den zugehörigen elektrischen Feldern  $E_1$  und  $E_2$  mit den Elektronen der NLO-Verbindung zu tun. Bei zwei Strahlen unterschiedlicher Frequenz wird daher aus dem Term zweiter Ordnung in Gleichung (g) die linke Seite von Gleichung (h). Deren

$$\chi^{(2)}E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) = 1/2\chi^{(2)}E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + 1/2\chi^{(2)}E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (h)$$

rechte Seite folgt aus weiteren mathematischen oder trigonometrischen Überlegungen. Wenn zwei Lichtstrahlen mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  mit einer NLO-Substanz in Wechselwirkung treten, tritt folglich Polarisierung bei der Summe ( $\omega_1 + \omega_2$ ) und bei der Differenz ( $\omega_1 - \omega_2$ ) dieser Frequenzen auf. SHG liegt dann vor, wenn beide Frequenzen gleich sind. Zusammenfassend gilt: Terme mit Frequenzen, die die Summe oder Differenz zweier eingestrahelter Frequenzen oder das Doppelte der eingestrahelten Frequenz sind, resultieren aus einer nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung.

NLO-Effekte dritter Ordnung sind das Ergebnis der Einführung eines weiteren Terms. Betrachten wir anhand von Gleichung (g) nochmals die Polarisierung eines Moleküls [Gl. (c)] (unter der Annahme, daß die Terme gerader Ordnung gleich Null sind, d. h. daß es sich um ein punktsymmetrisches Molekül handelt), so erhalten wir Gleichung (i) und mit den Regeln der Trigonometrie  $(\gamma/6)E_0^3 \cos^3(\omega t) = (\gamma/6)E_0^3 [3/4 \cos(\omega t) + 1/4 \cos(3\omega t)]$ .

$$\mu = \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + (\gamma/6)E_0^3 \cos^3(\omega t) \dots \quad (i)$$

Daraus folgt Gleichung (j), d. h. die Wechselwirkung eines intensiven Lichtstrahls mit einer NLO-Substanz dritter Ord-

$$\mu = \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + (\gamma/8)E_0^3 \cos(\omega t) + (\gamma/24)E_0^3 \cos(3\omega t) + \dots \quad (j)$$

nung erzeugt eine Polarisierungskomponente mit der Frequenz der zweiten Oberwelle. In ähnlicher Weise wird bei einer makroskopischen Probe die Erzeugung der zweiten Oberwelle durch die Suszeptibilität  $\chi^{(3)}$  des Materials ausgedrückt. Man beachte, daß  $\beta$  unabhängig von seinem Vorzeichen den jeweils gleichen Einfluß auf physikalische Effekte und auf das Potential ausübt, ein positives  $\gamma$  jedoch ein anderes elektronisches Potential erzeugt als ein negatives. Läßt man auf ein NLO-Material dritter Ordnung eine starke Spannung einwirken, so ändert sich sein

Brechungsindex; das Vorzeichen von  $\gamma$  bestimmt dann, ob der Beitrag dritter Ordnung zum Brechungsindex positiv oder negativ ist. Für weitergehende Diskussionen sei auf die Literatur verwiesen<sup>[2b, 26, 32, 34]</sup>.

### 3. Experimente zur nichtlinearen Optik

Ein entscheidender Aspekt für Fortschritte bei den Untersuchungen zur nichtlinearen Optik war die Entwicklung experimenteller Techniken zur Bestimmung und Messung der NLO-Aktivität einer Probe. Dabei wurden in den vergangenen Jahren mehrere Methoden angewendet, die im folgenden kurz erklärt werden.

1. *Die Kurtz-Pulvermethode*<sup>[41–44]</sup>: Diese Technik war die erste, die für die Untersuchung metallorganischer Proben herangezogen wurde. Dabei wird eine pulverförmige Probe mit einem Laser bestrahlt; wenn die Probe SHG-Aktivität zeigt, wird das bei der Frequenz der ersten Oberwelle emittierte Licht fokussiert und mit dem einer Referenzprobe wie Quarz oder Harnstoff verglichen, um das Ausmaß der SHG-Aktivität zu erhalten. Die Methode ist hervorragend geeignet, wenn viele pulverförmige Proben untersucht werden sollen, sie gilt jedoch nur als halbquantitativ, und geringe Unterschiede in den relativen SHG-Aktivitäten sind wahrscheinlich nicht signifikant<sup>[45]</sup>. Die Ergebnisse hängen von der Teilchengröße ab, und je nach dem Lösungsmittel der Umkristallisation kann man unterschiedliche SHG-Aktivitäten ein und derselben Probe erhalten. Die gemessene Aktivität hängt sowohl von der molekularen ( $\beta$ ) als auch von der makroskopischen Polarisierbarkeit ( $\chi^{(2)}$ ) ab, so daß die Pulvermethode nicht verlässlich ist, wenn Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gefunden werden sollen<sup>[34]</sup>.

2. *Feldinduzierte Frequenzverdoppelung (EFISH, electric field induced second harmonic generation)*: Das EFISH-Experiment<sup>[46–49]</sup> ermöglicht Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und liefert eine Projektion des  $\beta$ -Vektors auf die durch das Dipolmoment des Moleküls ( $\mu$ ) definierte Richtung. Die gasförmige, flüssige oder gelöste Probe wird in ein starkes Gleichspannungsfeld gebracht, um die statistisch orientierten molekularen Dipole im Medium auszurichten<sup>[40]</sup>. Abbildung 3 zeigt die Versuchsanordnung<sup>[46, 50, 51]</sup>. Meist werden

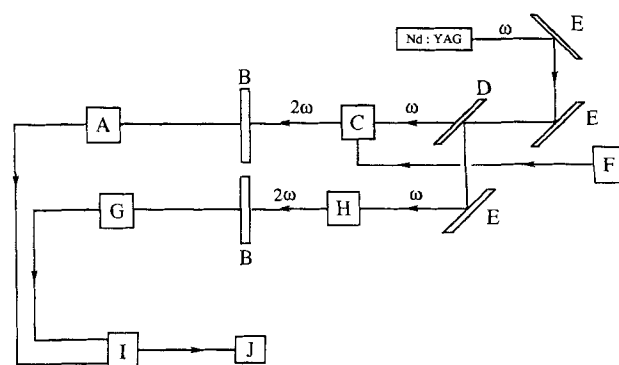


Abb. 3. Schematische Darstellung des Aufbaus für eine EFISH-Messung. A = Photoelektronenvervielfacher und Monochromator (Referenz), B = Filter, C = Zelle, D = Strahlteiler, E = Spiegel, F = Hochfrequenzpuls-Generator, G = Photoelektronenvervielfacher und Monochromator (Probensignal), H = Referenzkristall, I = Integrator, J = Aufzeichneinheit.

die Proben in einem geeigneten Solvens gelöst, und es wurden Methoden entwickelt<sup>[46]</sup>, um die Beiträge von Lösungsmittel und Probe zu unterscheiden. Die Interpretation von EFISH-Experimenten kann schwierig sein, wenn das Molekül keine deutliche Charge-Transfer-Achse längs der Richtung des Dipols besitzt<sup>[35, 52]</sup>. Beim Experiment entsteht eine Oberwelle aus drei Wellen, d. h. der induzierten nichtlinearen Polarisierung liegt ein Vorgang dritter Ordnung zugrunde, zu dem auch die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  beiträgt<sup>[26, 35, 45]</sup>.  $\gamma$  wird jedoch in der Regel aus Experimenten zur zweiten Oberwelle (THG, *third harmonic generation*) erhalten und vom Wert des EFISH-Versuchs abgezogen, um  $\beta$  zu bestimmen. Bei Verbindungen mit einer ausgeprägten Ladungsverschiebung allerdings ist  $\mu\beta$  sehr viel größer als  $\gamma$ , und der Beitrag dritter Ordnung wird hier oft vernachlässigt.

3. *Hyper-Raleigh-Streuung (HRS)*: Diese neuere Technik<sup>[53, 54]</sup> dient zur Bestimmung der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  von NLO-Verbindungen. Von Vorteil gegenüber der EFISH-Methode ist, daß man Werte für  $\beta$  erhält, ohne daß man zusätzlich das Dipolmoment und die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  bestimmen muß.

Bei der HRS-Methode werden intensive Infrarotpulse eines Nd-dotierten YAG-Lasers auf eine thermostatisierte, zylindrische Zelle fokussiert. Ein geringer Anteil des einfallenden Strahls wird zur Überprüfung von Pulsform und -stabilität sowie Lichtintensität auf eine schnelle Photodiode gelenkt. Das Streulicht wird durch ein leistungsfähiges Linsensystem fokussiert, und die wahren Intensitäten des einfallenden Lichtpulses und des Streulichtpulses zweiter Ordnung werden mit einem „gated integrator“ gemessen. HRS ist die einzige Methode, mit der die  $\beta$ -Werte gelöster Salze bestimmt werden können (da EFISH bei leitenden Lösungen nicht eingesetzt werden kann), und für einige gemischtvalente Metallkomplexe wurden in letzter Zeit bemerkenswerte Ergebnisse erhalten<sup>[55]</sup> (siehe Abschnitt 4.3).

4. *Erzeugung der zweiten Oberwelle (THG)*<sup>[45, 56]</sup>: Damit wird ein Vorgang beschrieben, bei dem ein Laserfeld der Grundfrequenz  $\omega$  durch nichtlineare Polarisierung der Probe ein kohärentes optisches Feld der Frequenz  $3\omega$  erzeugt. Damit kann man die unverfälschte elektronische Nichtlinearität dritter Ordnung bestimmen, ohne daß Komplikationen durch Beiträge der Orientierung oder molekularer Bewegungen berücksichtigt werden müssen<sup>[22, 57, 58]</sup>; die Methode gilt als schnelles und verlässliches Verfahren zur Bestimmung von  $\gamma$  für Moleküle in Flüssigkeiten oder Lösungen. Es ist dabei jedoch zu bedenken, daß viele NLO-Substanzen dritter Ordnung im sichtbaren Bereich und im nahen Infrarotbereich absorbieren, wodurch die Bestimmung ihrer elektronischen Hyperpolarisierbarkeit erschwert wird<sup>[45]</sup>.

5. *Entartetes Vier-Wellen-Mischen (DFWM, degenerate four wave mixing)*<sup>[14, 15, 59, 60]</sup>: Dies ist die zweite häufig verwendete Methode zur Untersuchung von NLO-Substanzen dritter Ordnung. Dabei treten drei Laserstrahlen der gleichen Frequenz in einer Probe in Wechselwirkung. Die nichtlineare Wechselwirkung führt zur Entstehung eines vierten Strahls, dessen Intensität dem Produkt der eingestrahnten Intensitäten und dem Quadrat der Suszeptibilität  $\chi^{(3)}$  der makroskopischen Probe proportional ist. Nötigenfalls erhält man die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  aus der Beziehung  $\gamma = \chi^{(3)}/L^4 N$ , wobei

$N$  die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und  $L$  der Faktor für das lokale Feld ist. Für die Separierung der Einzelbeiträge zu den DFWM-Signalen ist es unerlässlich, daß mit ultrakurzen Pulsen gearbeitet werden kann. Beiträge der Orientierung oder molekularer Bewegungen können die nichtlinearen optischen Eigenschaften beeinflussen; dies erschwert die Entwicklung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für den rein elektronischen Anteil von  $\gamma$ <sup>[45]</sup>.

Weitere Methoden zur Messung von NLO-Effekten sind das optische Kerr-Gate<sup>[61]</sup>, die lineare elektrooptische (LEO)-Modulation<sup>[62]</sup> sowie Interferenz- und Prismentechniken nach Maker<sup>[63–65]</sup>.

In der Regel benötigt man eine Kombination mehrerer Methoden, um die NLO-Eigenschaften einer Substanz vollständig zu untersuchen. Dabei muß man allerdings beim Vergleich von NLO-Aktivitäten, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, vorsichtig sein, da die Bedingungen und die zur Messung genutzten Effekte nicht gleich sind.

Für eine vollständige und detaillierte Diskussion aller Methoden sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

## 4. Substanzen für die nichtlineare Optik zweiter Ordnung

Beim Entwurf von NLO-Substanzen zweiter Ordnung wurden beträchtliche Fortschritte erzielt, da man in den letzten Jahren herausgefunden hat, welche Faktoren zu einer starken Hyperpolarisierbarkeit führen. Es gibt zwar noch Diskussionen zur Bedeutung und zu kleinen Änderungen dieser Faktoren, die folgenden Grundvoraussetzungen für NLO-Aktivität werden jedoch allgemein akzeptiert:

1. polarisierbare Substanzen (Die Elektronen müssen weit von ihrer Gleichgewichtsposition entfernt werden können.)
2. asymmetrische Ladungsverteilung (Donor-Acceptor-Substitution)
3. mobile konjugierte  $\pi$ -Elektronen
4. nichtpunktsymmetrische Packung im Kristall (Dies ist durch ein Chiralitätszentrum erreichbar.)

