

Entwurf, Synthese und Eigenschaften von Molekülaggregaten mit ausgeprägten nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung

Tobin J. Marks* und Mark A. Ratner*

Der Entwurf, die Synthese, die Charakterisierung und das Erarbeiten von grundlegendem Verständnis neuartiger molekularer und makromolekularer Systeme mit ausgeprägten, makroskopisch zu beobachtenden nichtlinearen optischen Eigenschaften ist ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet im Grenzbereich zwischen moderner Chemie, Physik und Materialwissenschaften. Die Herausforderungen, die diese Arbeiten über photonische Materialien kennzeichnen, sind typisch für einen wichtigen Ansatz der gegenwärtigen chemischen Forschung: Durch rationalen Aufbau supramolekularer Anordnungen mit vorherbestimmten kollektiven

Eigenschaften, die durch „eingebaute“ intermolekulare Wechselwirkungen und bestimmte räumliche Beziehungen erzielt werden, will man zu neuartigen Materialien mit definierten Funktionen gelangen. Diese Übersicht geht auf eine Reihe von Ansätzen zur Herstellung von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung sowie auf deren Mikrostruktur und optische Eigenschaften ein. Diese Materialien enthalten nicht punktsymmetrisch angeordnete Chromophore mit großer molekularer Hyperpolarisierbarkeit und können die Frequenz einfallenden Lichtes in effektiver Weise verdoppeln oder andere nichtlineare optische Eigenschaf-

ten zweiter Ordnung zeigen. So liefern sie einen Beitrag zu dem Wissen, das für die Entwicklung neuartiger Techniken mit photonischen Elementen nötig ist. Wir beschreiben Gast-Wirt-Anordnungen aus Chromophoren und Makromolekülen, glasartige Makromoleküle mit eingebauten Chromophoren, thermisch vernetzte Anordnungen aus Makromolekülen und Chromophoren und intrinsisch azentrische, durch Selbstorganisation gebildete, Chromophore enthaltende Supergitter.

Stichworte: Dünne Filme · Nichtlineare Optik · NLO-Materialien · Polymere · Selbstorganisation

1. Einführung

Die Synthese von großen Molekülverbänden mit vorherbestimmten kollektiven Eigenschaften, die durch „eingebaute“ Wechselwirkungen oder bestimmte räumliche Beziehungen zwischen den molekularen Bausteinen des Systems erzielt werden, ist eine der großen Herausforderungen, denen sich die präparative Chemie heute stellt. Während die chemische Synthesekunst einen Stand erreicht hat, der jetzt viele Arten komplexer Moleküle leicht zugänglich macht, bewegen sich rationale Ansätze zur Erzeugung von multimolekularen Verbänden mit bestimmten strukturellen Eigenschaften noch auf einem wesentlich niedrigeren Niveau^[1]. Molekulare Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung – NLO-Materialien^[2] –, bei denen die Azentrität der Mikrostruktur das entscheidende Kriterium für die Synthesepanung ist, sind solch eine Herausforderung für den Chemiker; sie bilden das Thema dieser Übersicht. Es muß jedoch betont werden, daß ähnliche präparative

Probleme beim Entwurf und bei der Herstellung molekularer „Metalle“^[3] und „Ferromagneten“^[4], biomimetischer Systeme mit Photosyntheseaktivität^[5] und katalytisch oder enzymatisch aktiver, durch Selbstorganisation gebildeter Systeme sowie bei einer Reihe weiterer faszinierender Fragestellungen der supramolekularen Chemie^[1] von Bedeutung sind.

Das große Interesse, das Wissenschaft und Technik gegenwärtig NLO-Materialien^[6], die aus organischen oder metallorganischen Chromophoren mit delokalisierten Elektronen aufgebaut sind^[2], entgegenbringen, hat mehrere Gründe: die nachgewiesene Fähigkeit solcher Materialien zu ausgeprägten nichtresonanten und sehr schnellen Reaktionen, ihre niedrigen Dielektrizitätskonstanten und die geringen dielektrischen Verluste, die hohen Schwellenwerte für den strahlungsinduzierten Abbau sowie die Möglichkeit, die Moleküle, die ein solches System aufbauen, ganz gezielt herzustellen^[2]. Werden solche Materialien in glasartige Polymerstrukturen eingebaut, rücken darüber hinaus die Vorteile supramolekularer Anordnungen ins Blickfeld: verbesserte mechanische und strukturelle Stabilität, größere optische Durchlässigkeit (im Vergleich zu typischen organischen Einkristallen) und leichtere Verarbeitbarkeit zu Dünnschicht-Wellenleitern. Diese Eigenschaften prädestinieren derartige Materialien für die Herstellung photonischer Hochlei-

[*] Prof. T. J. Marks, Prof. M. A. Ratner
Department of Chemistry and the Materials Research Center
Northwestern University
Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 708/491-2990

stungselemente für optische Signalverarbeitung, Telekommunikation, Rechner, Datenspeicherung usw.; die ersten Prototypen solcher photonischen Elemente wurden bereits vorgestellt^[2, 7]. Es ist klar, daß viele wissenschaftliche Fragen und Probleme gelöst werden müssen, um das Know-how aufzubauen, das nötig ist, wenn solche experimentellen Ergebnisse in sinnvolle technische Verfahren münden sollen.

Wir wollen hier einen Überblick über präparative und physikalisch-chemische Arbeiten zum rationalen Entwurf, zur Herstellung und zum Verständnis neuartiger Typen von molekularen oder makromolekularen Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung bieten. Der zur Verfügung stehende Platz läßt keine erschöpfende Diskussion aller weltweiten Forschungsaktivitäten in Industrie und Hochschule zu. Daher mußte eine Auswahl getroffen werden, die sich verständlicherweise an den Interessen der Autoren orientiert. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem auf aktuellen Arbeiten zum Hauptthema dieser Übersicht, dem Aufbau azentrischer Chromophor-Polymer-Systeme. Im Verlauf der Diskussion wird auch deutlich werden, daß moderne quantenchemische Formalismen beim Entwurf und beim Verständnis neuer NLO-Materialien eine Rolle spielen können, ja, wie wir glauben, spielen sollten. Wir werden hier auf diese Arbeiten Bezug nehmen; eine vollständige Diskussion dieses immer intensiver bearbeiteten Gebietes findet sich in Lit.^[8].

2. Der Ursprung molekularer und multimolekularer NLO-Effekte

Die Grundgleichung zur Beschreibung der induzierten Änderung des Dipolmoments (Polarisierung) eines Moleküls bei der Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Wechselfeld (Licht) kann als Potenzreihe formuliert werden [Gl. (a)]^[2, 6]. p_i ist dabei die Polarisierung der Elektronen entlang der i -ten

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{j \leq k \leq l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (a)$$

Molekülachse, E_j die j -te Komponente des einwirkenden elektrischen Feldes, α die lineare Polarisierbarkeit, β die quadratische Hyperpolarisierbarkeit und γ die kubische Hyperpolarisierbarkeit. Die dem ersten Term folgenden Terme beschreiben eine nichtlineare Reaktion auf das Strahlungsfeld; hierin liegt der Ursprung des Begriffs „nichtlineare Optik“. Wichtig ist, daß der Tensor β (ein Tensor geradzahlgiger Stufe), der die Frequenzverdoppelung von einfallendem Licht (die Erzeugung der Oberwelle, SHG für *second harmonic generation*), lineare elektro-optische Effekte und die Frequenzmischung bewirkt, in einer punktsymmetrischen Umgebung verschwindet.

$$p_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j \leq k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j \leq k \leq l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (b)$$

Gleichung (b) beschreibt die makroskopische Polarisierung, die durch ein *Ensemble* von Molekülen verursacht wird. Die χ s sind hierin die makroskopischen Suszeptibilitäten, die mit den entsprechenden molekularen Termen α , β , γ usw. über Korrekturterme für das lokale Feld (d. h. intermolekulare Wechselwirkungen) und über die Chromophorendichte verknüpft sind [Gl. (c) gilt für die Frequenzverdoppelung]. In ihr ist N die Zahl

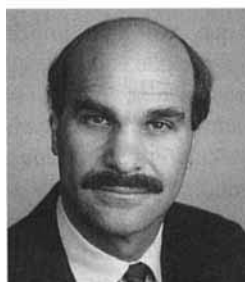
$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N \sum_{jkl} f_{ji} f_{jk} f_{kl} \beta_{ijk}^{(-2\omega; \omega, \omega)} \langle a_i a_j a_k \rangle \quad (c)$$

der Moleküle pro Einheitsvolumen, die f s sind schlecht verstandene Korrekturterme für das lokale Feld und die a s Projektionen von Einheitsvektoren entlang der Molekülachsen auf die durch die Laborumgebung definierten Achsen.

Die Abhängigkeit der SHG-Aktivität eines Moleküls von der Frequenz der einfallenden Strahlung (Dispersion) ist ein wichtiger Gesichtspunkt, der erst kürzlich experimentell genau unter-



Tobin J. Marks, geboren 1944 in Washington, DC, studierte bis 1966 an der University of Maryland und promovierte 1970 bei F. A. Cotton am Massachusetts Institute of Technology in Anorganischer Chemie. Danach ging er als Assistant Professor an die Northwestern University, an der er derzeit als Charles E. and Emma H. Morrison Professor of Chemistry sowie Professor of Materials Science and Engineering tätig ist. Seine Forschungsinteressen umfassen den Entwurf, die Synthese und die physikalisch-chemischen Eigenschaften ungewöhnlicher Moleküle und davon abgeleiteter Materialien.