Will man voraussagen, ob neue Substanzen als NLO-Materialien einsetzbar sind, hat sich ein Zwei-Schritt-Modell auf der Basis elektronischer Eigenschaften<sup>[14, 15]</sup> als hilfreich erwiesen. Nach diesem Modell müssen NLO-Moleküle folgende Eigenschaften haben: a) einen angeregten Zustand mit geringem energetischem Abstand zum Grundzustand, b) große Oszillatorstärken für elektronische Übergänge vom Grund- in angeregte Zustände und c) stark unterschiedliche Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand<sup>[15a, 66, 67]</sup>. Diese Anforderungen werden am besten von dipolaren, leicht polarisierbaren  $\pi$ -Donor-Acceptor-Systemen mit einer Ladungsübertragung von elektronenschiebenden zu elektronenziehenden Gruppen erfüllt. Es wurden große Anstrengungen unternommen, um insbesondere an leicht substituierbaren organischen Verbindungen die optimalen Kombinationen von Acceptor- und Donorgruppen zu ermitteln<sup>[22, 49, 68]</sup>. Als allgemeine Schlußfolgerung ergab sich, daß die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit ( $\beta$ ) mit zunehmender Konjugationslänge größer wird. Mit dem Zwei-Schritt-Modell konnte man jedoch zeigen, daß es eine optimale Kombination von Donor- und Acceptorgruppen gibt, die

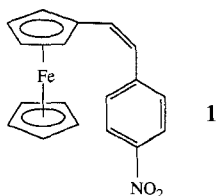
zu einem maximalen Wert für  $\beta$  führt<sup>[69]</sup>, und daß die stärkste Acceptorgruppe nicht unbedingt zur stärksten NLO-Aktivität führt<sup>[68a]</sup>. Auch theoretische Arbeiten<sup>[69–71]</sup> ergaben dieses Maximum und die anschließende Abnahme des  $\beta$ -Wertes sowie die Aussage, daß es für jedes Donor-Acceptor-Paar eine bestimmte Länge für jede mögliche Brücke gibt, bei der  $\beta$  ein Maximum erreicht. Die Forschungen haben sich jahrelang auf die Entwicklung stärkerer Acceptoren und Donoren konzentriert, und der Struktur der Brücke zwischen den beiden Endgruppen wurde nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Ergebnisse aus jüngster Zeit deuten darauf hin, daß dies nicht klug ist; beispielsweise hat man herausgefunden, welche Bindungslänge bei einer Polyenbrücke optimal ist<sup>[52, 72]</sup>, und man hat erkannt, daß auch die Wechselwirkung zwischen den Donor- und Acceptororbitalen und den Brückenorbitalen von Bedeutung ist<sup>[73]</sup>.

Vergrößert man die Konjugationslänge zwischen Donor und Acceptor, wird die Polarisierbarkeit signifikant verstärkt. Dies beruht im allgemeinen darauf, daß der energetische Abstand zwischen den beteiligten Zuständen kleiner und das Übergangsdipolmoment größer wird. Der Einfluß verschiedener konjugierter Ketten ist gut untersucht<sup>[74–76]</sup>. Aus Arbeiten über einige Polyen-, Stilben- und Phenylhexatrien-Derivate weiß man, daß Brücken mit Benzolringen beim Entwurf von NLO-Substanzen mit hohen  $\beta$ -Werten vermieden werden sollten<sup>[52]</sup>.

Doch auch bei Molekülen mit einem hohen  $\beta$ -Wert kann eine SHG-Aktivität ausbleiben. Eine weitere Voraussetzung ist die Bildung nichtpunktsymmetrischer Kristalle, und da etwa 70 % aller achiralen Moleküle in punktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, stellt dies ein größeres Problem dar. Zu seiner Lösung kamen viele Vorgehensweisen zur Herstellung azentrischer Kristalle, die eine SHG-Aktivität zeigen können, zum Einsatz: 1) der Einbau von chiralen Bausteinen<sup>[77, 78]</sup>, 2) Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[77, 79–81]</sup>, 3) ionische Chromophore<sup>[82, 83]</sup>, 4) sterische Hinderung<sup>[116]</sup>, 5) Nutzung von Einschlußphänomenen<sup>[84–87]</sup>, 6) Langmuir-Blodgett-Techniken<sup>[19]</sup>, 7) Cokristallisation<sup>[88]</sup> und 8) Verminderung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>[89]</sup>. Mit diesen Methoden gelang es mehr oder weniger erfolgreich, eine für SHG-Aktivität günstige Anordnung der Dipole zu erreichen.

#### 4.1. Metallocene

Als Green et al. im Jahre 1987 berichteten<sup>[90]</sup>, daß ein Ferrocenderivat eine exzellente SHG-Aktivität zeigte, war dies der erste Beweis dafür, daß metallorganische Verbindungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik zweiter Ordnung von großem Nutzen sein könnten. Dies hat dazu geführt, daß Metallocene die in diesem Zusammenhang am gründlichsten untersuchten Verbindungen sind. Das *cis*-Ferrocenderivat **1** wurde unter-

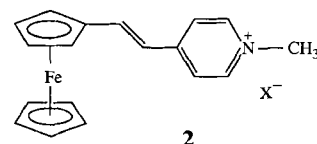


sucht, da es in einer nichtpunktsymmetrischen Raumgruppe kristallisiert (dagegen ist das *trans*-Isomer wegen seines Symmetriezentrums nicht SHG-aktiv). **1** zeigt Solvatochromie: Man findet im UV/Vis-Spektrum zwei Banden (bei 340 und 492 nm) in *N,N'*-

Dimethylformamid und drei (bei 320, 406 und 462 nm) in Heptan. Man beachte, daß eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit des UV/Vis-Spektrums einer Verbindung (d. h. Solvatochromie) ein guter erster Indikator für eine mögliche NLO-Aktivität ist. Kurtz-Pulvermessungen bei 1064 nm zeigten, daß die SHG-Aktivität von **1** 62mal so groß ist wie die der Harnstoff-Vergleichsprobe<sup>[90]</sup>. Daß Metallocenderivate sehr leicht Redoxreaktionen eingehen, sollte auch zu einer leichten Ladungsübertragung über das konjugierte  $\pi$ -System und damit zu hohen  $\beta$ -Werten führen. Die Donorstärke der Metallocene wird auf die geringe Bindungsenergie der Elektronen am Metall zurückgeführt; die Stärke ihrer SHG-Aktivität läßt sich durch Strukturmodifizierungen, die auch das Redoxpotential ändern, beeinflussen. Auf der Grundlage der Bindungsenergien und Redoxpotentiale waren jedoch größere molekulare Hyperpolarisierbarkeiten zu erwarten, als tatsächlich beobachtet wurden<sup>[35]</sup>. Die Autoren vertreten die Ansicht, daß die  $\pi$ -Orbital-Geometrie zu einer ungenügenden Kopplung zwischen dem Zentralmetall und den Substituenten führt und dadurch die Donorstärke des Metallzentrums verringert wird. Bei einer Reihe von Alkenylidindieisen-Komplexen<sup>[91]</sup> wurde eine verbesserte Kopplung und eine direkte Verknüpfung des Metalls mit dem organischen Acceptorsystem erreicht. Verbindungen wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}(E)\text{-C=CH-C}_6\text{H}_4\text{-p-N}(\text{CH}_3)_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$  besitzen eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung, aber wegen einer ungünstigen Anordnung der Chromophore im Kristallgitter eine geringere SHG-Aktivität als erwartet (Kurtz).

Daraus ergaben sich weitere Arbeiten über ähnliche Ferrocenylverbindungen von Bandy et al.<sup>[92]</sup> und Marder et al.<sup>[93, 94]</sup>. Verbindungen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-CH=CHR})]$  mit  $R = p\text{-NO}_2\text{-}$ ,  $p\text{-CN-}$ ,  $p\text{-CHO-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ,  $(E)\text{-CH=CH-}p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$  und  $\text{-C=CH-CH=C(NO}_2\text{)O}$  zeigten SHG-Aktivitäten (Pulvermessungen), die 1.2- bis 17mal größer waren als die von Harnstoff<sup>[92]</sup>. Die Einführung einer Methylgruppe an dem Cyclopentadienyl(Cp)-Ring mit der Acceptoreinheit führte zu Asymmetrie und optischer Aktivität und trug dazu bei, daß die SHG-Aktivität größer war als bei den analogen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH=CHR})$ -Verbindungen.

Die größte bisher gemessene SHG-Aktivität einer metallorganischen Verbindung erhielt man in der Reihe von Salzen **2**<sup>[93, 94]</sup>. Die bei Pulvermessungen erhaltene SHG-Aktivität hängt vom Gegenion  $X^-$  ab (wie bei organischen Salzen<sup>[82, 83]</sup>) und ist mit  $I^-$  als Anion 220mal größer als die von Harnstoff (Tabelle 2).



Interessanterweise werden die bei Pulvermessungen ermittelten Werte kleiner, wenn Eisen durch Ruthenium ersetzt wird. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß Ruthenium elektronenärmer als Eisen und daher ein schlechterer Donor ist und daß die untersuchten Rutheniumverbindungen dazu neigen, in punktsymmetrischen Raumgruppen zu kristallisieren<sup>[94]</sup>.

Vor kurzem wurde eine systematische Untersuchung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit einiger Ferrocen- und Ruthenocenderivate durchgeführt<sup>[35, 95, 96]</sup>. Es handelte sich um den

Tabelle 2. SHG-Aktivität einer Reihe von Salzen des Typs **2** (gemessen an Pulverproben) [94].

X	SHG-Aktivität [a]
I	220
Br	165
Cl	0
BF <sub>4</sub>	50
NO <sub>3</sub>	120
B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	13
PF <sub>6</sub>	0.05
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	13

[a] Gemessen bei einer Wellenlänge von 1907 nm.

in Abbildung 4 dargestellten Verbindungstyp  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{X}_5)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH=CH)}_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Y})]$ . Dabei variierte man das Zentralmetall M, die Acceptorgruppe Y = NO<sub>2</sub>, COCH<sub>3</sub>, CN, CHO, die Stereochemie an den Doppelbindungen (*cis* und *trans*), die Konjugationslänge *n* und die elektronenschiebenden Substituenten X am Cp-Ring, um im Detail zu verstehen, welche strukturellen Parameter die molekulare Hyperpolarisierbarkeit beeinflussen. Es zeigte sich, daß 1) Pentamethylderivate (X = Me) ein größeres Dipolmoment besitzen und größere NLO-Aktivität zeigen, 2) der  $\beta$ -Wert von Ferrocenen größer ist als der von Ruthenocenen und 3) die Konjugationslänge einen starken Einfluß ausübt, wobei eine Verbindung mit zwei Doppelbindungen einen viel höheren  $\beta$ -Wert ( $66.0 \times 10^{-30}$  esu) hat als die entsprechende Verbindung mit nur einer Doppelbindung ( $31.0 \times 10^{-30}$  esu).

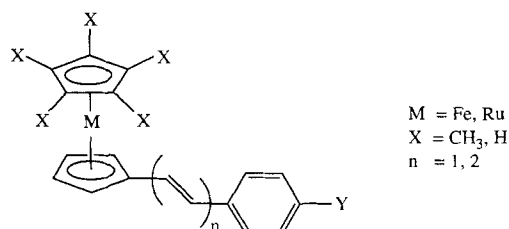


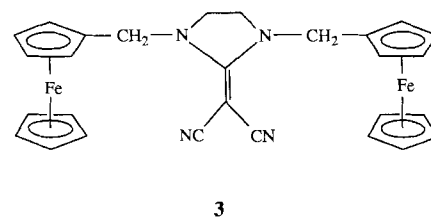
Abb. 4. Metallocene mit konjugierten olefinischen Substituenten.

Ferrocencarbaldehyd war die Ausgangsverbindung für eine Reihe von Ferrocenyl-Schiff-Basen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH=NR})]$  (z.B. R = NCH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NO<sub>2</sub>) und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CN)<sup>[97, 98]</sup>. Man beobachtete zwar eine beträchtliche Solvatochromie, die Verbindungen kristallisierten jedoch in einer punktsymmetrischen Raumgruppe. Das Ferrocenylimin  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH=N(C}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2\text{)})]$  zeigte zwar eine gewisse NLO-Aktivität; diese war jedoch gering, sie betrug nur ein Drittel der von Harnstoff. Die Verbindung kristallisierte nicht-punktsymmetrisch, die Raumgruppe P222 führt aber zu einer makroskopischen Kompensation der Dipolarität des Moleküls.

Marder et al.<sup>[99–101]</sup> nutzten die Ferrocenylgruppe als Elektronendonator in einigen Donor-Acceptor-substituierten Organoboranen des Typs  $[(E)\text{-Do-CH=CH-B(Mes)}_2]$  und  $[\text{Do-C}\equiv\text{C-B(Mes)}_2]$  mit Do = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$  und Mes = Mesityl. Dreifach koordiniertes Bor besitzt ein leeres p-Orbital und ist somit ein starker  $\pi$ -Acceptor. Außerdem waren von einigen  $\pi$ -konjugierten Organoboranen große  $\beta$ -Werte bekannt. Als Folge der leichten Ladungsübertragung

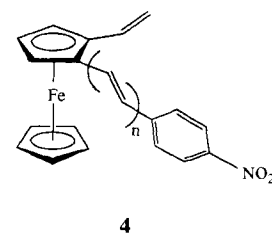
vom elektronenreichen Eisen zum elektronenarmen Bor erhielt man für  $[(E)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH=CH-B(Mes)}_2)]$  einen  $\beta$ -Wert von  $24 \times 10^{-30}$  esu.

Darüber hinaus wurden weitere Donor(Ferrocen)-Acceptor-Verbindungen untersucht: 1) 4-Ferrocenyl-2'-methyl-4'-nitroazobenzol<sup>[102]</sup> ist ein polarisierbares dipolares Molekül. Es kristallisiert jedoch in einer punktsymmetrischen Kopf-Schwanz-Anordnung, und dies führt dazu, daß keine NLO-Aktivität auftritt. 2) Für das 1,3-Diazolidin **3** fand man bei Pulvermessungen

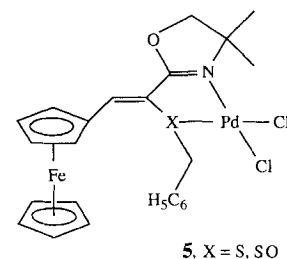


ein SHG-Signal, allerdings nur von geringer Intensität<sup>[103]</sup>. 3) Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Donor-Acceptor-substituierte Acetylene berichtet<sup>[104, 105]</sup>. So ist die SHG-Aktivität von Ferrocenyl(phenyl)acetylen bei 1907 nm 3.7mal so groß wie die von Harnstoff. Sie ist jedoch etwa 15mal kleiner als die der ähnlichen Ferrocenylethylenverbindung **1**<sup>[90]</sup>.

Um sicherzustellen, daß eine Substanz in einer nicht-punktsymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, führten Green et al.<sup>[106]</sup> den chiralen (+)-DIOP-Liganden (DIOP = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan) bei einer Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(+)\text{-diop}\}(p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{R}')]\text{PF}_6$  ein (R' = Donor- oder Acceptorgruppe). Mit R = NO<sub>2</sub> verhält sich das Ferrocenylfragment über die d- $\pi^*(\text{NC})$ -Orbitale gegenüber der NO<sub>2</sub>-Acceptorgruppe als Donor; dies führt zu einer SHG-Aktivität, die 38mal so groß ist wie die von Harnstoff. Aufgrund der Überlegung, daß das Fehlen eines Symmetriezentrums eine Eigenschaft chiraler, enantiomerenreiner Verbindungen ist, synthetisierten Togni und Rihs<sup>[107]</sup> einige enantiomerenreine Ferrocenderivate **4** als NLO-Substanzen. Da sie zudem ein konjugiertes Donor-Acceptor-System enthalten, rechnete man mit hoher SHG-Aktivität; leider kristallisieren die Verbindungen aber in einer paarweise antiparallelen Anordnung, und dies führte zu geringen SHG-Aktivitäten.



Doisneau et al.<sup>[108]</sup> stellten einige Eisen(Ferrocenyl)-Palladium-Komplexe her, bei denen die Ferrocenylgruppe über eine Ethylenbrücke mit einer elektronenziehenden Dihydrooxazolgruppe verknüpft ist (**5**). EFISH-Messungen der freien Ferrocenylliganden lieferten vernünftige Werte für  $\beta$ , und die NLO-Aktivität wurde bei Koordination mit Pd<sup>II</sup> ( $\rightarrow$  **5**) noch um den Faktor 2 verstärkt. Das



Metall-Ion zieht vermutlich Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren der Heteroatome ab. Weitere Arbeiten zu Metallocenen widmeten sich beispielsweise Polymeren mit Ferrocenyl-Acceptorgruppen in der Seitenkette<sup>[109]</sup> und neuartigen  $\eta$ -Aren- $\eta$ -Cp-Rutheniumkomplexen (Aren = Thiophen, Nitrobenzol, *N,N*-Dimethyl-4-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin)<sup>[110]</sup>. Während das (Ferrocenyl)methylmethacrylat-Polymer<sup>[111]</sup> eine SHG-Ausbeute liefert, die viermal so groß ist wie die des Quarz-Standards, muß bei den anderen Verbindungen die NLO-Fähigkeit erst noch gezeigt werden.

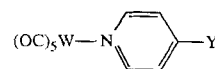
Marks, Ratner und Kanis<sup>[112]</sup> berichteten vor kurzem über elegante und gründliche theoretische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen als NLO-Chromophore zweiter Ordnung. Mit genauen, Chemie-orientierten und rechengünstigen ZINDO-SOS-Formalismen wurden Ferrocene wie **2**<sup>[113]</sup>, (Aren)tricarboxylchromkomplexe<sup>[113]</sup> sowie Stilbazol- und (Pyridin)pentacarbonylverbindungen von Elementen der Gruppe 6<sup>[114]</sup> untersucht. Durch den Vergleich berechneter Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta$  mit kürzlich erhaltenen EFISH-Daten an metallorganischen Verbindungen in Lösung konnten die Autoren die Verlässlichkeit ihres theoretischen Ansatzes belegen, bekannte molekulare NLO-Aktivitäten erklären und chemische Modifizierungen zur Optimierung der Hyperpolarisierbarkeit bei metallhaltigen chromophoren Verbindungen vorschlagen.

Eine der Schlußfolgerungen war, daß metallorganische Chromophore eine hochpolarisierte und stark gekoppelte Bindungsumgebung am Metall besitzen müssen, wenn sie gute NLO-Eigenschaften aufweisen sollen. Wichtiger ist jedoch der Beweis, daß effiziente quantenchemische Methoden zum Verständnis der Hyperpolarisierbarkeit herangezogen werden können und man sie daher nutzen kann, um neue chromophore Gruppen mit optimalen NLO-Eigenschaften zu entwerfen.

## 4.2. Metall- und Pyridinmetall-Carbonylkomplexe

Im Jahre 1986 wurde eine große Zahl übergangsmetallorganischer Komplexe mit Metallen der Gruppe 6 und Carbonyl- sowie Aren-, Pyridin- oder chiralen Phosphanliganden mit Pulvermethoden auf SHG-Aktivität untersucht<sup>[136]</sup>. Die (Aren)-carbonylkomplexe vom Typ  $[M(CO)_n(\eta\text{-Aren})L_{3-n}]$  mit  $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $L = \text{Phosphan}$  und  $n = 0-3$  kristallisieren aber im allgemeinen in punktsymmetrischen Raumgruppen, so daß die  $\chi^{(2)}$ -Werte verschwinden. Das gleiche Problem trat bei den (Carbonyl)pyridin-Metallkomplexen auf, deren SHG-Aktivität zwischen 0.04 und 1.0 (bezogen auf Harnstoff) lag. Man hatte aus mehreren Gründen angenommen, daß (Aren)-carbonyl-Metallkomplexe eine signifikante NLO-Aktivität zeigen sollten: Im langwelligen Spektralbereich beobachtet man intensive Metall  $\rightarrow$  Ligand-CT-Banden mit einer Verstärkung des Dipolmoments, und die Arenliganden liefern eine größere Zahl delokalisierten Elektronen und damit Konjugation. Vor diesem Hintergrund untersuchten Cheng et al.<sup>[95]</sup> eine Reihe von  $(\eta^6\text{-Aren})\text{tricarboxyl-Chromkomplexen}$  des Typs  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X})(\text{CO})_3]$  mit  $X = \text{H, OCH}_3, \text{COOCH}_3, \text{NH}_2$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Die  $\beta$ -Werte waren jedoch wieder klein und änderten sich bei Variation von X wegen der schlechten Konjugationsverknüpfung im System kaum. Einige Bipyridinmetallkomplexe

$[\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_4]$ ,  $M = \text{Mo, Cr, W}$ , und  $[\text{M}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ ,  $M = \text{Pt, Pd}$ , zeigten ebenfalls SHG-Aktivität ähnlich der von Harnstoff. Dagegen lieferte eine Reihe von Pentacarbonyl(pyridin)-wolfram- $\sigma$ -Komplexen **6** einige interessante Ergebnisse bei EFISH-Messungen<sup>[95, 115]</sup>. Bei diesen Verbindungen entsteht durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem leeren d-Orbital am Wolfram eine  $\sigma$ -Bindung. Gute Überlappung der Pyridin- $\pi$ -Orbitale mit dem  $d_{xz}$ - und dem  $d_{yz}$ -Orbital ermöglicht eine zusätzliche  $\pi$ -Donorbindung zum Zentralmetall, das im Grundzustand wegen der fünf Carbonylliganden als  $\pi$ -Acceptor fungiert. Im Unterschied zu den  $\pi$ -Arenetricarbonyl-Chromkomplexen beobachtete man hier deutliche NLO-Effekte (die Werte waren mit denen bekannter organischer Systeme wie *p*-Nitroanilin<sup>[115b]</sup> vergleichbar) sowie einen Einfluß des *para*-Substituenten auf den  $\beta$ -Wert.

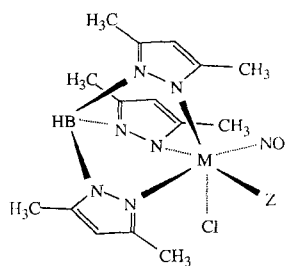


**6**,  $Y = \text{H, NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CHO, COCH}_3$

Carbonylmetallkomplexe wurden bei der Herstellung von Wirt-Gast-Verbindungen verwendet. Das Fehlen von SHG-Aktivität ist das Ergebnis der ausgeprägten Tendenz von Dipolen, in einer antiparallelen (punktsymmetrischen) Anordnung zu dimerisieren. Macht man den Hohlraum relativ zum Gastmolekül klein, wird eine Kopf-Schwanz-Anordnung der Dipole elektrostatisch begünstigt, und dies führt zu SHG-aktiven Substanzen. Wirtverbindungen wie Thioharnstoff, Tris-*o*-thymotid und Clathrate bilden mit metallorganischen Verbindungen polare Einschlußkomplexe; mehr als 60% davon erwiesen sich als SHG-aktiv<sup>[116, 117]</sup>. Abhängig vom Wirt-Gast-Verhältnis können die Substanzen in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. So zeigt ein Komplex aus Thioharnstoff und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (3:1) eine SHG-Aktivität von 2.3 bezogen auf Harnstoff, während die nichtkomplexierte Verbindung inaktiv ist. Auch Einschlußverbindungen mit  $[(\eta^4\text{-Trimethylenmethan})\text{Fe}(\text{CO})_3]$  und  $[(\text{Cyclohexadienyl})\text{Mn}(\text{CO})_3]$  wurden mit einigem Erfolg eingesetzt<sup>[184]</sup>.

## 4.3. Oktaedrische Metallkomplexe

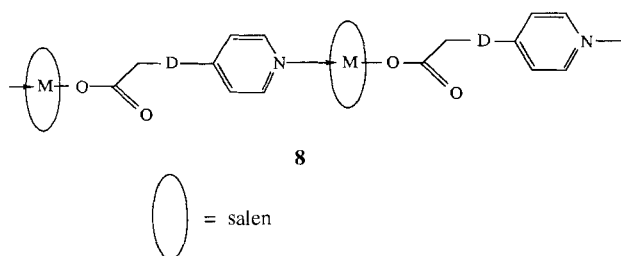
In der zweiten Hälfte der achtziger Jahre fand man heraus, daß Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{NO})\text{LXZ}]$  mit  $M = \text{Mo, W}$ ,  $L = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$ ,  $X = \text{I, Cl}$ ,  $Z = \text{O, NH, OPh, NC}_4\text{H}_4, \text{NHPh, SPh}$  ausgezeichnete SHG-Eigenschaften besitzen. Entscheidend ist dafür das Redoxverhalten dieser Verbindungen, wobei die 16-Elektronenspezies  $[\text{M}(\text{NO})\text{LXZ}]$  ( $Z = \text{O}$  oder  $\text{NH}$ ) als elektronenziehende und die 17-Elektronenspezies  $[\text{M}(\text{NO})\text{LXZ}]^-$  als elektronenschiebende Gruppe fungieren<sup>[118, 119]</sup>. Zunächst war es vielleicht überraschend, daß auch, wenn das Zentralmetall ein Chiralitätszentrum war, und bei chiralen Liganden<sup>[138]</sup> die SHG-Aktivität gering war, aber dann fand man heraus, daß in der Elementarzelle jeweils zwei Moleküle gegeneinander angeordnet sind. Die Einführung der sperrigen und elektronenschiebenden Ferrocenylgruppe brachte mehr Erfolg, und Komplexe des Typs **7** mit  $M = \text{Mo, W}$ ,  $Z = 4\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-4'-Fc}$  sowie  $M = \text{W, Mo}$ ,  $Z = 4\text{-NHC}_6\text{H}_3(3\text{-Me)-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-4'-Fc}$  ( $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ ) zeigten eine SHG-Aktivität, die 59-, 53- bzw. 123mal



7

größer war als die von Harnstoff. Modifizierungen der Komplexbausteine ergaben, daß ohne die  $[M(NO)LCI]$ - und insbesondere ohne die  $[Fe-C_6H_4N_2C_6H_4]$ -Gruppierung keine oder nur eine geringfügige SHG-Aktivität auftrat<sup>[38]</sup>.

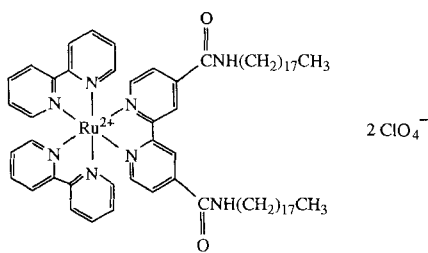
Thompson et al.<sup>[120, 121]</sup> untersuchten monomere, dimere und oligomere Komplexe **8** (hauptsächlich Manganverbindungen) mit dem vierzähligen Liganden salen (*N,N'*-Bis(salicylidenamino)ethylen), der wegen seiner geringen Absorption im



8

sichtbaren Bereich und seiner Neigung zu planarer Koordination ausgewählt wurde. Außerdem enthielten diese Komplexe einen difunktionellen Liganden, der sowohl eine dative als auch eine kovalente Bindung zum Metall bilden kann. Die ersten Ergebnisse waren aus Strukturgründen nicht ermutigend, doch sollten solche Probleme durch die Einführung chiraler Brückenliganden lösbar sein.

Sakaguchi et al.<sup>[122]</sup> zeigten anhand des Ruthenium(II)-Tris(2,2'-bipyridin)-Komplexes **9** die Bedeutung von Metall → Ligand-Charge-Transfer-Übergängen für die NLO-Aktivität. Der  $\beta$ -Wert von **9** liegt in der Größenordnung



9

$70 \times 10^{-30}$  esu, d.h. er ähnelt dem der früher untersuchten organischen Verbindung 2-Methyl-4-nitroanilin<sup>[123]</sup>. Weitere untersuchte Rutheniumkomplexe besaßen die allgemeine Formel  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)_2L]PF_6$ , wobei L eine Reihe von Liganden, darunter auch substituierte Nitrile, sein kann<sup>[124]</sup>. EFISH-Messungen der Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung bei 1064 nm zeigten, daß Art und Länge der Konjugation einen deutlichen Einfluß auf diese haben. So beträgt beim Biphenylliganden ( $-C_6H_4-C_6H_4-OC_{12}H_{25}$ ) der  $\beta$ -

Wert  $20 \times 10^{-30}$  esu, während das System mit einem einzelnen Phenylring einen Wert von  $3.5 \times 10^{-30}$  esu besitzt.