Mark A. Ratner, Professor of Chemistry an der Northwestern University, studierte und arbeitete an den Universitäten Harvard, Northwestern, Aarhus, München und New York. Sein Forschungsschwerpunkt ist der Einsatz theoretischer Verfahren und Modelle zum Verständnis, zur Korrelation und zur Vorhersage experimenteller Verhaltensweisen. Derzeit befaßt er sich vor allem mit Transport- und mesoskopischen Phänomenen bei molekularen Materialien.

sucht wurde (siehe Abschnitt 6). Das einfachste theoretische Modell (das „Zwei-Niveaus-Modell“) beschreibt diese Aktivität in pragmatischer Weise als Funktion einer Charge-Transfer-Anregung vom Grundzustand g in einen elektronisch angeregten Zustand e [Gl. (d)]^[2]. f ist hierin die Oszillatorstärke, $\hbar\omega_{ge}$ die

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{3e^2}{2} \frac{\hbar\omega_{ge} f \Delta\mu_{ge}}{[(\hbar\omega_{ge})^2 - (\hbar\omega)^2][(\hbar\omega_{ge})^2 - (2\hbar\omega)^2]} \quad (d)$$

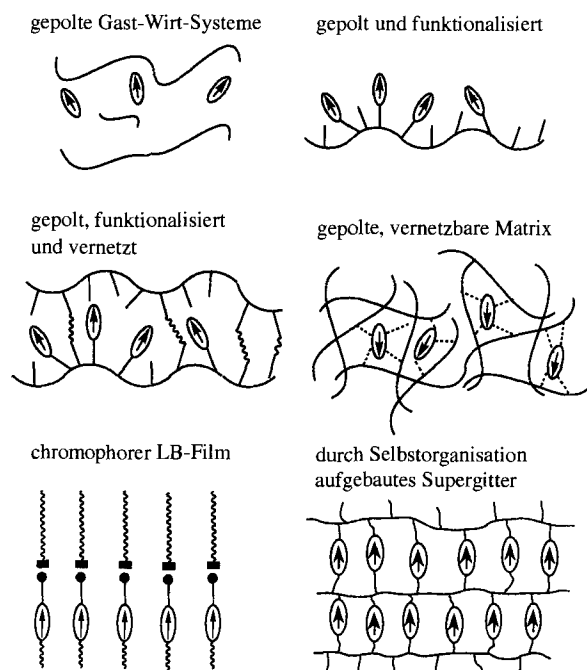
Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand und $\Delta\mu_{ge}$ die Differenz zwischen den Dipolmomenten von Grund- und angeregtem Zustand. Die Zwei-Niveaus-Gleichung sagt ein Paar von NLO-Resonanzen (Verstärkungen) für jede einfallende Frequenz ω voraus: eine mit der Frequenz der Grundschiwingung ($\hbar\omega$) und eine mit der doppelten Frequenz ($2\hbar\omega$). Man erkennt, daß die NLO-Aktivität in der Nähe der Resonanzfrequenzen am ausgeprägtesten sein wird; für reale photonische Elemente ist es jedoch in der Regel vorteilhaft, zu starke Absorption des erzeugten Lichts und dadurch möglicherweise photochemische Zerstörung der Probe zu vermeiden.

Aus der vorstehenden Diskussion folgt, daß die NLO-Aktivität eines Materials letztlich durch die optischen Eigenschaften der es aufbauenden molekularen Chromophore, die Frequenz der einfallenden Strahlung und die Anordnung der Moleküle im Raum (z.B. keine Punktsymmetrie für $\chi^{(2)} \neq 0$) bestimmt wird. Die wissenschaftliche Herausforderung liegt darin, neue und effizientere Ansätze für die Synthese und Verarbeitung polymerer NLO-Systeme mit optimalen Eigenschaften zu finden, sowie in der Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Anordnung und Beweglichkeit von Molekülen in einem polymeren Film, der Grenzflächen zwischen Polymeren und anderen Oberflächen sowie derjenigen Aspekte des elektronischen Aufbaus von Molekülen und Molekülverbänden, die für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung von Bedeutung sind.

3. Allgemeine Vorgehensweisen bei der Synthese polymerer NLO-Materialien

Das zentrale Problem bei der Synthese polymerer NLO-Materialien mit $\chi^{(2)} \neq 0$ ist – neben der Optimierung der einzelnen Chromophore des Systems (dies ist nicht Thema dieser Übersicht) – die Maximierung der Chromophorendichte (= Zahl der Chromophore in der Volumeneinheit) [siehe Gl. (c)], wobei zugleich eine größtmögliche Azentrität der Mikrostruktur erreicht werden und erhalten bleiben soll. Schema 1 zeigt mehrere Strategien, um dieses Ziel zu erreichen; wir werden sie ungefähr in der Reihenfolge diskutieren, in der sie getestet wurden.

Pionierarbeiten zur Herstellung polymerer SHG-Materialien bestanden darin, NLO-Chromophore in einer glasartigen polymeren Matrix zu lösen und dann die dipolaren chromophoren Moleküle mit einem starken elektrischen Feld auszurichten („Polung“), während das Material auf eine Temperatur nahe der Glasübergangstemperatur T_g der Matrix (= die Temperatur, bei der das Material vom glasartigen in den gummiartigen Zustand übergeht) erwärmt wurde^[9]. Die Leistungsfähigkeit solcher Systeme nach Abkühlen und Abschalten des elektrischen Feldes ist dadurch limitiert, daß man meist nur eine geringe Chromophorendichte erreicht, bevor Phasentrennung eintritt;



Schema 1. Bauprinzipien von NLO-Materialien auf der Basis niedermolekular modifizierter Polymere.

ein weiterer begrenzender Faktor sind die physikalischen Alterungs- und Struktur-Relaxations-Phänomene, die bei allen glasartigen Polymeren auftreten^[10, 11]. Diese führen zu einer Verringerung des freien Volumens und schließlich zu einer Aufhebung der durch die Polung erzeugten Vorzugsanordnung der Chromophore. Daher sind solche „Wirt-Gast“-Materialien (Schema 1 oben links) außer bei sehr hohen T_g -Werten der Matrix nur kurze Zeit SHG-aktiv. Außerdem haben wir festgestellt, daß die chromophoren Moleküle in solchen Matrices nicht sehr fest gebunden sind (sie sublimieren häufig ab, wenn die Polung bei hoher Temperatur durchgeführt wird) und daß diese Materialien bei der Polung leicht dielektrisch abgebaut werden^[12] (möglicherweise wegen der Beweglichkeit ionisierter molekularer Bausteine)^[13].

Ein zweites herkömmliches Verfahren zum Aufbau effizienter SHG-aktiver Filme ist der Einbau von NLO-Chromophoren in azentrische Langmuir-Blodgett (LB)-Filme vom Y-Typ (Schema 1 unten links)^[14, 15]. Prinzipiell ermöglicht dieses Vorgehen eine weit bessere Nettoausrichtung der Chromophore, als es in einem elektrischen Feld möglich ist (in dem die Nettoausrichtung durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt wird; siehe unten), sowie eine längere Lebensdauer des geordneten Zustands der Chromophore und eine bessere Kontrolle der Filmdicke. In jüngerer Zeit wurden mit NLO-Materialien aus LB-Filmen zwar ermutigende Ergebnisse erzielt, es gibt jedoch offensichtlich in vielen Fällen Probleme wegen der geringen Stabilität der Filme, der geringen Lebensdauer der Chromophorausrichtung (selbst nahe Raumtemperatur), des vermehrten Auftretens von Mikrodomänen und der eingeschränkten Ordnung des Schichtaufbaus^[14, 15].

Bindet man Chromophore mit hohen β -Werten kovalent an die Hauptkette von glasartigen Polymeren mit hohen T_g -Werten (Schema 1 oben rechts), so ergeben sich mehrere mögliche Vor-

teile im Vergleich zu den gepolten Chromophor-Polymer-Gast-Wirt-Systemen^[16]: Man erreicht eine deutlich höhere Chromophorendichte, ohne daß sich die Chromophorenphase abtrennt, größere thermische und chemische Stabilität der Chromophor-Polymer-Struktur und eine Hemmung des dielektrischen Abbaus. Darüber hinaus glaubte man anfangs, daß die kovalente Bindung an die Polymerhauptkette die Umordnung der Chromophore, die zu einem Verlust der Azentrität führt, verhindern könnte. Viele dieser Vorteile lassen sich tatsächlich verwirklichen (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3). Trotzdem sind alle gepolten Strukturen aus Chromophoren und glasartigen Polymeren bezüglich der Relaxation zum thermodynamisch stabilen Zustand der vollkommen zufälligen Anordnung kinetisch instabil. Da selbst unter den denkbar ungünstigsten Betriebsbedingungen optischer Bauelemente (z.B. 70 °C oder mehr fünf Jahre lang, kurze Erwärmungsphasen auf 300 °C und darüber bei der Herstellung) eine vollständige Immobilisierung der Chromophore gewährleistet sein muß, wurde versucht, eine noch bessere chemische Steuerung der Dynamik der Polymerkette zu erreichen. Daraus ergab sich die Frage, ob es möglich ist, Chromophor-Polymer-Systeme in einem elektrischen Feld auszurichten und gleichzeitig Vernetzungsreaktionen durchzuführen, um die Chromophor-Einheiten in der ausgerichteten Position festzuhalten (Schema 1 Mitte)^[17]. In Abschnitt 5 werden die Fortschritte auf diesem Gebiet diskutiert.

Eine vollkommen andere Vorgehensweise bei der Synthese von SHG-Chromophor-Polymer-Systemen besteht darin, durch kovalente Selbstorganisation schichtweise künstliche Supergitter herzustellen (Schema 1 unten rechts)^[18]. Im Prinzip könnte man auf diese Art eine weitaus bessere Nettoausrichtung der Chromophore erzielen als mit der Polung in einem elektrischen Feld und auch eine viel größere Langzeitstabilität als mit typischen glasartigen Polymeren, die physikalisch altern. Ein solches Vorgehen stellt jedoch beträchtliche Anforderungen an die chromophoren Bausteine und an die Aufbauverfahren, ganz zu schweigen von den physikalischen Methoden zur Charakterisierung von Mikrostrukturen, die bei jedem Syntheseschritt einen Größenzuwachs im Bereich von 10–20 Å erfahren. Dennoch sind solche Supergitter herstellbar und zeigen – wie erste Messungen belegen – einen geordneten Aufbau und *sehr große* $\chi^{(2)}$ -Werte (siehe Abschnitt 6).

In den folgenden Abschnitten geben wir nun einen Überblick über einige herausragende Ergebnisse bei der Synthese und Charakterisierung der in Schema 1 vorgestellten Typen von SHG-Chromophor-Polymer-Systemen.

4. Gepolte, mit Chromophoren funktionalisierte Polymere

4.1. Reaktion des funktionalisierten Polymers auf die Polung im elektrischen Feld

Die Reaktion von in einem Polymer eingebetteten Chromophoren auf ein zur Polung angelegtes elektrisches Feld wurde von Singer et al. mit dem vereinfachten Fall von isolierten Molekülen in der Gasphase beschrieben [Gasphasenmodell ausgerichteter Chromophore, Gl. (e) und (f)]^[9a, b]. Ein ausgezeichnete Überblick über die Theorie findet sich in Lit.^[12a].

$$d_{33} = 1/2 [N f^{2\omega} f^{\omega} f^{\omega} \beta_{zzz} L_3(p)] \quad (e)$$

$$p = \frac{f^0 \mu E_p}{kT} \quad (f)$$

In Gleichung (e) ist d_{33} der zweite harmonische Index (formal $1/2 \chi_{333}^{(2\omega)}(-2\omega; \omega, \omega)$), der die Effizienz der Frequenzverdopplung durch das System beschreibt (zwei einfallende Photonen der Frequenz ω erzeugen ein abgestrahltes Photon der Frequenz 2ω), und $L_3(p)$ ist die Langevin-Funktion dritter Ordnung. Die 3-Achse ist die durch die Richtung des polenden Feldes definierte Achse des einachsigen Systems [Gl. (g)–(i); $P^{2\omega}$ ist die Polari-

$$P_x^{2\omega} = 2d_{15}E_xE_z \quad (g)$$

$$P_y^{2\omega} = 2d_{15}E_yE_z \quad (h)$$

$$P_z^{2\omega} = d_{31}E_x^2 + d_{31}E_y^2 + d_{33}E_z^2 \quad (i)$$

sierung der Oberwelle]^[6]. Dabei wird angenommen, daß der gepolte glasartige Film nur eine Vorzugsrichtung aufweist und zur Punktgruppe ∞mm gehört. Aus Symmetriebetrachtungen folgt $d_{31} = d_{15}$. Der Einfachheit halber nimmt man an, daß die chromophoren Moleküle stäbchenförmig sind, ihr Dipolmoment parallel zur Molekülachse ausgerichtet ist und β_{zzz} (z ist die Richtung der Molekülachse) das einzige nichtverschwindende Element des Hyperpolarisierungstensors des Moleküls ist. N in Gleichung (e) ist die Chromophorendichte, f steht jeweils für den Faktor des lokalen Feldes bei der angegebenen Frequenz, μ in Gleichung (f) ist das Dipolmoment des Chromophors und E_p das polende Feld. Dieses Modell der nichtwechselwirkenden Chromophore sagt außerdem $d_{33} = 3d_{31}$ voraus.

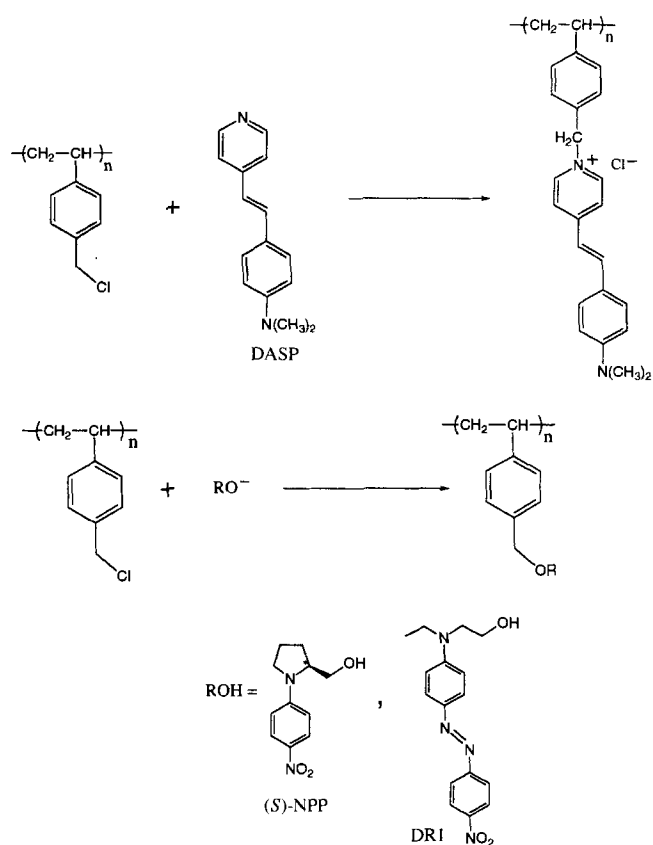
Aus den Gleichungen (e) und (f) ergibt sich die für den Entwurf von Chromophoren wichtige Tatsache, daß β_{zzz} und μ für eine optimale NLO-Aktivität maximal sein sollten. Die wichtige Frage, ob die Gleichungen (e) und (f) auf reale Systeme angewendet werden können, ist noch nicht vollständig beantwortet. Es gibt jedoch heute für den Chemiker leistungsfähige semiempirische Regeln, die es ermöglichen, die Werte für β_{ijk} , μ und λ_{\max} (die zuletzt genannte Größe ist entscheidend für eine optimale Kompatibilität mit Lasern) sowohl bei organischen als auch bei metallorganischen Chromophoren zu berechnen und die Beiträge zu diesen Größen aufzuschlüsseln; dies macht mühsame empirisch-präparative Arbeiten unnötig^[18, 19]. Inwieweit d_{33} Gleichung (e) gehorcht, erlangt dann besondere Bedeutung, wenn – was ja angestrebt wird – N groß wird und somit Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden können. Die makroskopischen Aspekte einer solchen Situation lassen sich durch Synthesen, spektroskopische Methoden und Ermittlung des Polungs- und NLO-Verhaltens untersuchen (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3). Auch theoretische Untersuchungen an Clustern aus vielen Chromophoren erwiesen sich für die Beantwortung der Frage, wie sich starke Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen in lokalen Clustern auf β auswirken, als wertvoll^[20]. Eine Zusammenfassung hierzu findet sich in einem weiteren Übersichtsartikel^[8]. Das Gasphasenmodell gerichteter Chromophore muß auch für hohe Chromophorendichten, bei denen der Ordnungsgrad möglicherweise durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren verringert wird, verallgemeinert werden^[21].

Der größte Nachteil von Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen ist wahrscheinlich die statistische Bildung punktsymmetrischer Aggregate bei großen Werten für N . Eine denkbare Abhilfe könnten chirale Chromophore sein, da chirale Moleküle immer in azentrischen Raumgruppen kristallisieren^[2]. Der Einfluß von Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen kann auch untersucht werden, indem man die Eigenschaften von Polymeren mit homochiralen Chromophoren mit denen von Polymeren mit racemischen Chromophoren vergleicht (siehe Abschnitt 4.2). Ein weiterer Aspekt beim Entwurf von Chromophoren tritt zutage, wenn immobilisierende Vernetzungsreaktionen ermöglicht werden sollen. Dann müssen bei der Chromophor-Synthese funktionelle Gruppen für Vernetzungsreaktionen eingebaut werden, am besten dargestellt, daß sowohl geschützte als auch freie Vernetzungsgruppen vorliegen. Natürlich müssen Chromophore, wenn sie von Nutzen sein sollen, zudem gegenüber den Umgebungsbedingungen ausreichend stabil sein.