In jüngerer Zeit durchgeführte Hyper-Rayleigh-Streuungsmessungen an gemischtvalenten Metallkomplexen erwiesen sich als sehr interessant<sup>[55]</sup>. Man nahm an, daß gemischtvalente Verbindungen, die sich durch einen Charge-Transfer-Übergang zwischen Metallen unterschiedlicher Oxidationsstufe auszeichnen, eine starke NLO-Aktivität aufweisen könnten. Für das zweikernige Komplex-Ion  $[(CN)_5Ru(\mu-CN)Ru(NH_3)_5]^-$  und ein ähnliches metallorganisches Ion,  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)_2(\mu-CN)Ru(NH_3)_5]^{3+}$ , wurden  $\beta$ -Werte von über  $10^{-27}$  esu ermittelt; diese Werte gehören zu den größten, die man bisher in Lösung bestimmt hat. Die Energie des Charge-Transfer-Übergangs läßt sich leicht modifizieren, so daß für diesen Chromophortyp ein beträchtliches Potential im Hinblick auf NLO-Aktivität zu erwarten ist.

In anderen Arbeiten wurden unsymmetrische Alkynylruthenium-<sup>[125, 126]</sup> und -osmiumkomplexe<sup>[126]</sup> mit elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen untersucht (Abb. 5).

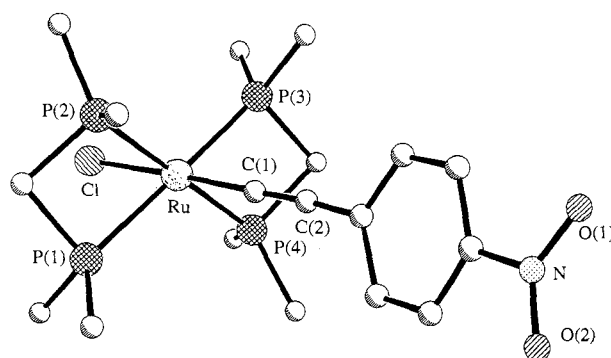


Abb. 5. Struktur der Donor-Acceptor-Verbindung  $[ClRu(dppm)_2(C \equiv C-C_6H_4-p-NO_2)]$  im Kristall (die Wasserstoffatome und die Phenylgruppen der Phosphanliganden sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet).

Die Ergebnisse erster Messungen zur SHG-Aktivität an Pulverproben<sup>[126]</sup> waren jedoch enttäuschend, da die Verbindungen in punktsymmetrischen Raumgruppen kristallisierten.

#### 4.4. Quadratisch-planare Metallkomplexe

Quadratisch-planare Metallkomplexfragmente des Typs  $[M(PEt_3)_2X]$  ( $M = Ni, Pd, Pt, X = Cl, Br, I$ ) sind ausgezeichnete Elektronendonoren, und so erhielt man mit aromatischen Acceptorgruppen Donor-Acceptor-Komplexe mit NLO-Aktivität<sup>[127]</sup>. In Tabelle 3 sind die aus Pulvermessungen erhaltenen SHG-Aktivitäten dieser Verbindungen aufgelistet. Generell zeigten die *p*-Nitroverbindungen die größte Aktivität (bis zu 14mal die von Harnstoff), wobei die Werte vom Metall, vom Halogenoliganden und vom zusätzlichen Substituenten am Benzolring abhingen. EFISH-Messungen an ähnlichen Palladium- und Platinverbindungen des Typs  $[ML_2XY]$  (mit  $L = PEt_3$ ,  $X = Br, I$ ,  $Y = \sigma-C_6H_4NO_2$  und  $\sigma-C_6H_4CHO$ ) bestätigten

Tabelle 3. SHG-Aktivitäten von Komplexen des Typs *trans*-[M(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X(2-Y-4-Z-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)].

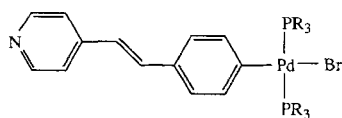
M	X	Y	Z	SHG-Aktivität [a]
Pt	Br	H	NO <sub>2</sub>	4.2
Pt	I	H	NO <sub>2</sub>	5.0–8.0 [b]
Pt	Br	H	CHO	1.5–3.4 [b]
Pt	Br	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	2.0–14.0 [b]
Pt	Br	NO <sub>2</sub>	H	0.8
Pd	I	H	NO <sub>2</sub>	2.3
Pd	Br	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	5.0–10.0 [b]
Pd	Br	H	CHO	2.3

[a] Bezogen auf Harnstoff. [b] Die Schwankung der Werte ist darauf zurückzuführen, daß mehrere Proben vermessen wurden; die Werte hängen wahrscheinlich von der Teilchengröße ab.

diese Trends<sup>[95]</sup>. Der *para*-Substituent steht hier in Konjugation mit dem Zentralmetall und hat wie erwartet einen signifikanten Einfluß auf die Hyperpolarisierbarkeit; der  $\beta$ -Wert der Nitroverbindung ist dabei wegen des stärkeren elektronenziehenden Effekts größer als der des Aldehyds. Metall, Halogen und Phosphan üben ebenfalls wieder einen, wenn auch geringeren Einfluß auf  $\beta$  aus.

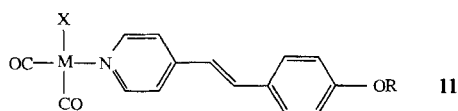
Einige lineare, Donor-Acceptor-substituierte Platinbis(acetylide) des Typs *trans*-[Pt(PMe<sub>2</sub>Ph)(C $\equiv$ CX)(C $\equiv$ CY)] (X =  $\pi$ -Donor, z.B. MeO, MeS, Me<sub>2</sub>N, Y =  $\pi$ -Acceptor, z.B. CN, NO<sub>2</sub>)<sup>[128, 129]</sup> kristallisieren in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen und zeigen passable SHG-Aktivitäten. Interessant war die Frage nach dem Einfluß des Zentralmetalls als Bindeglied zwischen organischem Donor und Acceptor. Des weiteren wurden ähnliche Donor-Acceptor-substituierte Metallacetylide des Typs [(CO)<sub>5</sub>Mn–C $\equiv$ C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C $\equiv$ C–Pd(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] synthetisiert<sup>[130]</sup>, für die man ein interessantes NLO-Verhalten zweiter Ordnung erwartet; dies muß jedoch noch gezeigt werden.

In jüngerer Zeit haben quadratisch-planare Metallkomplexe mit Stilbazolliganden Interesse geweckt. Gibt man *trans*-4'-Brom-4-stilbazol zu [Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], so erhält man die entsprechenden Pd<sup>II</sup>-Komplexe **10**<sup>[131]</sup>. Obwohl diese Verbindungen konju-



**10**, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

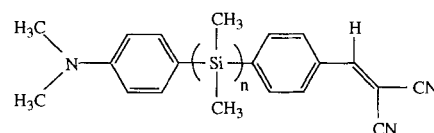
gierte Systeme mit asymmetrischer Ladungsverteilung enthalten, waren die bei Pulvermessungen ermittelten SHG-Aktivitäten wegen der Kristallisation in punktsymmetrischen Raumgruppen nur so groß wie die von Harnstoff oder kleiner. Die Situation bessert sich, wenn eine *cis*-[MX(CO)<sub>2</sub>]-Gruppe (M = Ir<sup>I</sup>, Rh<sup>I</sup>, X = Cl, Br) mit dem Stickstoffatom des Stilbazol-Pyridinrings verknüpft ist und wenn es sich beim 4'-Substituenten um eine chirale, langkettige Alkylgruppe handelt (**11**)<sup>[132, 133]</sup>. Der  $\beta$ -Wert des freien Stilbazols wird bei Koordination an die *cis*-[MX(CO)<sub>2</sub>]-Gruppe größer, d. h. das Metallkomplexfragment ist ein besserer Acceptor als das Stickstoffatom des Pyridinrings. Vorteilhaft ist, daß die Verbindungen



nicht stark farbig sind, aber immer noch eine vernünftige Hyperpolarisierbarkeit aufweisen (Verbindungen, bei denen ein Charge-Transfer-Term die Hauptkomponente von  $\beta$  ist, sind normalerweise stark farbig), da so ihr Transparenzbereich und folglich ihr potentieller technischer Einsatzbereich größer sind. Die SHG-Aktivität ist klein, aber nicht Null, was zeigt, daß die chirale Alkylgruppe R die Kristallpackung nur wenig beeinflußt.

#### 4.5. Siliciumkomplexe

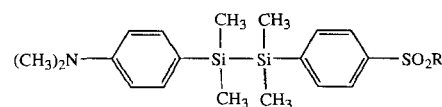
Im Jahre 1990 wurde eine Reihe von substituierten Silanen hergestellt (**12**), bei denen Donor- und Acceptorgruppe durch



**12**, n = 1, 2, 6

Siliciumatome getrennt waren<sup>[134, 135]</sup>. Wie EFISH-Messungen zeigten, wird die Hyperpolarisierbarkeit mit steigender Zahl an Siliciumatomen größer; dies ist auf  $\sigma$ -Delokalisierung entlang der Si-Si-Kette zurückzuführen, die außerdem noch besser polarisierbar ist als C-C-Ketten. Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Verbindungen ist ihre optische Durchlässigkeit. Der Einbau von Silicium in die Kette verschiebt z.B. das Absorptionsmaximum nach 276 nm, d. h. zu einer deutlich kleineren Wellenlänge als bei einem Standard-Donor-Acceptor-Polyen wie *p*-Nitroanilin ( $\lambda_{\text{max}}$  = 365 nm).

Polycarbosilane<sup>[136]</sup> des Typs [–C $\equiv$ C–SiPh<sub>2</sub>–C $\equiv$ C–Z–]<sub>n</sub> mit Aren- und Acetyleneinheiten in der Hauptkette wurden mit vielen Areneinheiten Z hergestellt, z.B. mit Fluoren-2,7-, Bipyridin-2,2'-, Anthracen-9,10-, Thiophen-2,5- und 5-Cyano-2-hydroxybenzol-1,3-diyl. Die NLO-aktiven Donor-Acceptor-Gruppen befinden sich in einem Abschnitt der Polymerhauptkette, und man fand schon vielversprechende NLO-Aktivitäten; detaillierte Untersuchungen stehen allerdings noch aus. Schließlich wurde auch eine Reihe von *p*-substituierten Diphenylsilanen mit Dimethylaminodonor- und Sulfonylacceptorgruppen synthetisiert (**13**)<sup>[137]</sup>. Die  $\beta$ -Werte dieser Verbindungen sind etwa so groß wie die der analogen Verbindungen **12**<sup>[134]</sup>.

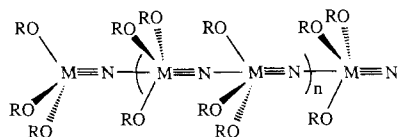


**13**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

#### 4.6. Nitridometallverbindungen

Die schon seit einiger Zeit bekannten Nitridoverbindungen des Typs [(RO)<sub>3</sub>M $\equiv$ N]<sup>[138, 139]</sup> kristallisieren in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen und liegen als lange Ketten mit alternierenden kurzen Dreifach- und langen Einfachbindungen

vor. Hopkins et al.<sup>[140]</sup> stellten eindimensionale Polymere  $[(RO)_3M \equiv N]_n$  mit  $M = Mo, W$  und  $R = CMe_3, CMe_2CF_3$  und  $CMe_2Et$  her (**14**) und führten Messungen zur SHG-Aktivität an Pulverproben durch. Überraschenderweise erhielt man nur kleine Werte, die jedoch, wie man zeigen konnte, durch die Art des Alkoxidoliganden und die Länge der konjugierten  $[MN]_n$ -Kette beeinflusst werden.



14

Zuletzt seien Pentaamminrutheniumkomplexe des Typs  $[(NH_3)_5Ru \equiv C-R-C \equiv NRu(NH_3)_5](PF_6)_5$  erwähnt ( $R = C_6H_4, C_6H_2(CH_3)_2$ ), von denen man NLO-Aktivität erwartet; der Beweis steht jedoch noch aus, da sich die Verbindungen bei Bestrahlung mit Laserlicht zersetzen<sup>[141]</sup>.

## 5. Substanzen für die nichtlineare Optik dritter Ordnung

Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die zu NLO-Effekten dritter Ordnung führen, sind noch wenig bestimmt. Anders als beim Entwurf von NLO-Materialien zweiter Ordnung, für den es einige klar definierte Regeln gibt, fehlen solche für die Planung von NLO-Verbindungen dritter Ordnung noch weitgehend. Man weiß jedoch, daß sich Polymere mit ausgedehnter  $\pi$ -Konjugation dafür eignen und daß eine Verstärkung der Konjugation, d. h. eine große Konjugationslänge, eine Möglichkeit ist, große NLO-Effekte dritter Ordnung (THG) zu erhalten<sup>[10, 142, 143]</sup>. Eine ausgedehnte Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen führt zu einer großen anharmonischen Komponente der nichtresonanten elektronischen Oszillationen<sup>[144]</sup>. Im Jahre 1973 wurde berichtet, daß  $\chi^{(3)}$  mit steigender Zahl der Atome in langkettigen Molekülen größer wird<sup>[145]</sup>; später wurde dann postuliert, daß Strukturen mit langen konjugierten  $\pi$ -Systemen ideale Voraussetzungen für große  $\chi^{(3)}$ -Werte sind<sup>[146]</sup>. Die Entdeckung leitfähiger Polymere mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen als Ladungsträgern in den achtziger Jahren führte zu vermehrtem Interesse an den NLO-Effekten dritter Ordnung. Heute konzentrieren sich die meisten Forschungsaktivitäten auf konjugierte Polymere wie Polyacetylene, Polythiophene und eine Reihe von Halbleitern<sup>[2a]</sup>. Die organischen Enin-Systeme erreichten bereits einen Sättigungswert der NLO-Aktivität, so daß überlegt werden muß, wie die elektronischen Gegebenheiten und die Anordnung im Kristallgitter beeinflusst werden können. Metallorganische Polymere enthalten ausgedehnte Systeme delocalisierter  $\pi$ -Elektronen und weitere Eigenschaften, die zu großen  $\chi^{(3)}$ -Werten führen könnten. Übergangsmetalle werden so eingebaut, daß einige ihrer d-Orbitale mit den Orbitalen der konjugierten  $\pi$ -Elektronen der organischen Wiederholungseinheit überlappen. Somit entsteht in der Polymerkette ein ausge-

dehntes System delocalisierter Elektronen. Durch die Liganden am Zentralmetall lassen sich die elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Außerdem existieren bei vielen metallorganischen Polymeren energiearme Charge-Transfer-Übergänge, die es in organischen Systemen nicht gibt.