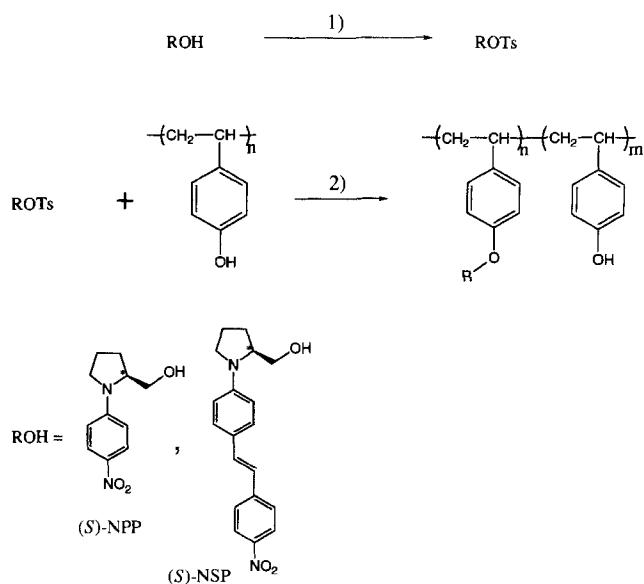
Damit eine Funktionalisierung mit NLO-Chromophoren Sinn macht, sollten die verwendeten Polymerketten gute Filmbildungseigenschaften und eine hohe optische Durchlässigkeit (vorzugsweise amorphe Mikrostrukturen), für eine Funktionalisierung und/oder Vernetzung geeignete reaktive Gruppen, eine hohe Stabilität gegenüber Umgebungsbedingungen (auch gegen dielektrischen Abbau) und eine geringstmögliche Mobilität auf mikrostrukturellem Niveau (durch entsprechende T_g - und T_β -Werte (T_β = Temperatur des höchsten sekundären Übergang, meist mit Rotationen der Seitenketten verknüpft) oder andere Ketten-/Seitenketten-Beweglichkeitsindizes belegt) aufweisen.

4.2. Gepolte Polystyrole und ähnliche Polymere

Zu den anfangs untersuchten Systemen gehörten funktionalisierte Polystyrole (PS) auf der Basis von chlormethyliertem Polystyrol^[16] und von Poly(*para*-hydroxystyrol) (PHS)^[13a]. Die erstgenannten wurden einfach in einer Williamson'schen Ether-Synthese mit dem Chromophor Disperse-Rot 1 (DR1), der einen hohen β -Wert aufweist, und mit dem chiralen Prolinol-Chromophor (*S*)-NPP derivatisiert; das Stilbazol DASP, das sich ebenfalls durch einen hohen β -Wert auszeichnet, wurde durch Quaternisierung unter Bildung eines salzartigen Substituenten eingeführt (Schema 2). PHS bildet gut haftende Beschichtungen auf vielen Substraten und weist (vermutlich wegen eines ausgedehnten Netzes aus Wasserstoffbrücken) höhere T_g -Werte auf als PS (ca. 155–180 °C im Vergleich zu ca. 105 °C)^[22]; es kann mit den *para*-Toluolsulfonaten der chiralen Chromophore (*S*)-NPP^[17c, 23, 24a, b] und (*S*)-NSP^[24c, d] in Ausbeuten bis ca. 90 % bezogen auf die Phenolgruppen gut derivatisiert werden (Schema 3). In Tabelle 1 sind die d_{33} -Werte und andere Daten für diese Polymere nach dem Gießen des Films, dem Ausheizen (zum Entfernen flüchtiger Verunreinigungen) und dem Polen mit Kontaktelektroden oder durch Corona-Entladung^[25] zusammengefaßt (die erstgenannte Polungsmethode ermöglicht eine genauere Einstellung des polenden Feldes, führt aber eher zur dielektrischen Zerstörung des Films; bei der Corona-Entladung erreicht man größere, aber schwieriger zu messende Feldstärken, und es kann eine geringe Restladung auf der Oberfläche verbleiben^[10c]). Man beachte, daß mit bis zu



Schema 2. Synthese von mit Chromophoren funktionalisiertem PS.



Schema 3. Synthese von mit Chromophoren funktionalisiertem PHS. 1) *p*TsCl, Pyridin, 0 °C; 2) NaH, *N*-Methylpyrrolidon (NMP).

80×10^{-9} esu größtenteils nichtresonante [siehe Gl. (e)] d_{33} -Werte erhalten werden, die deutlich größer sind als der d_{36} -Wert von KH_2PO_4 (1.1×10^{-9} esu) und der d_{31} -Wert von LiNbO_3 (14.2×10^{-9} esu). Bei starker Funktionalisierung beträgt die Chromophorendichte von NPP-PHS etwa 60 % der von kristallinem NPP^[23].

An NPP-PHS als Modellsystem^[17c, 24a, b] wurde die Gültigkeit des Chromophorengas-Modells detailliert untersucht. Zwi-

Tabelle 1. SHG-Koeffizienten von mit Chromophoren funktionalisierten Polystyrolen [a].

Probe	Funktionalisierungsgrad (% Benzolringe)	$d_{33} \times 10^9$ [esu] [b]
(PS)CH ₂ -DR1	12.5	2.7 [c]
(PS)CH ₂ -DASP	4.5	0.12 [c]
(PS)CH ₂ -(S)-NPP	36.0	3.8 [c]
(S)-NPP-PHS	16	13 [d]
(S)-NPP-PHS	36	45 [d]
(S)-NPP-PHS	48	58 [d]
(S)-NPP-PHS	62	66 [d]
(S)-NPP-PHS	75	72 [d]
(S)-NPP-PHS	90	80 [d]
(S)-NSP-PHS	42	50 [d]
(S)-NSP-PHS	77	160 [d]

[a] Innerhalb von 30 min nach der Polung gemessen; $\lambda = 1064$ nm. [b] Experimentelle SHG-Koeffizienten. [c] Kontaktpolung; $E_p = 0.8 - 1.2$ MV cm⁻¹. [d] Coronapolung; $E_p = 3 - 4$ MV cm⁻¹.

schen d_{33} und N besteht ein annähernd linearer Zusammenhang, unabhängig davon, ob der Chromophor homochiral oder racemisch ist (Abb. 1). Aus den Gleichungen (e) und (f)

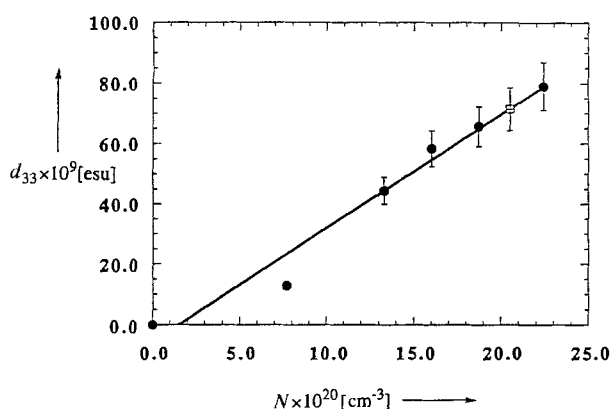


Abb. 1. SHG-Koeffizienten von bei 0.3 MV cm⁻¹ gepolten (S)-NPP-PHS-Filmen als Funktion der Chromophorendichte N . Der mit □ markierte Meßwert stammt von einem Polymer, das racemisches NPP enthält.

folgt ebenfalls, daß d_{33} bei relativ niedrigen Feldstärken proportional zum polenden Feld anwachsen wird und bei $f_{\mu Ep}^0 \approx kT$ Sättigung erreicht. Im Fall des (S)-NPP-PHS-Systems wird dieser Punkt bei $E_p \gtrsim 1.3$ MV cm⁻¹ erreicht, und Abbildung 2 zeigt, daß d_{33} bei höheren Feldstärken tatsächlich ein Sättigungsverhalten zeigt. Während diese Ergebnisse aus NLO-Messungen und optischer Transmissionsspektroskopie mit minimalen Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen in Einklang sind, hängen mehrere dynamische Eigenschaften des Polymers deutlich vom Grad der Funktionalisierung mit Chromophoren ab (siehe Abb. 3 a).