Für NLO-Effekte dritter Ordnung existiert kein Symmetrieverbot, und man hofft, durch klugen Einbau von Komplexfragmenten grundsätzlich neuartige NLO-Materialien dritter Ordnung zu erhalten, die ohne ausgedehnte delokalisierte Elektronensysteme auskommen.

### 5.1. Metallocene

Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, sind Metallocenderivate wichtige NLO-Substanzen. Über NLO-Verbindungen dritter Ordnung gibt es weniger Arbeiten als über solche zweiter Ordnung, aber Metallocene ermöglichen einen direkten Vergleich zwischen organischen und metallorganischen Verbindungen. Die NLO-Aktivität dritter Ordnung von Metallocenen wie Ferrocen, Hafnocen, Ruthenocen, Zirconocen und Bis(trimethylsilyl)ferrocen wurde anfangs im Hinblick darauf untersucht, sie als „Filter“ einzusetzen, um die Intensität des austretenden Lichts zu begrenzen<sup>[147, 148]</sup>. Die mit dieser Methode erhaltenen  $\gamma$ -Werte waren recht hoch; ihr Ursprung ist wohl elektronischer Natur. Ähnliche Experimente wurden an einigen Lanthanoid-Tris(cyclopentadienyl)metallocenen  $[(\eta^5-Cp)_3M]$ ,  $M = Yb, Nd, Dy, Er, Pr$ , durchgeführt<sup>[149]</sup>. Die Verbindungen zeigten zwar NLO-Aktivität dritter Ordnung, man beobachtete jedoch auch Zwei-Photonen-Absorptionen, die sie für technische Anwendungen nur begrenzt einsetzbar machen<sup>[150, 151]</sup>.

An einigen symmetrischen Acetylderivaten wurde eine THG-Analyse durchgeführt<sup>[104]</sup>. 1,4-Bis(ferrocenyl)butadiin, eine dieser Verbindungen, besaß einen  $\chi^{(3)}$ -Wert von  $225 \times 10^{-15}$  esu, d. h. einen mehr als doppelt so großen wie die organische Verbindung 1,4-Diphenylbutadiin.

Um weitere Klarheit über die NLO-Eigenschaften von metallorganischen Verbindungen zu gewinnen, wurde eine Reihe von Arylvinyl- und Vinylferrocenderivaten synthetisiert (Abb. 6)<sup>[152]</sup>. Die durch entartetes Vier-Wellen-Mischen bei 602 nm bestimmte zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  war allgemein ziemlich niedrig. Trotzdem lassen sich aus den Daten einige wichtige Punkte ableiten: 1) Mit wachsender Länge des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems wird  $\gamma$  schnell größer (wie auch bei organischen Systemen), bis ein oberer Grenzwert erreicht wird, ab dem weitere Konjugation keinen Einfluß mehr auf  $\gamma$  hat<sup>[151]</sup>. 2) Die wirksame Konjugationslänge ist durch die Ausdehnung des Arylvinylsystems gegeben; die Ferrocenylgruppe spielt hierbei keine besondere Rolle. 3)  $\pi$ -Elektronen werden über das Ferrocenzentrum hinweg weniger gut delocalisiert als über eine Doppelbindung oder einen Benzolring. 4) Der d-d-Übergang am Ferrocenyl-Eisenatom liefert, anders als d- $\pi^*$ - und  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge, keinen signifikanten Beitrag zur NLO-Aktivität.

Interessant sind auch Ferrocenyl- und Bis(ferrocenyl)alkine und -polyene, und 1,8-Bis(ferrocenyl)octatetraen wurde auf NLO-Aktivität dritter Ordnung untersucht<sup>[153]</sup>. Mit EFISH-Techniken (THG-Messungen an farbigen Verbindungen kön-

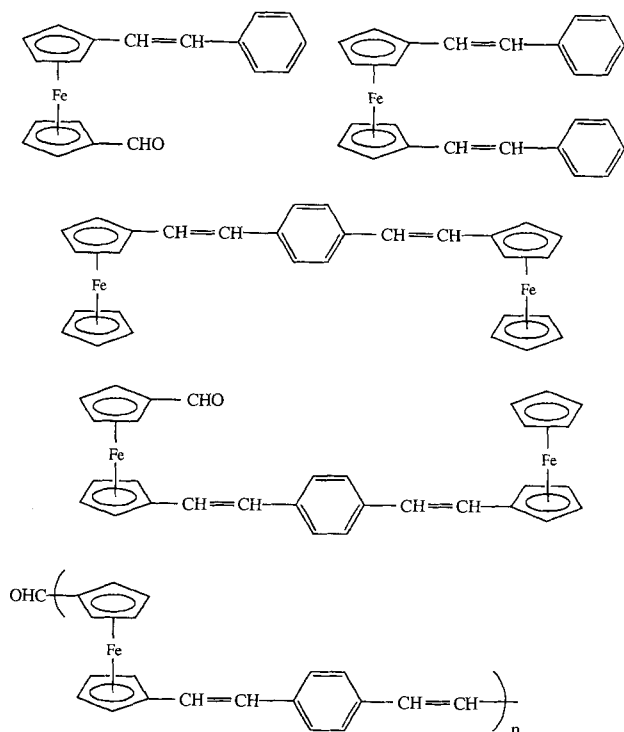


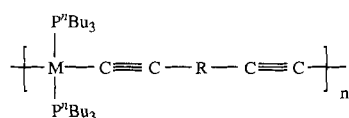
Abb. 6. Einige Arylvinylferrocenderivate, die auf NLO-Effekte dritter Ordnung getestet wurden.

nen durch Resonanzverstärkung beeinflusst werden) erhielt man einen Wert von  $110 \times 10^{-34}$  esu, der dem linear konjugierter Verbindungen ähnlicher Länge ähnelt<sup>[154]</sup>. Man nimmt an, daß bei etwa gleicher Konjugationslänge konjugierte Dreifachbindungen weniger zu einem hohen  $\gamma$ -Wert beitragen als konjugierte Doppelbindungen.

Die Attraktivität von NLO-Ferrocenylverbindungen (begründet in ihrer Luft-, thermischen und photochemischen Beständigkeit und in den zahlreichen präparativen Variationsmöglichkeiten) führte dazu, daß weitere Ferrocenylpolymere hergestellt wurden: 1) Hauptkettenhomopolymere<sup>[109, 111]</sup> und 2) Ferrocenylacetylene<sup>[155]</sup>. Für beide Typen muß die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit jedoch noch bestimmt werden.

## 5.2. Metallapolyin-Polymere

Der Einbau von Metallen der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt) in konjugierte Acetylenketten durch Hagihara et al.<sup>[156, 157]</sup> war die erste Synthese metallhaltiger organischer Acetylenpolymere (15). Es stellte sich heraus, daß diese Verbindungen interessante flüssigkristalline<sup>[158]</sup>, magnetische und elektronische und schließlich auch interessante NLO-Eigenschaften dritter Ordnung aufweisen<sup>[159–161]</sup>. Die Hyperpolarisierbarkeit (und häufig



15, M = Ni, Pd, Pt, R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*, -

auch die Löslichkeit) erwies sich als viel größer als bei den entsprechenden rein organischen Verbindungen. Die in Tabelle 4 zusammengestellten  $\gamma$ -Werte einiger Metallapolyine wurden mit THG- und DFWM-Techniken ermittelt. Die Art des Metalls, der Aren-Spacer und die Konjugationslänge sind, wie sich zeigte, alle von Bedeutung für die Größe von  $\gamma$ .

Tabelle 4. Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung einiger Platina- und Palladapolyine.

Verbindung	$\gamma$ [ $10^{-36}$ esu]
	56
	102
	390
	181
	856

In den letzten Jahren gab es recht viele weitere Arbeiten über metallhaltige Acetylenpolymere. Lewis et al.<sup>[162]</sup> stellten mit Bis-(trimethylstannyl)diin-Liganden  $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CSnMe}_3$  (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Polymere mit quadratisch-planar (Ni, Pd, Pt) oder oktaedrisch (Fe, Ru, Os, Rh, Co) koordinierten Metallzentren her. Abbildung 7 zeigt eine Ru-Ausgangsverbindung für die Synthese solcher Polymere. Das Hauptinteresse galt bei diesen Polymeren ihrer möglichen Rolle als elektronische Leiter, und daher wurden zahlreiche Untersuchungen zu optischen Eigenschaften und Leiterbandlücken

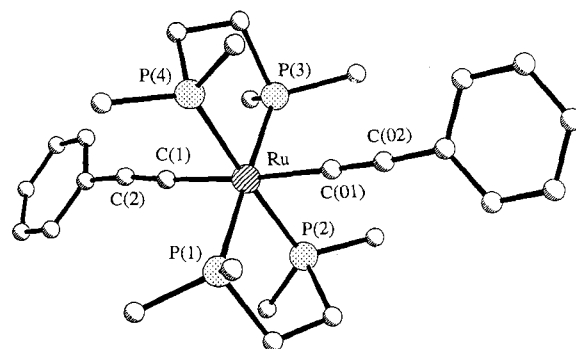


Abb. 7. Struktur von  $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ , einer Ausgangsverbindung zur Herstellung metallhaltiger alkinischer Polymere, im Kristall (die Wasserstoffatome und die Phenylgruppen der Phosphanliganden sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht gezeichnet).

( $\pi$ - $\pi^*$ ) durchgeführt. Bis heute sind keine Arbeiten über NLO-Effekte dritter Ordnung bekannt. Andere physikalische Untersuchungen zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen entlang der Polymerkette deuten jedoch darauf hin, daß diese Verbindungen im Hinblick auf NLO-Anwendungen ein hohes Potential besitzen.

Carty et al.<sup>[163]</sup> berichteten über die Synthese linearer Acetylide des Typs  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{R}]$ , während Marder et al.<sup>[129, 164, 165]</sup> durch direkte Alkin-C-H-Addition an nieder-valente Metallkomplexe eine Reihe von metallhaltigen Polyinen herstellten. Die möglichen Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Übergänge ( $d_n-p_n^*$ ) sollten zu hervorragenden NLO-Aktivitäten dritter Ordnung führen.

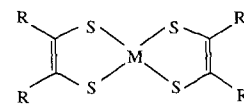
### 5.3. Polysilane und -germane

Diese konjugierten Polymere unterscheiden sich deutlich von  $\pi$ -konjugierten Verbindungen mit einem Kohlenstoffgerüst und haben interessante NLO-Eigenschaften<sup>[166–170]</sup>. Die Silan- oder Germanpolymere bestehen aus einer Silicium- bzw. Germaniumhauptkette mit zwei organischen Resten an jedem Kettenatom. Es handelt sich zwar um ein System, das keine  $\pi$ -Bindungen enthält, aber die Überlappung zwischen den  $\sigma$ -Orbitalen ist so groß, daß man von einem delokalisierten  $\sigma$ -System sprechen kann<sup>[166]</sup>. Daraus ergeben sich einige nützliche Eigenschaften: a) Die Verbindungen sind im Bereich des sichtbaren Lichts durchlässig und zeigen starke Absorption im nahen UV-Bereich (anders als  $\pi$ -konjugierte Polymere, die normalerweise im sichtbaren Bereich absorbieren). b) Sie sind sehr gut löslich, lassen sich hervorragend verarbeiten und können dünne Filme sehr guter optischer Qualität bilden. c) Sie sind gegenüber thermischen und Umgebungseinflüssen stabil. Zusammen mit der NLO-Aktivität eröffnet dies viele Möglichkeiten für technische Anwendungen. Erste THG-Untersuchungen<sup>[167, 168]</sup> zeigten, daß Silicium-  $[\text{Si}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2]_n$  ( $\chi^{(3)} = 1.3 \times 10^{-12}$  esu) und Germaniumpolymere  $[\text{Ge}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2]_n$  mit organischen Verbindungen, z.B. Poly(phenylvinyl) ( $\chi^{(3)} = 7.8 \times 10^{-12}$  esu) vergleichbar sind. Weiterhin fand man, daß der  $\chi^{(3)}$ -Wert von  $[\text{MeSiPh}]_n$  bei Änderung der Temperatur konstant bleibt, sich aber bei Variation der Filmdicke ändert. Erhöht man z.B. die Filmdicke von 120 auf 1200 nm, wird auch  $\chi^{(3)}$  größer und ändert seinen Wert von  $1.9 \times 10^{-12}$  auf  $4.2 \times 10^{-12}$  esu. Bei  $[\text{Si}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2]_n$  hingegen, das konformativ flexibler ist, zeigt  $\chi^{(3)}$  eine gewisse Temperaturabhängigkeit. Es ist bei 53 °C niedriger als bei 23 °C. Die NLO-Aktivitäten einer Reihe von Polysilanen mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten sind in Tabelle 5 zusammengestellt<sup>[171]</sup>.  $\chi^{(3)}$  hängt anscheinend von der Orientierung

des Polymers ab; bei Verbindungen mit einfachen Alkylsubstituenten gibt es zwischen Silanen und Germanen wenig Unterschied. Der Einbau von Seitenketten mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen und die Optimierung der Polymerorientierung werden dieser Verbindungsklasse als NLO-Materialien noch mehr Bedeutung verleihen.

### 5.4. Endithiolatometallkomplexe

Diese Komplexe weisen einen intensiven, energiearmen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang im nahen Infrarotbereich auf<sup>[172]</sup>, dessen Lage durch Änderung des Metallatoms, der Substituenten oder des Ladungszustands des Liganden verschoben werden kann. Wegen ihrer optischen Stabilität wurden sie als Q-Schalter in Lasern eingesetzt. Eine Reihe von Komplexen vom Typ **16** wurde auf ihre NLO-Aktivität dritter Ordnung untersucht<sup>[149, 173]</sup>; man fand  $\chi^{(3)}$ -Werte von  $7.16 \times 10^{-14}$  bis  $3.8 \times 10^{-11}$  esu. Ein Platinkomplex mit Cyanosubstituenten besitzt z.B. einen  $\chi^{(3)}$ -Wert von  $4.2 \times 10^{-12}$  esu, während der entsprechende Wert eines analogen Nickel-Selen-Komplexes mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen  $1.4 \times 10^{-13}$  esu beträgt. Ebenfalls ein hoher  $\chi^{(3)}$ -Wert ( $3.67 \times 10^{-11}$  esu) kennzeichnet den Komplex **16**,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ . Man sollte jedoch beachten, daß bei diesen Verbindungen Resonanzverstärkung auftreten kann, da sie zwischen 700 und 1400 nm absorbieren.



**16**,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$

Da starke Ein- oder Zwei-Photonen-Absorptionen eine Substanz als optischen Schalter nutzlos machen können, wurde eine Maßzahl als Leitlinie eingeführt<sup>[134, 149]</sup>: Ein kleiner Wert (vorzugsweise kleiner als 1) der Größe  $2\lambda\beta/n_z$  ( $\lambda$  ist die Laserlicht-Wellenlänge,  $\beta$  hier der Absorptionskoeffizient für die Zwei-Photonen-Absorption und  $n_z$  der nichtlineare Brechungsindex) ist die Voraussetzung für den Einsatz einer Substanz als optischer Schalter in Wellenleitern. Es stellte sich heraus, daß die Komplexe **16** mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  ein großes Potential für den technischen Einsatz aufweisen, während dies bei den analogen Diphenylkomplexen nicht der Fall ist. Derzeit sind Arbeiten zur Herstellung polymerer Enthiolatosysteme und zum Erreichen besserer Verarbeitbarkeit durch ihren Einbau in Wirt-Gast-Systeme oder Seitenkettenpolymere im Gange.

Metallkomplexe der verwandten Verbindungen *o*-Aminothiophenol (ABT) und Thiophenol haben sich ebenfalls als sehr interessant erwiesen<sup>[174]</sup>. Der Einbau eines Metall-Ions erhöht  $\chi^{(3)}$  von ABT, und so erhält man für einen Nickel-ABT-Komplex den hervorragenden Wert von  $2.0 \times 10^{-9}$  esu.

Tabelle 5. Absorptionsmaxima und  $\chi^{(3)}$ -Werte einer Reihe von Polysilanen.

Polymer	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\chi^{(3)}$ [ $10^{-12}$ esu] [a]
Poly(methylphenylsilan)	339	7.2
Poly(ethylphenylsilan)	338	5.3
Poly( <i>n</i> -hexylphenylsilan)	346	6.2
Poly( <i>para-tert</i> -butylphenyl)methylsilan)	332	4.9
Poly( <i>n</i> -hexyl- <i>n</i> -pentylsilan)	318	2.3
Poly((4-methylpentyl)silan)	319	1.8

[a] Gemessen bei 23 °C und einer Wellenlänge von 1064 nm.

### 5.5. Phthalocyaninatometallkomplexe

Die Phthalocyanine sind eine äußerst interessante und nützliche Verbindungsklasse. Sie verfügen über ein sehr stark delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, und man kann sie als zweidimensional betrachten. Bei den meisten anderen Verbindungen mit NLO-Aktivität dritter Ordnung sind die  $\pi$ -Elektronen entlang

einer Hauptkette delokalisiert, d. h. sie sind pseudo-eindimensional. Daraus ergeben sich einige Einschränkungen. Zudem wird  $\gamma$  zwar mit zunehmender Länge des eindimensionalen  $\pi$ -Elektronensystems größer, aber bei einer gewissen Länge der Polymerkette tritt Sättigung (bezogen auf die Wiederholungseinheit) auf<sup>[72]</sup>. Dies ist möglicherweise auf Defekte in der Polymerkette zurückzuführen, aber vielleicht auch auf die Limitierungen eines eindimensionalen Systems. Daher interessiert man sich besonders für die zweidimensionalen  $\pi$ -konjugierten Phthalocyaninsysteme und vor allem für ihre Komplexe mit Metallen (Abb. 8).

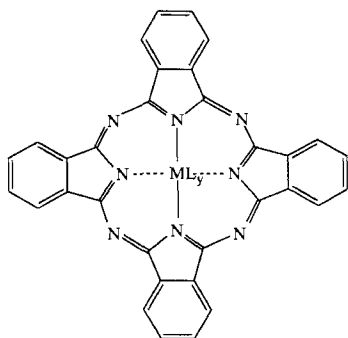


Abb. 8. Allgemeine Struktur von Metallophthalocyaninen.

ren. Bis zu 70 verschiedene Metalle können als Zentralatom fungieren, so daß die Eigenschaften der Komplexe den jeweiligen Anforderungen sehr gut angepaßt werden können. In den letzten Jahren haben mehrere Arbeitsgruppen Phthalocyanine ( $H_2Pc$ ) und die entsprechenden metallierten Verbindungen (MPc) untersucht. Ho et al.<sup>[175]</sup> beschäftigten sich mit dünnen, polykristallinen Filmen von Chlorogallium- und Fluoroaluminium-Phthalocyaninen, bei denen die Halogenoliganden an das Metall gebunden waren. Dabei traten unterschiedliche Kristallstrukturen auf, was zu einer Änderung der  $\chi^{(3)}$ -Werte führte.

Die NLO-Aktivität dritter Ordnung wird, wie man weiß, durch den Einbau des Metallatoms und das damit einhergehende Auftreten von  $M \rightarrow L$ - und  $L \rightarrow M$ -CT-Zuständen beträchtlich verstärkt. So ist die THG-Aktivität von Alkoxyderivaten von VOPc um zwei Größenordnungen höher als die des entsprechenden metallfreien Phthalocyanins<sup>[176]</sup>. Dieser Trend ist auch bei DFWM-Messungen an metallfreiem Tetrakis(cumylphenoxy)phthalocyanin und den entsprechenden Platin- und Bleikomplexen ersichtlich (siehe Tabelle 6). Der  $\chi^{(3)}$ -Wert der Platinverbindung lag bei  $2 \times 10^{-10}$  esu, eine Zehnerpotenz über dem der Bleiverbindung (ca.  $2 \times 10^{-11}$  esu) und 50mal größer als der des unkomplexierten Phthalocyanins. Die Unterschiede in den  $\chi^{(3)}$ -Werten sind auf energetisch tiefliegende Charge-Transfer-Zustände des Moleküls zurückzuführen. Übergangsmetalle wie Platin mit ihren Valenz-d-Orbitalen führen zu viel mehr solchen Zuständen als das Hauptgruppenelement Blei. Diese Charge-Transfer-Zustände existieren in der metallfreien Verbindung nicht und tragen zur beobachteten Verstärkung der nichtlinearen Suszeptibilität bei. Andere Studien konzentrierten sich auf Komplexe mit Co, Ni, Cu, Zn, Pd und Pt. Bei den Metallen der ersten Übergangsreihe nahm  $\gamma$  mit wachsender d-Elektronenzahl ab<sup>[177, 178]</sup>. Ähnliche Beobachtungen und die Ergebnisse von Messungen an einer Reihe von Metallophthalocyaninen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung einiger Metallophthalocyanine (nach Lit.[33]).

Verbindung [a]	Meßverfahren	$\chi^{(3)}$ [ $10^{-12}$ esu]
$H_2PcCP4$	DFWM	4.0
$PbPcCP4$	DFWM	20.0
$PtPcCP4$	DFWM	200.0
$RSiPc$	DFWM	1800.0
$PtPc$	DFWM	200.0
$Sc(Pc)_2$	DFWM	1700.0
$ClGaPc$	THG	25.0
$FAIPc$	THG	50.0
$CuPc$	THG	4.0
$ClInPc$	THG	130.0
$VOPc$	THG	18.5
$TiOPc$	THG	27.0
$CoPc$	THG	0.76
$NiPc$	THG	0.80
$CuPc(C_4H_9S)_4$	THG	3.7
$CuPc(C_{10}H_{21}S)_4$	THG	26.0
$VOPc(C_6H_{13}S)_4$	THG	9.8

[a] CP4 = Tetrakis(cumylphenoxy), R = (OSiMe(Ph)OH)<sub>2</sub>.

Weitere Arbeiten konzentrierten sich auf die Rolle der Substituenten an den aromatischen Ringen des Phthalocyanins. Die lange Alkylthiokette in  $VOPc(C_8H_{17}S)_4$ <sup>[179]</sup> führt zu einer Abnahme von  $\chi^{(3)}$  ( $31.0 \times 10^{-12}$  esu), da das  $\pi$ -Elektronensystem unterbrochen wird. Umgekehrt beobachtet man bei Metallophthalocyaninen mit langen Alkylketten höhere  $\chi^{(3)}$ -Werte, weil durch die sterische Hinderung die Packung und Aggregation der Moleküle erschwert wird.

Die bisher größten Werte für die Hyperpolarisierbarkeit fanden Rao et al.<sup>[180]</sup> bei einigen metallierten Tetrabenzoporphyrinen (Abb. 9). Variiert wurden die Reste R an den *meso*-Posi-

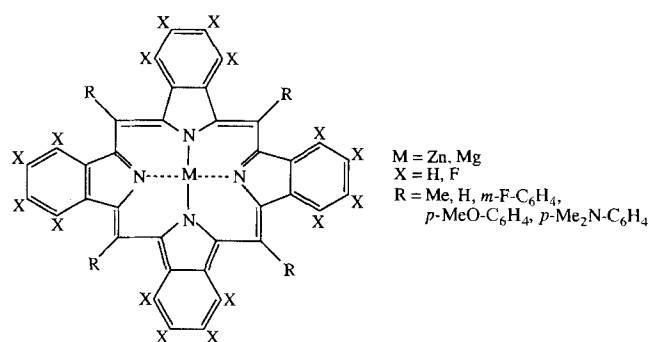


Abb. 9. Allgemeine Struktur von Metalotetrabenzoporphyrinen.

tionen 5, 10, 15 und 20; außerdem wurden die äußeren Benzolringe fluoriert (X). Meist war Zink das Zentralatom, aber auch Magnesium wurde getestet. Die  $\chi^{(3)}$ -Werte lagen im Bereich von  $1.2 \times 10^{-8}$ – $2.8 \times 10^{-8}$  esu. 5,10,15,20-Tetra(*para*-dimethylaminophenyl)tetrabenzoporphyrinatozink besaß wegen der stark elektronenschiebenden Gruppen an den *meso*-Positionen den größten  $\chi^{(3)}$ -Wert.

Wegen anderer Eigenschaften haben Phthalocyanine als optische Begrenzer an Bedeutung gewonnen<sup>[181]</sup>. Bei geringer Intensität des einfallenden Lichts nimmt diese auf dem Weg durch die Probe linear ab; bei sehr hoher Intensität des eingestrah-

Licht tritt in einem NLO-Medium jedoch für die Intensität des austretenden Lichtstrahls bei einem bestimmten Wert Sättigung auf. Auf diese Art kann man Detektoren und besonders das Auge vor hellem Licht schützen.

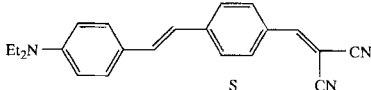
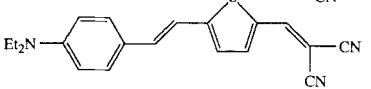
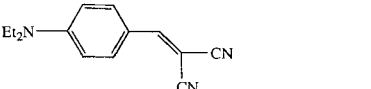
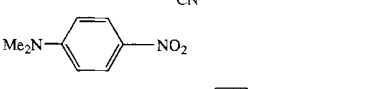
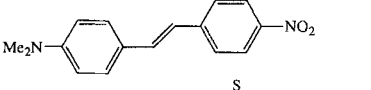
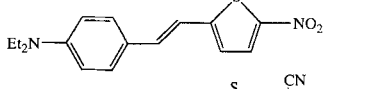
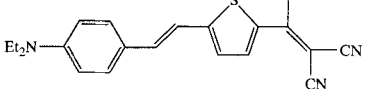
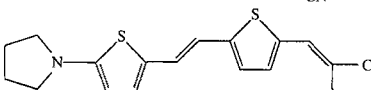
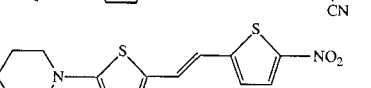
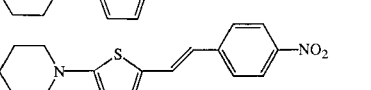
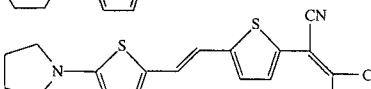
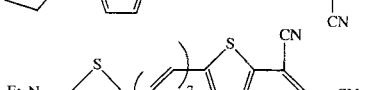
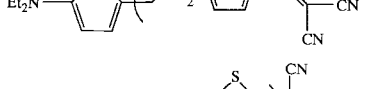
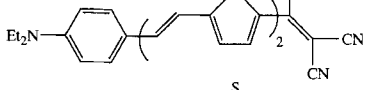
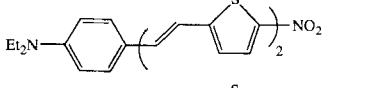
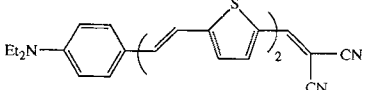
### 5.6. Thiophene

Diese Verbindungen gehören eigentlich nicht zum Thema dieser Übersicht, aber in jüngerer Zeit haben sie als NLO-Substanzen solches Interesse geweckt, daß sie kurz erwähnt werden sollten. Thiophene und Polythiophene wurden auf ihre NLO-Aktivität zweiter bzw. dritter Ordnung vor allem deswegen untersucht, weil die Delokalisierungsenergie von Thiophen ( $117 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) niedriger ist als die von Benzol, dem wichtigsten Spacer und konjugierenden Brückenelement in NLO-Verbindungen ( $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und es damit eine bessere Konjugation ermöglicht<sup>[68d]</sup>. Erste Untersuchungen<sup>[49, 182]</sup>, bei denen der Benzolring in Donor-Acceptor-Verbindungen durch den Thiophenring ersetzt wurde, brachten keine signifikante Verstärkung der NLO-Aktivität ( $\beta\mu$ ). Dagegen hat sich der Einbau von Thiophen bei einigen Donor-Acceptor-substituierten Molekülen vom Stilbentyp als höchst nützlich erwiesen; die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle 7<sup>[68d, 183, 184]</sup>.