Abbildung 3 zeigt anhand von repräsentativen gepolten (S)-NPP-PHS-Filmen das zeitliche Verhalten von d_{33} . Die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität wird durch vier Faktoren beeinflusst: 1. Spuren des Lösungsmittels (THF), die durch FT-IR-Spektroskopie nachweisbar sind, wirken weichmachend auf die Polymermatrix (durch DSC-Messungen nachweisbar). Durch Ausheizen der Filme bei hohen Temperaturen läßt sich das THF entfernen und die zeitliche Stabilität der Filme erhöhen. 2. Eine

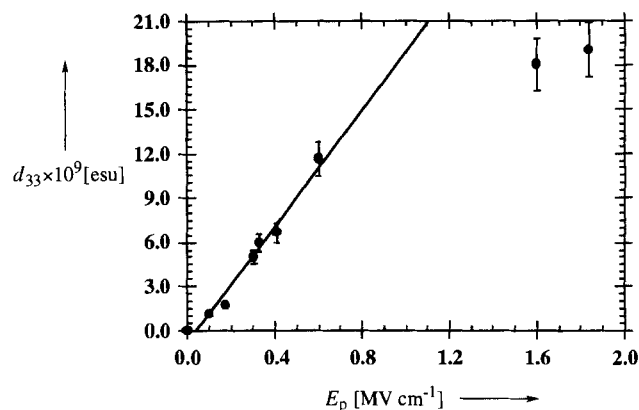


Abb. 2. SHG-Koeffizienten von (S)-NPP-PHS-Filmen (Funktionalisierungsgrad 48%) als Funktion der Kontaktpolungsfeldstärke E_p . Die durchgezogene Linie wurde durch Anpassung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an die bei niedriger Feldstärke gemessenen Datenpunkte erhalten.

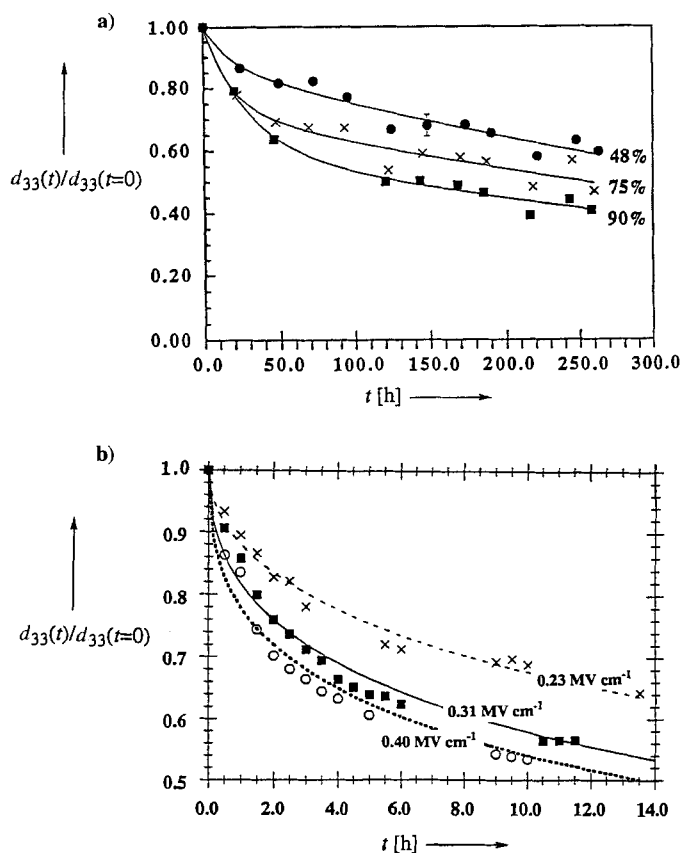


Abb. 3. a) Einfluß des Funktionalisierungsgrads auf die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität gepolter (S)-NPP-PHS-Filme bei 25 °C. Die Proben wurden bei 133 °C einer Coronapolung unterzogen. Die Kurven wurden durch Anpassung einer biexponentiellen Funktion [Gl. (j)] erhalten. Für einen Meßwert der 48%-Kurve ist ein repräsentativer Fehlerbalken eingezeichnet. b) Einfluß der Polungsfeldstärke auf die zeitliche Stabilität des d_{33} -Wertes eines kontaktpolten (S)-NPP-PHS-Films (Funktionalisierungsgrad 36%) nach Beendigung der Polung ($t = 0$). Die Kurven wurden durch nichtlineare Anpassung von Gleichung (j) erhalten.

starke Funktionalisierung mit Chromophoren führt zu einer Verringerung der zeitlichen Stabilität von d_{33} (Abb. 3a); die erhöhte Beweglichkeit der Polymerkette äußert sich auch in abnehmenden T_g -Werten und in einer FT-IR-spektroskopisch nachweisbaren Verringerung der Zahl von ArOH-HOAr-Wasserstoffbrücken^[13, 24]. 3. Größere Feldstärken bei der Polung,

durch die die Mikrostrukturen zunehmend in einen Zustand fern vom thermodynamischen Gleichgewicht gebracht werden, führen ebenfalls zu einer Verringerung der zeitlichen Stabilität der d_{33} -Werte (Ursache ist eine größere „rücktreibende“ Kraft zum Gleichgewichtszustand; Abb. 3b). 4. Durch die physikalische Alterung des Films im Polungsfeld und die damit einhergehende Verringerung des freien Volumens schließlich wird die zeitliche Stabilität von d_{33} verbessert^[24a, b].

Daten, wie sie in Abbildung 3 gezeigt sind, liefern reichhaltige und grundlegende Informationen über die Dynamik von Makromolekülen und darüber, in welcher Weise sie von Aufbau, Verarbeitung, physikalischer Alterung etc. des Polymers abhängt. In den meisten Fällen läßt sich an die Datenpunkte für die kleiner werdenden d_{33} -Werte durch numerische Regressionsverfahren – bei vergleichbaren statistischen r -Werten – gut eine biexponentielle Funktion [Gl. (j)] oder eine phänomenologische gestreckte Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)-Exponentialfunktion [Gl. (k)] anpassen^[26, 27].

$$d_{33} = Ae^{-t/\tau_1} + (1 - A)e^{-t/\tau_2} \quad (\text{j})$$

$$d_{33} = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (0 < \beta \leq 1) \quad (\text{k})$$

Die biexponentielle Gleichung kann als „Zwei-Zustands-Beschreibung“ der Dynamik der Chromophor-Umordnung betrachtet werden, z.B. in einer flüssigkeitsähnlichen Mikroumgebung mit großem freiem Volumen oder in einer glasartigen mit geringem freiem Volumen^[28]. Die KWW-Funktion beschreibt die Dynamik durch eine Vielzahl von Relaxationsvorgängen^[26, 27]. Bei den meisten gepolten NLO-Polymeren können – wie wir sehen werden – die Daten für das Relaxationsverhalten unterhalb von T_g in der Regel mit einem dieser beiden einfachen Modelle simuliert werden. Die Werte für die Parameter τ und β ^[24a, b], die man bei der Anpassung von Gleichung (k) an die d_{33} -Daten von (S)-NPP-PHS erhält, zeigen, daß die Verteilung der Relaxationszeiten deutlich enger und die Rotationsbeweglichkeit beträchtlich geringer ist als in typischen Gast-Wirt-Systemen^[26, 27]. Ähnliche Ergebnisse wurden von IBM-Forschern bei Untersuchungen an mit Chromophoren funktionalisierten Polyacrylaten erhalten^[27e]. Was die Temperaturabhängigkeit betrifft, so sind herkömmliche, auf Modellen für die Diffusion in Flüssigkeiten beruhende Beschreibungen der Polymerbewegung wie die Williams-Landel-Ferry- oder die äquivalente Vogel-Tamman-Fulcher-Gleichung [Gl. (l); τ ist die Relaxationszeit; C_1 und C_2 sind willkürliche, aber gut untersuchte Konstanten] bei Temperaturen weit unterhalb von T_g nicht streng anwendbar^[27]. Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Umordnung der Chromophore in (S)-NPP-PHS bei Temperaturen oberhalb von T_g ^[24a, b] ist deutlich höher als in typischen Gast-Wirt-Systemen^[26, 27]. Aus Gleichung (l) ergibt sich, daß

$$\lg \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (\text{l})$$

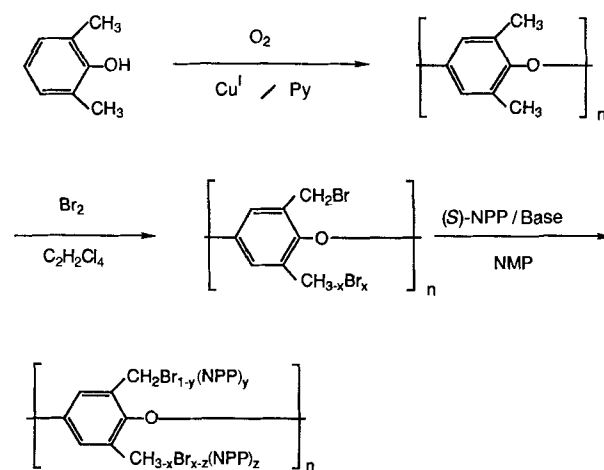
die T_g -Werte für gepolte Polymere oberhalb von 250–300 °C liegen müssen, wenn bei einer Betriebstemperatur von etwa 70 °C eine praktikable Lebensdauer erreicht werden soll^[27e]. Theorien zur Polymerdynamik, die auf die hier diskutierten polymeren NLO-Systeme anwendbar sind, befinden sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium.

Anders als die Chromophor-tragenden (S)-NPP-PHS-Systeme erwiesen sich (NPP + PS)- und (NPP + PHS)-Gast-Wirt-Materialien als wenig geeignet für NLO-Anwendungen^[13]. Schon bei einer Chromophorenkonzentration von nur etwa 5 Mol-% trat Phasentrennung auf, und die Matrix wurde undurchsichtig. Häufig wurde schon bei niedrigen Polungsfeldstärken dielektrischer Abbau beobachtet, und die d_{33} -Werte wurden schneller kleiner als bei allen NPP-PHS-Systemen mit Ausnahme derer mit höchstem Funktionalisierungsgrad oder niedrigstem T_g -Wert.

(S)-NSP-PHS-Verbindungen (Schema 3) wurden ebenfalls unterschiedlich stark funktionalisiert hergestellt^[24c, d]. Die T_g -Werte betragen bis zu 185 °C, und d_{33} erreicht bei coronagepolten Filmen (teilweise resonanzverstärkte) Werte bis ca. 160×10^{-9} esu (Tabelle 1)^[24c, d].

4.3. Polyphenylenether

Durch Untersuchungen an Polyphenylenethern mit dem (S)-NPP-Chromophor sollte die Frage beantwortet werden, welche Auswirkungen eine Erhöhung des T_g -Wertes der Matrix bei ähnlichen oder höheren Chromophorendichten als im NPP-PHS-System hat. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) PPO ist ein hochstabiler, amorpher technischer Thermoplast mit einem T_g -Wert von ca. 205–210 °C und hervorragenden filmbildenden Eigenschaften^[29]. PPO kann durch oxidative Kupplung aus 2,6-Dimethylphenol hergestellt werden^[30] (Schema 4). Bromie-



Schema 4. Synthese von mit Chromophoren funktionalisiertem PPO.

rung^[31] führt zu PPO-Br_x mit Funktionalisierungsgraden von 1.6–1.8 Bromatomen pro Wiederholungseinheit. (S)-NPP kann anschließend auf dem in Schema 4 gezeigten Weg mit Funktionalisierungsgraden von 1.4–1.6 NPP-Gruppen pro Wiederholungseinheit eingeführt werden; T_g liegt dann bei etwa 173 °C^[32]. Werden danach Filme gegossen, ausgeheizt und entweder einer Kontakt- oder einer Coronapolung unterzogen, so erhält man nichtresonante d_{33} -Werte bis 65×10^{-9} esu. Unter der Annahme, daß sich die Dichten von PPO und NPP ungefähr additiv verhalten, kann man abschätzen, daß die Chromophorendichten etwa 70 % der von kristallinem (S)-NPP betragen.

Daten zur zeitlichen Stabilität der SHG-Aktivität repräsentativer gepolter (S)-NPP-PPO-Filme sind in Abbildung 4 gezeigt. Paßt man die biexponentielle Funktion [Gl. (j)] an die Daten an, erhält man ziemlich hohe τ_2 -Werte, besonders für den kontaktgepolten Film (ca. 400 Tage)^[32]. Auch In-situ-SHG-Polungsversuche wurden an NPP-PPO-Filmen durchgeführt^[32]. Ein wichtiges Ergebnis hierbei ist, daß die Orientierung der Chromophore schon bei Temperaturen weit unterhalb des experimentell ermittelten T_g -Wertes einsetzt. Außerdem wird der Wert von d_{33} schneller größer, wenn sich die Temperatur T_g nähert (dies ist mit der zunehmenden Mobilität des Polymers in Einklang), und erreicht ein Maximum, wenn die Temperatur wieder niedriger wird (dies stimmt mit der aus den Gleichungen (e) und (f) folgenden Temperaturabhängigkeit überein).

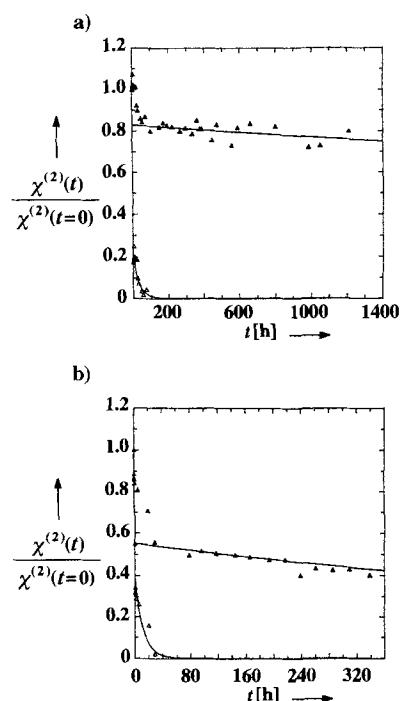


Abb. 4. Zeitliche Stabilität des SHG-Koeffizienten von gepolten (S)-NPP-PPO-Filmen (1.43 NPP-Gruppen pro Wiederholungseinheit) bei 25 °C. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die beiden durch Anpassung von Gleichung (j) erhaltenen Exponential-Teilfunktionen. a) Kontaktpolung bei 2.1 MV cm⁻¹; b) Coronapolung.

Aus (S)-NPP-PPO-Filmen wurden Wellenleiter-Platten hergestellt^[32]. Mit Standardtechniken zur Prismenkopplung beobachtet man zwei TE-Modi. Der Brechungsindex bei 0.633 μ m beträgt 1.584 ± 0.001 ; für den Verlustkoeffizienten α kann man bei 0.633 μ m einen Wert von ≤ 1 dBcm⁻¹ abschätzen (dB = Dezibel). Diese Transparenz entspricht den Anforderungen an wellenleitende Bauteile^[7].

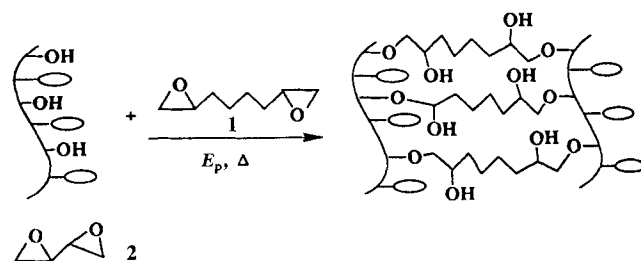
5. Gepolte, thermisch vernetzte NLO-Polymere

Eine weitere Möglichkeit, den Ordnungsverlust von durch Polung ausgerichteten dipolaren Chromophoren chemisch besser zu kontrollieren, ist die „Fixierung“ der Chromophore wäh-

rend der Polung. Thermische Vernetzung von Polymeren beeinflusst bekanntlich die Verdichtung, Verglasung und die Abnahme des freien Volumens in einem Maße, das durch die Temperatur und die Dauer des Ausheizens beeinflusst werden kann. Diese Vorgehensweise wurde zunächst bei mit Chromophoren funktionalisiertem PHS^[17c] und bei Matrices mit eingelagerten Chromophoren eingesetzt; andere Gruppen erzielten jedoch mit komplementären Vorgehensweisen ebenfalls eindrucksvolle Erfolge (siehe Abschnitte 5.2–5.4)^[17a, b, 33]. Zu den weiteren Vorteilen dieser Vorgehensweise gehört eine größere Stabilität des Films gegen dielektrischen Abbau, Cracken und Ablösung der Schichten.

5.1. Vernetzte, mit Chromophoren funktionalisierte Polystyrole

(S)-NPP-PHS-Filme wurden aus Lösungen, die zusätzlich 1,2,7,8-Diepoxyoctan **1**, oder 1,2,3,4-Diepoxybutan **2** enthielten, gegossen (Schema 5)^[17c, 24a]. Die optimalen Bedingungen



Schema 5. Gleichzeitige Polung und Vernetzung von mit Chromophoren funktionalisiertem PHS.

für die Epoxy-Vernetzung^[34, 35] können durch Parallelversuche, bei denen die Ringöffnung FT-IR-spektroskopisch^[36] an auf KBr-Platten gegossenen Filmen verfolgt wird, ermittelt werden. Die Filme aus NPP-PHS und **1** oder **2** wurden bei 100 °C 1 h lang vorgetrocknet und dann bei 100 °C und 10⁻⁴ Torr 24 h lang ausgeheizt. Damit erreicht man sowohl teilweise Vernetzung als auch eine Entfernung von Spuren von Restlösungsmitteln und anderen weichmachenden flüchtigen Verbindungen. Anschließend wurden die ausgeheizten NPP-PHS-Filme bei 180 °C 1 h lang einer Coronapolung unterzogen. Bei einer optimalen Polymer/Diepoxid-Stöchiometrie (siehe Abb. 6) führen diese Bedingungen zu einem hohen Vernetzungsgrad, und die Coronapolung ermöglicht, wie bereits erwähnt, größere elektrische Feldstärken als Kontaktpolungstechniken, ohne einen schnellen dielektrischen Abbau zu verursachen. Die gepolten Filme ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und 1 h lang physikalisch altern, bevor das Coronafeld entfernt wurde. Die vernetzten Filme sind unempfindlich gegenüber organischen Lösungsmitteln und stabiler gegen Cracken als nichtvernetzte Filme. Die erfolgreiche Herstellung von Wellenleitern, wie sie in Abschnitt 4.3 für NPP-PPO beschrieben wurden, ist ein Beleg für die gute Transparenz dieser Filme.