Offensichtlich spielen die Donor-Acceptor-Endgruppen eine wichtige Rolle, denn, wie aus Tabelle 7 deutlich wird, Tricyanovinyl-Acceptorgruppen führen zu einer weit größeren Verstärkung der NLO-Aktivität als Dicyanovinyl- oder Nitrogruppen. Darüber hinaus tritt in den Tricyanovinylverbindungen mit ihrer asymmetrischeren Ladungsverteilung eine deutliche Rotverschiebung der Charge-Transfer-Bande auf. Man erkennt jedoch auch, daß der Ersatz von Benzol- durch Thiophenringe einen ähnlichen Einfluß auf die NLO-Aktivität und die Charge-Transfer-Bande hat (man beachte, daß der Ersatz beider Benzolringe in einem System aus zwei Ringen einen wesentlich deutlicheren Effekt mit sich bringt als der von nur einem Ring). Außerdem wird, anders als bei den Verbindungen mit Benzolringen,  $\beta\mu$  erkennbar größer, wenn man die Thiophenkette verlängert: Bei Benzolsystemen wurde ein Grenzwert für  $\beta\mu$  mit wachsender Kettenlänge beobachtet<sup>[185]</sup>, während bei den Thiophensystemen die NLO-Aktivität vom Zwei-Ring-, über das Drei-Ring- zum Vier-Ring-System fast linear größer wird (zweite, vorletzte bzw. letzte Verbindung in Tabelle 7). Für diese Kettenlängen zeigt sich also keine Sättigung.

Bessere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und wirksamere Konjugation waren auch die Beweggründe für die Synthese von Polythiophenen. Sie sind schon lange als leitfähige Polymere bekannt und wurden wegen ihrer ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation in jüngerer Zeit auch als wichtige NLO-Verbindungen dritter Ordnung erkannt. Bei mehreren Untersuchungen<sup>[186, 187]</sup> fand man sehr vernünftige Werte für die Suszeptibilität dritter Ordnung, z.B. einen  $\chi^{(3)}$ -Wert von  $2.7 \times 10^{-7} \text{ esu}$  für das Polythiophensupergitter PBTBQ = Poly[ $\alpha$ -(5,5'-bithiophenyl)benzyliden-block- $\alpha$ -(5,5'-bithiophenchinodimethandiyl)]<sup>[186]</sup>. Untersuchungen zur NLO-Aktivität dritter Ordnung einiger systematisch abgewandelter  $\alpha$ -Terthiophene lieferten ähnliche Ergebnisse wie die Arbeiten zur NLO-Aktivität zweiter Ordnung<sup>[188]</sup>. Der Grenzwert für die Konjugationslänge ist bei

Tabelle 7. Absorptionsmaxima und NLO-Aktivität [a] einiger Thiophenderivate; man erkennt den Einfluß von Endgruppen und Konjugation.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\beta\mu$ [ $10^{-48} \text{ esu}$ ]
	468	1100
	513	1300
	419	300
	370	110
	424	580
	478	600
	640	6200
	584	2600
	516	1040
	460	660
	718	6900
	662	9100
	653	7400
	506	1400
	547	2300
	556	3800

[a] Gemessen in Dioxan bei einer Wellenlänge von 1907 nm.

Polyphenylenen viel kleiner als bei Polythiophenen, und wenn Sättigung eintritt, dann frühestens bei einer Konjugationslänge von  $n = 6$ . Wird ein zentraler Thiophenring durch einen Pyrrol- oder Benzolring ersetzt, so wird  $\gamma$  als Folge der gehinderten

Konjugation kleiner. Und schließlich bewirkt die Einführung von polarisierbaren Einheiten wie Iod- oder Nitrosubstituenten am Ende der Thiophenketten einen Anstieg der Hyperpolarisierbarkeit, da das  $\pi$ -Elektronengerüst durch Einbeziehung dieser Gruppen verlängert wird.

Daher sollte die Einführung metallhaltiger Gruppen in Thiophenderivate große Möglichkeiten zur Verbesserung der NLO-Eigenschaften vieler früher synthetisierter metallhaltiger Verbindungen mit Benzoleinheiten bieten. Erste Untersuchungen<sup>[189]</sup> zur Größe der Bandlücke in den in Abbildung 10 gezeigten Platinapolymere haben diese Ansicht bestärkt.

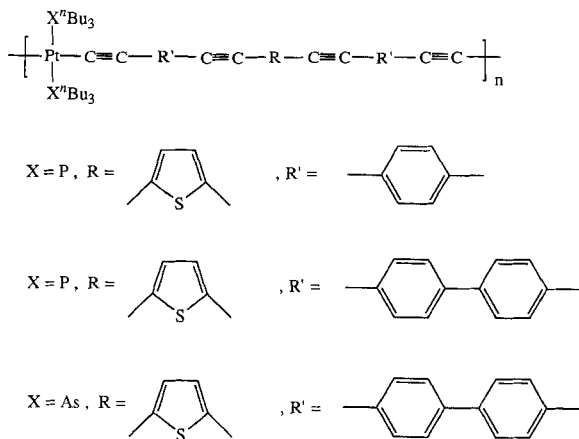


Abb. 10. Platinapolymere mit Thiophen- und Benzolringen als Kettengliedern.  $n = 24-63$ .

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier zusammengestellten Forschungsergebnisse machen deutlich, daß metallorganische Verbindungen vielseitig einsetzbar sind und ein großes Potential als Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaften lassen sich durch die Wahl des Übergangsmetalls, seiner Oxidationsstufe und durch seinen Einbau in unterschiedliche Bindungsverhältnisse und koordinative Umgebungen modifizieren. Beim Entwurf von NLO-Verbindungen zweiter Ordnung macht man kontinuierliche und schnelle Fortschritte, da die zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten gut verstanden sind; für Verbindungen mit NLO-Aktivität dritter Ordnung ist die Lage weniger klar, und jegliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen stecken deshalb noch in den Kinderschuhen. Konjugierte Systeme brachten zwar Erfolge, da jedoch Sättigung auftritt, sind neue Entwürfe vonnöten, wobei der Einbau von polarisierbaren Schweratomen vielleicht ein erster Schritt zur Verbesserung der Hyperpolarisierbarkeit ist. Einige Punkte sind hervorzuheben, z.B. sind die Faktoren, die den Wert von  $\beta$  in organischen Systemen beeinflussen (Art der verbrückenden Gruppe, Donor- und Acceptorstärke), auch für metallhaltige Systeme von Bedeutung. Einige Phthalocyaninato- und Endithiolatokomplexe liefern ermutigende Ergebnisse mit Werten, die technischen Anforderungen schon recht nahe kommen. Präparative Probleme und schlechte Löslichkeit bildeten Hindernisse bei der Entwicklung effizienter Materialien, aber es gibt auch weiterhin Fortschritte. So brachte der Ersatz von Benzol durch Thiophen als Brücken-

gruppe in jüngerer Zeit erhöhte NLO-Aktivität, bessere Löslichkeit und einfachere Synthesewege mit sich.

Metallorganische Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften werden zur Zeit intensiv untersucht; auf diesem Gebiet sind weitere Fortschritte auch dringend erforderlich. So ist es sehr wichtig, die Beziehung zwischen Molekülstruktur und mikroskopischer NLO-Aktivität besser zu verstehen und so die gedankliche Basis für die Einbeziehung neuartiger Moleküle zu schaffen. Man kann theoretische Modelle und Rechenmethoden zur Voraussage der Strukturparameter, die für große NLO-Effekte nötig sind, entwickeln. Der Aufbau von Datenbanken kann dies entscheidend vereinfachen. Es gibt nur sehr wenige systematische Arbeiten, bei denen eine Vielfalt von Verbindungen oder sequentiell aufgebauten Strukturen untersucht wurde. Die wenigen und häufig inkonsistenten Daten (es werden nicht die gleichen experimentellen und theoretischen Methoden verwendet) machen Schlußfolgerungen zu vielen wichtigen Aspekten der molekularen Hyperpolarisierbarkeit schwierig. Sicherlich wären hier verlässliche, schnelle und miteinander kompatible Messungen der NLO-Eigenschaften von Molekülen und Feststoffen hilfreich.

Den physikalischen Eigenschaften der Materialien muß mehr Beachtung zuteil werden, wenn sie kommerziell verwertbare Anwendungen finden sollen. Die technischen Anforderungen sind wichtig, denn sie bestimmen, welche Eigenschaften von NLO-Materialien wirklich erforderlich sind. Die Intensität der NLO-Antwort muß nicht der wichtigste Faktor sein; genauso können optische Durchlässigkeit, gute Verarbeitbarkeit und eine schnelle NLO-Antwort von entscheidender Bedeutung sein. Wahrscheinlich gibt es kein ideales NLO-Material, sondern immer nur eines, das für einen bestimmten Verwendungszweck am besten geeignet ist.

Ich hoffe, daß dieser Übersichtsartikel neues Interesse weckt, denn für ein besseres Verständnis nichtlinearer optischer Eigenschaften und für die Entwicklung einsatzfähiger NLO-Materialien sind verstärkte Forschungsanstrengungen nötig. Die einzigartigen Eigenschaften metallhaltiger Substanzen bedeuten, daß ihnen zweifellos eine wichtige Rolle in diesem Gebiet zukommt. Trotzdem gibt es noch Raum für völlig neue Ideen, die für den Entwurf und die Synthese neuartiger und leistungsfähiger NLO-Substanzen einen Sprung nach vorne bedeuten könnten. Diese Ideen könnten aus der metallorganischen Chemie kommen, mit ihrem organisch-chemischen Hintergrund und über 100 Elementen, die zur Auswahl stehen.

*Mein besonderer Dank gilt Professor Lord Lewis und Dr. Paul Raithby, die mir dieses Teilgebiet der Chemie nahebrachten, für ihre Anregungen, Hilfe und Ratschläge. Weiterer Dank gebührt der Arbeitsgruppe in Cambridge für ihre Kommentare, für ihre Computerkenntnisse und besonders für ihren andauernden Zuspruch. Dem Darwin College, Cambridge, danke ich für die Förderung durch ein „Adrian Research Fellowship“.*

Eingegangen am 12. November 1993 [A 36]

- [1] Für eine molekülorientierte Einführung siehe G. H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim/Helvetica Chimica Acta, Basel, 1993.  
 [2] a) *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (Hrsg.: D. J. Williams) (ACS Symp. Ser. 1983; 233); b) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky) (ACS Symp. Ser. 1991, 455).

- [3] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vols. 1, 2 (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, 1987.
- [4] a) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, *Phys. Rev.* **1961**, 7, 118; b) R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 11, 146; c) R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 17; d) G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, A. Savage, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 234; e) R. C. Miller, G. D. Boyd, A. Savage, *ibid.* **1965**, 6, 77; f) C. Chen, G. Liu, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 203.
- [5] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dzienik, R. G. Smith, A. A. Ballman, K. Nassan, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 72.
- [6] a) *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures* (Hrsg.: L. L. Chang, K. Ploog), Nijhoff, Niederlande, **1985**; b) K. Plog, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 819; *Adv. Mater.* **1989**, 1, 205.
- [7] A. M. Glass, *MRS Bull.* **1988**, 13, 16.
- [8] Y. X. Fan, R. C. Eckhardt, R. L. Byer, R. K. Route, R. S. Fiegelson, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 45, 313.
- [9] a) G. F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1509; b) J. C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund, J. A. Logan, C. W. Dirk, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 1484; c) P. G. Hugard, W. Blau, D. Schweitzer, *ibid.* **1987**, 51, 2183; d) J. Zyss, *J. Mol. Electron.* **1985**, 1, 24; e) C. Dehu, F. Meyers, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6198.
- [10] *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers* (Hrsg.: P. N. Prasad, D. R. Ulrich), Plenum, New York, **1988**.
- [11] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules* (Hrsg.: G. Khanarian), SPIE, Bellingham, WA, USA, **1988**, S. 971.
- [12] *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, 69.
- [13] a) B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *Opt. Spectrosc. Engl. Trans.* **1971**, 30, 503; b) B. L. Davydov, V. V. Dunina, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, *ibid.* **1973**, 34, 267.
- [14] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- [15] a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664; b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631.
- [16] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* **1979**, 50, 2523.
- [17] G. R. Meredith in Lit. [2b], S. 27.
- [18] a) C. Ye, N. Minami, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Macromolecules* **1988**, 21, 2901; b) H. L. Hampsch, J. Yang, C. K. Wong, J. M. Torkelson, *ibid.* **1988**, 21, 526; c) G. R. Meredith, J. G. Van Dusen, D. J. Williams, *ibid.* **1982**, 15, 1385.
- [19] a) R. Popovitz-Biro, K. Hill, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2672; b) G. H. Cross, I. R. Peterson, I. R. Girling, N. A. Cade, M. J. Goodwin, N. Carr, R. S. Sethi, R. Marsen, G. W. Gray, D. Lacey, M. McRoberts, R. M. Scowston, K. J. Toyne, *Thin Solid Films* **1988**, 156, 39; c) T. Richardson, C. G. Roberts, M. E. C. Polywka, S. G. Davies, *ibid.* **1988**, 160, 231; d) I. Ledoux, P. Fremaux, J. P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. McLean, R. A. Hann, P. F. Gordon, S. Allen, *ibid.* **1988**, 160, 217; e) J. D. Swalen, *ibid.* **1988**, 160, 197.
- [20] C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, L. H. Baughman, R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 36, 956.
- [21] G. N. Patel, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1978**, 16, 609.
- [22] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [23] S. K. Kurtz in *Nonlinear Optical Materials -- Laser Handbook*, Vol. 1 (Hrsg.: F. T. Arecchi, E. O. Schultz-DuBois), North-Holland, Amsterdam, **1972**, S. 923.
- [24] S. Singh in *Handbook of Laser Science and Technology*, Part 2 (Hrsg.: R. J. Pressley), Chem. Rubber, Boca Raton, FL, USA, **1971**, S. 3.
- [25] J. Zyss, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 47, 211.
- [26] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690.
- [27] S. Tripathy, E. Cavicchi, J. Kumar, R. S. Kumar, *Chemtech* **1989**, 19, 747.
- [28] C. Flytzanis, J. L. Oudar, *Nonlinear Optics Materials and Devices*, Springer, New York, **1986**.
- [29] G. R. Meredith, *MRS Bull.* **1988**, 13, 24.
- [30] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata in *Photochemistry and Photophysics*, Vol. 5 (Hrsg.: J. F. Rubek, G. W. Scott), Chem. Rubber, Boca Raton, FL, USA, **1991**.
- [31] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, Nr. 2; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, Nr. 2.
- [32] D. M. Burland, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1.
- [33] H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349.
- [34] S. R. Marder in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 136.
- [35] J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227.
- [36] C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chaudhary, C. H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5703.
- [37] G. L. Geoffrey, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, **1979**.
- [38] B. J. Coe, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1485.
- [39] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666.
- [40] C. Flytzanis in *Quantum Electronics: A Treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Rabin, C. L. Tang), Academic Press, New York, **1975**.
- [41] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798.
- [42] J. P. Dougherty, S. K. Kurtz, *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, 9, 145.
- [43] J. M. Halbout, S. Blit, C. L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.* **1981**, QE-17, 513.
- [44] M. J. Rosker, C. L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.* **1984**, QE-20, 334.
- [45] J. W. Perry, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 71.
- [46] K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3572.
- [47] J. L. Oudar, H. Le Person, *Opt. Commun.* **1975**, 15, 258.
- [48] B. F. Levine, C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 445.
- [49] L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643.
- [50] C. G. Bethea, *Appl. Opt.* **1975**, 14, 1447.
- [51] R. S. Finn, J. F. Ward, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 26, 285.
- [52] B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, S. R. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 735.
- [53] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.
- [54] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980.
- [55] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature (London)* **1993**, 363, 59.
- [56] F. Kajzar, J. Messier, *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 2352.
- [57] P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev. [Sect.] A* **1965**, 137, 801.
- [58] P. N. Prasad, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 50.
- [59] R. W. Hellwarth, *Prog. Quantum Electron.* **1977**, 5, 1.
- [60] M. D. Levenson, *IEEE J. Quantum Electron.* **1974**, 10, 110.
- [61] H. Kambara, H. Kobayashi, K. Kubodera, *IEEE Photonics Tech. Lett.* **1989**, 1, 149.
- [62] I. P. Kaminov, *An Introduction to Electro-Optic Devices*, Academic Press, New York, **1974**.
- [63] P. D. Maker, R. W. Terhune, N. Nisenhoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21.
- [64] S. K. Kurtz in *Quantum Electronics* (Hrsg.: H. Rabin, C. L. Tang), Academic Press, New York, **1975**.
- [65] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1667.
- [66] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1070.
- [67] S. J. Lalama, A. F. Garito, *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1179.
- [68] Neuere Beispiele: a) S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006; b) S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 672; c) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, J. W. Perry, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7568; d) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1119.
- [69] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **1991**, 252, 103.
- [70] M. Stahelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.
- [71] S. Ramasesha, P. K. Das, *Chem. Phys.* **1990**, 145, 343.
- [72] S. R. Marder, L.-T. Cheng, C. G. Gorman, B. G. Tiemann, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1775, 19.
- [73] S. M. Risser, D. N. Beratan, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7719.
- [74] J. F. Nicoud, R. J. Twieg in Lit. [3], S. 227.
- [75] R. A. Huijts, G. A. Hasselink, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 209.
- [76] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **1989**, 133, 323.
- [77] J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4160.
- [78] R. J. Twieg, K. Jain, *ACS Symp. Ser.* **1983**, 233, 57.
- [79] J. Zyss, G. Berthier, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3635.
- [80] M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 10.
- [81] T. W. Panunto, Z. Urbanczk-Lipowska, R. Johnson, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7786.
- [82] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, *Science* **1989**, 245, 626.
- [83] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 685.
- [84] W. Tam, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, I. D. Williams, Y. Wang, A. G. Anderson, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 128.
- [85] Y. Wang, D. F. Eaton, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 441.
- [86] S. Tomaru, S. Zembutsu, M. Kawachi, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1207.
- [87] S. D. Cox, T. E. Gier, J. D. Bierlein, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 110, 2986.
- [88] N. Okamoto, T. Abe, D. Chen, H. Fujimara, R. Matsushima, *Opt. Commun.* **1990**, 74, 421.
- [89] J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4800.
- [90] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature (London)* **1987**, 330, 360.
- [91] J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. H. Garcia, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, J. W. Perry, *Polyhedron* **1992**, 11, 1429.

- [92] J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, 69, 219.
- [93] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, B. G. Tiemann, P. C. Groves, K. J. Perry, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, 1147, 108.
- [94] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, W. P. Schaefer, *Organometallics* **1991**, 10, 1896.
- [95] L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, S. R. Marder, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 189, 137.
- [96] S. R. Marder, B. G. Tiemann, J. W. Perry, L.-T. Cheng, W. Tam, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 636.
- [97] A. Houlton, N. Jassim, R. M. G. Roberts, J. Silver, D. Cunningham, P. McArdle, T. Higgins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2235.
- [98] A. Houlton, J. R. Miller, J. Silver, N. Jassim, M. J. Ahmed, T. L. Axon, D. Bloor, G. H. Cross, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 205, 67.
- [99] Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1489.
- [100] Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1991**, 91, 190.
- [101] Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. San, T. B. Marder, I. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 27.
- [102] B. J. Coe, J. D. Foulon, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2032.
- [103] A. Benito, J. Cano, R. Martinez-Manez, J. Paya, J. Soto, M. Julve, F. Lloret, M. D. Marcos, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1999.
- [104] J. W. Perry, A. E. Stiegman, S. R. Marder, D. R. Coulter, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, 69, 189.
- [105] J. W. Perry, A. E. Stiegman, S. R. Marder, D. R. Coulter, D. N. Beratan, D. E. Brinza, F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1988**, 971, 17.
- [106] A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robato, M. L. H. Green, K. K. Lai, A. J. Pulham, S. M. Klueber, G. Galavoine, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 241.
- [107] A. Togni, G. Rihs, *Organometallics* **1993**, 12, 3368.
- [108] G. Doisneau, G. Balavoine, T. F. Fillebeen-Khan, J.-C. Clinet, J. Delaire, I. Ledoux, R. Loucif, G. Puccetti, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 299.
- [109] M. E. Wright, S. A. Svejda, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 602.
- [110] M. Kimura, H. Abdel-Halim, D. W. Robinson, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 365.
- [111] M. E. Wright, E. G. Toplikar, R. F. Kubin, M. D. Saltzer, *Macromolecules* **1992**, 25, 1838.
- [112] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
- [113] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10338.
- [114] D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [115] W. Tam, L.-T. Cheng, J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang, A. E. Feirling, G. R. Meredith, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, G. L. J. A. Rikken, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 158.
- [116] A. G. Anderson, J. C. Calabrese, W. Tamand, I. D. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 392.
- [117] D. F. Eaton, A. G. Anderson, W. Tamand, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1886.
- [118] T. N. Briggs, C. J. Jones, J. A. McCleverty, B. D. Neaves, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1249.
- [119] J. A. McCleverty, *Polyhedron* **1989**, 8, 1669, zit. Lit.
- [120] W. Chiang, M. E. Thompson, D. VanEngen, J. W. Perry, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1991**, 91, 210.
- [121] W. Chiang, D. M. Ho, D. VanEngen, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2886.
- [122] H. Sakaguchi, H. Nakamura, T. Nagamura, T. Ogawa, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1989**, 1715.
- [123] C. C. Teng, A. F. Garito, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 6766.
- [124] T. Richardson, C. G. Roberts, M. E. C. Polywka, S. G. Davies, *Thin Solid Films* **1989**, 179, 405.
- [125] D. Touchard, P. Haquette, N. Pirio, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1993**, 12, 3132.
- [126] A. J. Hodge, S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [127] W. Tam, J. C. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 144, 79.
- [128] T. B. Marder, G. Lesley, Z. Yuan, H. B. Fyfe, P. Chow, G. Stringer, T. R. Jobe, N. J. Taylor, I. D. Williams, S. K. Kurtz, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 605.
- [129] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, G. Stringer, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* (Hrsg.: R. M. Laine) (NATO ASI Ser. Ser. E, **1992**, 206), S. 331.
- [130] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 451, C43.
- [131] J. Burdeniuk, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 213.
- [132] D. W. Bruce, A. Thornton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 231, 253.
- [133] D. W. Bruce, L.-T. Cheng, G. H. Cross, M. Barzoukas, A. Fort, A. Thornton, Vortrag auf der 5<sup>th</sup> Int. Conf. Chem. Platinum Group Metals, University of St. Andrews, Großbritannien, **1993**.
- [134] G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, 10, 3660.
- [135] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, 9, 2640.
- [136] R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, Y. Karakus, G. H. Cross, D. Bloor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 69.
- [137] D. Hissink, P. F. VanHutten, G. Hadziionnou, F. VanBolhuis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 25.
- [138] M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2903.
- [139] D. M. T. Chen, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4170.
- [140] T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 115, 703.
- [141] P. A. Cahill, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, 109, 319.
- [142] A. J. Heeger, J. Orenstein, D. R. Ulrich in *Nonlinear Optical Properties of Polymers* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1987**, 109).
- [143] P. N. Prasad, *Thin Solid Films* **1987**, 152, 275.
- [144] G. P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis, *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 776.
- [145] J. P. Hermann, D. Ricard, J. Ducuing, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, 23, 178.
- [146] C. Flytzanis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1987**, 109, 167.
- [147] C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, *Opt. Commun.* **1988**, 69, 45.
- [148] C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, 69, 232.
- [149] C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, R. J. Manning, C. Hill, A. Underhill, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 616.
- [150] V. Mizrahi, K. W. DeLong, G. I. Stegeman, M. A. Saifi, M. J. Andrejco, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 1140.
- [151] D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. W. Perry, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2696.
- [152] S. Ghoshal, M. Samoc, P. N. Prasad, J. J. Tufariello, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2847.
- [153] Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 115.
- [154] C. W. Spangler, K. O. Havelka, M. W. Becker, T. A. Kelleher, L.-T. Cheng, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, 1569, 129.
- [155] S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [156] S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules* **1978**, 11, 1063.
- [157] K. Sonogashira, K. Ohga, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 237.
- [158] S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 32, 139.
- [159] C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *Polymer* **1987**, 28, 553.
- [160] S. Guha, C. C. Frazier, P. L. Porter, K. Kang, S. E. Finberg, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 952.
- [161] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 245.
- [162] Z. Atherton, C. W. Faulkner, S. L. Ingham, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 265; zit. Lit.
- [163] Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **1992**, 11, 4293; *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, C43.
- [164] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188.
- [165] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, T. B. Marder, *Organometallics* **1991**, 10, 204.
- [166] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359.
- [167] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 3040.
- [168] L. Yang, Q. Z. Wang, P. P. Ho, R. Dorsenville, R. R. Alfano, W. K. Zou, N. L. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1245.
- [169] J.-C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. H. Jundt, M. C. Jurich, H. Looser, R. D. Miller, J. Rabolt, R. Sooriyakumaran, J. D. Swalen, R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1147.
- [170] D. J. McGraw, A. E. Siegman, G. M. Wallruff, R. D. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1713.
- [171] R. D. Miller, F. M. Schellenberg, J.-C. Baumert, H. Looser, P. Shukla, W. Torruellas, G. Bjorklund, S. Kano, Y. Takahashi, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 636.
- [172] J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, 10, 49.
- [173] S. N. Oliver, C. S. Winter, J. D. Rush, A. E. Underhill, C. Hill, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1337, 81.
- [174] J. R. Lindle, C. S. Weisbecker, F. J. Bartoli, J. S. Shirk, T. H. Yoon, O. K. Kim, Z. H. Kafafi, *Proc. Conf. on Lasers and Electro-Optics* **1991**.
- [175] Z. Z. Ho, C. Y. Ju, W. M. Hetherington III, *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 716.
- [176] T. Wada, S. Yamada, Y. Matsuoka, C. H. Grossman, K. Shigehara, H. Sasube, A. Yamada, A. F. Garito, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1991**, 91, 292.
- [177] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, C. A. Hoffman, Z. H. Kafafi, A. W. Snow, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1287.
- [178] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi, A. W. Snow, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455, 626.

- [179] H. Matsuda, S. Okada, A. Matak, H. Nakanishi, Y. Suda, K. Sluigehera, A. Yamada, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1337, 105.
- [180] D. V. G. L. N. Rao, F. J. Aranda, J. F. Roach, D. E. Remy, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1241.
- [181] J. W. Perry, L. R. Khundkar, D. R. Coulter, D. Alvarez, S. R. Marder, T. H. Pei, M. J. Sence, E. W. VanStryland, D. J. Hagan, *Organic Molecules for Non-linear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad) (NATO ASI Ser. Ser. **1991**, 194, 369).
- [182] G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4743.
- [183] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 90.
- [184] V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1747.
- [185] L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, G. Rikken, E. W. Meijer, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, 1147, 61.
- [186] S. A. Jenekhe, W. C. Chen, S. Lo, S. R. Flom, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 126.
- [187] Y. Wei, R. Hariharan, R. Baktavatchalam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1161.
- [188] M. T. Zhao, M. Samoc, B. P. Singh, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7916.
- [189] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittman, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.*, im Druck.