Die Daten für die zeitliche Abnahme der SHG-Aktivität der gepolten, vernetzten NPP-PHS-Filme wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch den erwähnten biexponentiellen Ausdruck [Gl. (j)] angenähert. In Tabelle 2 sind die Werte

Tabelle 2. SHG-Koeffizienten und Parameter für die zeitliche Abnahme der SHG-Aktivität bei 25 °C von coronagepolten NPP-PHS-Filmen in Abhängigkeit von den Bedingungen der thermischen Vernetzung [a].

Vernetzungsreagens	Diepoxid/ OH [b]	$d_{33} \times 10^9$ [esu] [c]	τ_1 [Tage] [d]	τ_2 [Tage] [e]
-	-	8.8	26	30
-	-	8.6 [f]	36 [f]	26 [f]
1	0.50	7.0	79	100
2	0.25	3.8	18	74
2	0.50	5.5	20	53
2	0.75	2.1	11	51
2	1.00	1.4	9	46

[a] Polungstemperatur 180 °C ($E_p = 3\text{--}4 \text{ MV cm}^{-1}$), wenn nicht anders vermerkt. [b] Äquivalente des Vernetzungsreagens 1 oder 2 pro Äquivalent verfügbarem phenolischem OH. [c] Bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$. [d] Kurzzeit-SHG-Zerfallskonstante aus Gleichung (j). [e] Langzeit-SHG-Zerfallskonstante aus Gleichung (j). [f] Polungstemperatur 150 °C.

für d_{33} , τ_1 und τ_2 von NPP-PHS-Filmen in Abhängigkeit von den Vernetzungsbedingungen zusammengestellt. Die mit Coronapolung erreichten nichtresonanten d_{33} -Werte sind im allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie die der kontaktgepolten NPP-PHS-Proben mit ähnlichem Funktionalisierungsgrad. Genauso wichtig ist die Tatsache, daß die SHG-Aktivität durch die Vernetzung nicht beeinträchtigt wird, außer bei sehr hohen Vernetzerkonzentrationen (siehe Abb. 6). Daten zur zeitlichen Stabilität von d_{33} sind in Abbildung 5 dargestellt, in

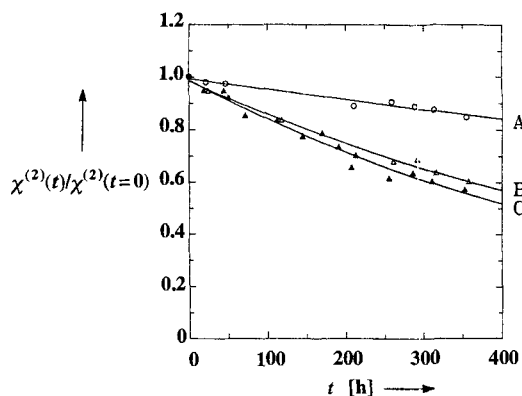


Abb. 5. Zeitliche Stabilität der SHG-Koeffizienten von coronagepolten NPP-PHS-Filmen. A: Gleichzeitige Polung (180 °C) und Vernetzung (0.5 Äquivalente 1 pro phenolischem OH); B: Polung bei 180 °C; C: Polung bei 150 °C. Die durchgezogenen Kurven resultieren aus Anpassungen von Gleichung (j).

der die Werte für einen (S)-NPP-PHS-Film, der während der Polung mit 0.5 Äquivalenten 1 pro verfügbarer Phenolgruppe vernetzt wurde, mit denen von zwei anderen Filmen verglichen werden, die in der gleichen Weise gepolt, aber nicht vernetzt wurden. Man erkennt sehr deutlich, daß die SHG-Aktivität des vernetzten Films zeitlich stabiler ist, was sich in τ_1 - und τ_2 -Werten ausdrückt, die um einen Faktor 3.0 bzw. 3.3 höher sind. Bei nichtvernetzten Filmen führen höhere Temperaturen bei der Polung zu einem geringeren Wert für die Kurzzeit-Zerfallskonstante, als er bei Proben ermittelt wird, die bei niedrigeren Temperaturen ausgeheizt wurden (vgl. B und C in Abb. 5). Der Einfluß des Epoxy-Vernetzungs- und Verdichtungsverfahrens auf die

Mobilität der Chromophore hängt wahrscheinlich in komplexer Weise von der Temperatur und der Stöchiometrie bei der Vernetzung sowie vom verwendeten Vernetzungsreagens ab. Abbildung 6 zeigt, wie sich der d_{33} -Parameter τ_2 verhält, wenn bei jeweils gleichem Polungsverfahren das Verhältnis von Vernetzungsreagens zu Polymer erhöht wird. Man beachte, daß τ_2 bei einem relativ niedrigen Verhältnis von Diepoxid zu verfügbarem phenolischem OH ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. FT-IR-spektroskopisch lassen sich bei einem höheren Verhältnis von 2 zu OH intakte Epoxygruppen nachweisen (unvollständige Vernetzung); somit ist die Annahme vernünftig, daß nicht abreagierte, bewegliche Epoxid-Seitenketten weichmachend auf die Matrix wirken. Wird das Verhältnis 2 zu OH größer als etwa 0.5, dann wird die Matrix nach dem Gießen und Ausheizen undurchsichtig; dies spricht für das Auftreten einer Phasentrennung und führt zu kleineren d_{33} -Werten.

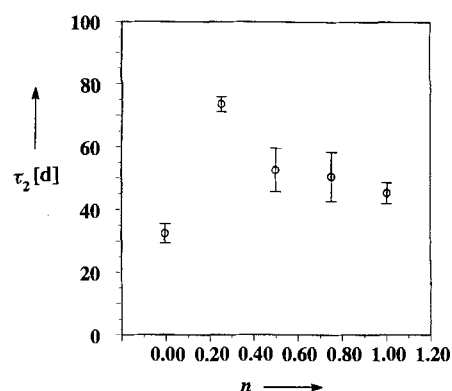
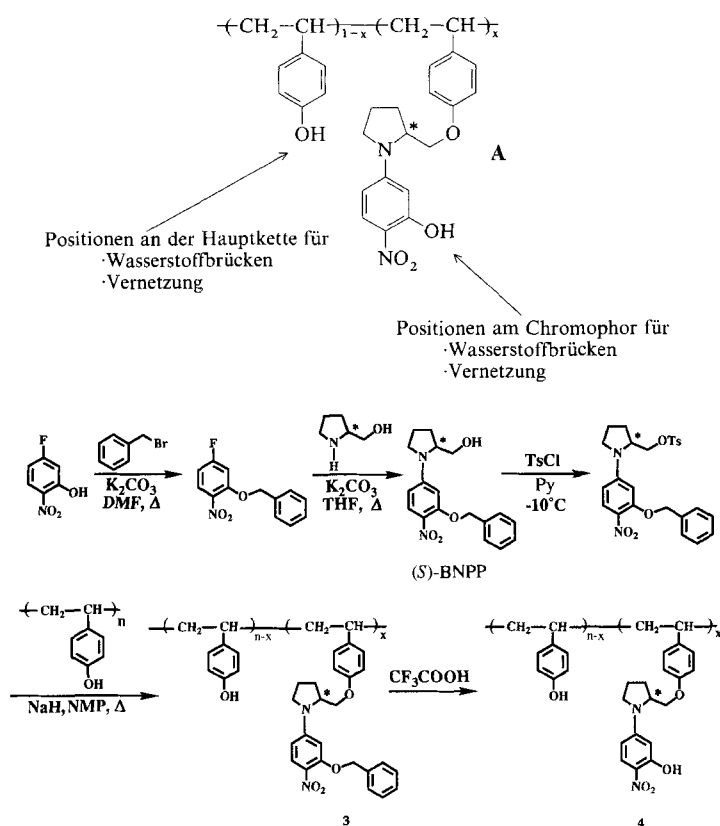


Abb. 6. Langzeit-SHG-Zerfallskonstanten [Gl. (j)] von (S)-NPP-PHS-Filmen (gleichzeitige Coronapolung und Vernetzung mit den jeweils angegebenen Äquivalenten n von 2 pro verfügbarem phenolischem OH).

Aufgrund der mit NPP-PHS erhaltenen Ergebnisse stellt sich die Frage, welches Vorgehen bei der Vernetzung von Polymerstrukturen (sowohl über kovalente Bindungen als auch über Wasserstoffbrücken) optimal ist, wenn man eine größtmögliche Immobilisierung der Chromophore erreichen will. Um eine Antwort zu finden, wurde eine Reihe modifizierter NPP-PHS-Polymere A (Schema 6 oben), bei denen die Vernetzung zum einen ausschließlich über die Hauptkette, zum anderen über die Hauptkette und die Chromophore durchgeführt wurde, systematisch untersucht^[37]. Die Synthese dieser Polymere ist in Schema 6 unten dargestellt. HNPP, das mit einer Hydroxygruppe modifizierte (S)-NPP, wurde als Benzylether (S)-BNPP auf dem in Schema 6 gezeigten Weg hergestellt. Tosylierung und Umsetzung mit deprotoniertem PHS führt zu (S)-BNPP-PHS 3. Durch Abspaltung der Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure erhält man daraus (S)-NHPP-PHS 4. Die Polymere 3 und 4 wurden durch wiederholtes Fällern und Trocknen im Hochvakuum bei hohen Temperaturen gereinigt.

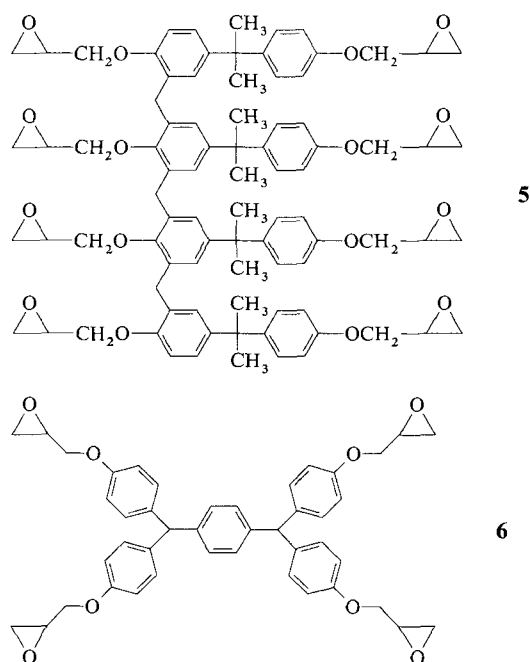
Filme aus den Polymeren 3 und 4 wurden aus THF-Lösungen gegossen und im Hochvakuum getrocknet. Die Vernetzungsexperimente erfolgten durch Zugabe einer äquimolaren Menge (Epoxy-Gruppe/OH = 1/1) von 1 oder dem Polyepoxid 5 zu den THF-Polymerlösungen. Die optimalen Vernetzungsbedingun-



Schema 6. Oben: NPP-PHS-Polymere **A** mit unterschiedlichen Vernetzungsmöglichkeiten. Unten: Synthese von Polymeren des Typs **A** mit regioselektiven Wasserstoffbrücken- oder Vernetzungsstellen. DMF = Dimethylformamid.

gen wurden in unabhängigen, FT-IR-spektroskopisch verfolgten (siehe oben) Versuchen ermittelt. Alle Filme wurden einer Coronapolung (1 h, $T \geq 140^\circ\text{C}$) unterzogen.

In Tabelle 3 sind die T_g -Werte und die anfänglichen d_{33} -Koeffizienten der bei diesen Arbeiten untersuchten Filme zusammengefaßt. Die T_g -Werte spiegeln mehrere Einflüsse wider: den der



Benzilylierung (**3**), durch die die Zahl der Wasserstoffbrücken, die die Matrix immobilisieren, verringert wird^[22], den steigender Funktionalisierung der Hauptkette, der – nicht unerwartet – die Kettenbeweglichkeit erhöht (drittletzte und letzte Eintragung)^[38], und den thermischer Epoxy-Vernetzung, die offensichtlich die Mobilität der Kette am deutlichsten verringert. Die

Tabelle 3. SHG-Aktivität und Parameter der zeitlichen Stabilität für coronagepolte [a] HNPP-PHS-Filme.

Probe	X [%] [b]	T_g [$^\circ\text{C}$]	$d_{33} \times 10^{-9}$ [c]	τ_1 [Tage] [d]	τ_2 [Tage] [d]
Vernetzte Systeme					
1 + 4	35	144	14	35	> 1 yr
1 + 3	35	108	24	30	> 1 yr
5 + 4	35	152	9	4	> 1 yr
5 + 3	35	131	14	0.4	> 1 yr
Systeme nur mit Wasserstoffbrücken					
4	35	137	22	4	120
3	35	97	23	4	80
4	88	114	34	4	110

[a] $E_p = 3\text{--}4\text{ MVcm}^{-1}$. [b] Funktionalisierungsgrad. [c] Bei $\lambda = 1064\text{ nm}$. [d] Siehe Gleichung (j).

bei 25°C 10 min nach Beendigung der Polung gemessenen SHG-Koeffizienten sind relativ groß und spiegeln sowohl die hohe Chromophorendichte als auch den vorausberechneten $\mu\beta_{\text{vec}}$ -Wert von HNPP^[37] wider (β_{vec} = Vektorkomponente von β in Richtung des Dipolmoments). Das zeitliche Verhalten der d_{33} -Werte von Filmen aus folgenden sechs HNPP-PHS-Systemen werden in Abbildung 7 verglichen: a) ohne Vernetzung

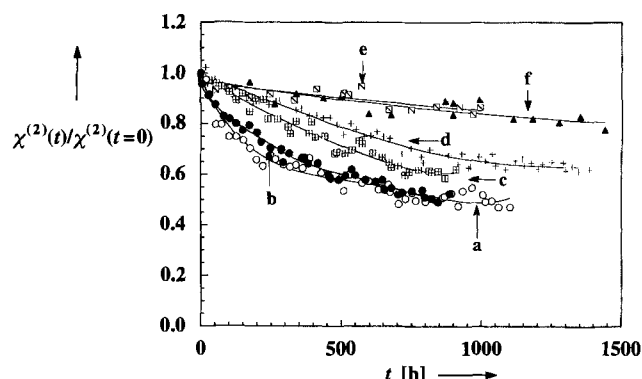


Abb. 7. Zeitliches Verhalten der SHG-Koeffizienten von sechs coronagepolten Filmen aus **3** oder **4** (Funktionalisierungsgrad: 35%) mit und ohne Vernetzung mit **1** oder **5**. Die durchgezogenen Linien wurden durch Anpassung von Gleichung (j) erhalten.

und ohne Schutzgruppen; b) Schutzgruppen an HNPP (BNPP-Derivate), aber keine Vernetzung; c) BNPP-Derivate und Vernetzung mit **1** über die Hauptkette; d) Vernetzung mit **1** sowohl über HNPP als auch über PHS; e) BNPP-Derivate und Vernetzung mit **5** über die Hauptkette; f) Vernetzung mit **5** sowohl über HNPP als auch über PHS. Man erkennt mehrere Trends: Erstens sind die T_g -Werte zwar ein grobes Maß für die Mobilität der Matrix, bieten aber nur einen qualitativen Hinweis auf die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität (vgl. a mit b). Die Daten zeigen weiterhin, daß ArOH-HOAr-Wasserstoffbrücken zwischen den Chromophor-Einheiten zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken zwischen den Hauptketten $d_{33}(t)$, wenn überhaupt, dann

nur geringfügig beeinflussen. Obwohl die Vernetzung an den PHS-Gruppen allein (c) zu einem Material mit signifikant niedrigerem T_g als dem von HNPP-PHS (a) führt, wird auf $d_{33}(t)$ offensichtlich ein ausgeprägter entgegengesetzter Effekt ausgeübt. Bifunktionelle Vernetzung, bei der die chromophoren Substituenten *direkt* einbezogen sind, führt zu Filmen mit der größten zeitlichen Stabilität der SHG-Aktivität (und entsprechend dem höchsten T_g -Wert). Auch durch Vernetzung mit Polyepoxiden (5) erhält man jedoch, wie man sieht, Filme mit großer zeitlicher Stabilität der SHG-Aktivität, d. h. die lokale Vernetzungsstruktur spielt offensichtlich eine geringe Rolle.

Die $d_{33}(t)$ -Werte lassen sich in zufriedenstellender Weise entweder mit der biexponentiellen Gleichung (j) oder der gestreckten Exponentialfunktion (k) beschreiben. Die mit dem erstgenannten Modell ermittelten Zeitkonstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie unterstreichen die obige Diskussion mit quantitativen Daten, wobei die τ_2 -Werte und die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität den entsprechenden Daten der stabilsten glasartigen NLO-Chromophor-Polymer-Systeme nahekommen. Beschreibt man die Daten mit demselben statistischen r -Wert (0.98–0.99) durch die eher phänomenologische KWW-Funktion (k), so erhält man β -Werte, die für einen deutlich höheren Immobilisierungsgrad sprechen als bei NPP-PHS-Filmen^[24a, b]. Die Erkenntnisse aus den geschilderten Experimenten wurden jetzt bei der Vernetzung von (S)-NSP-PHS (siehe Schema 3) mit den Polyepoxiden 5 und 6 genutzt^[24c, d]. Dabei wurden T_g -Werte bis 272 °C bei teilweise resonanzverstärkten d_{33} -Werten von etwa 100×10^{-9} esu erreicht. Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, zeigen coronagepolte Filme aus 6 und (S)-NSP-PHS bei 100 °C eine hervorragende zeitliche Stabilität ihrer SHG-Aktivität *an Luft*.

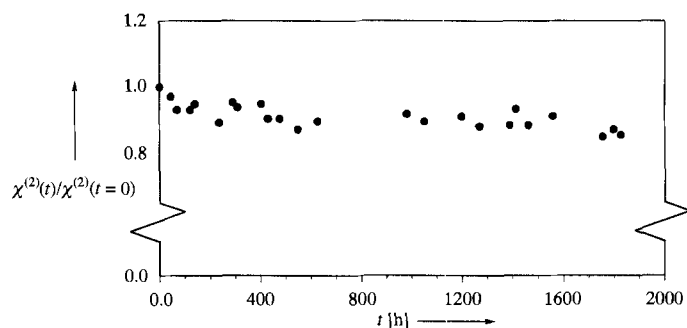
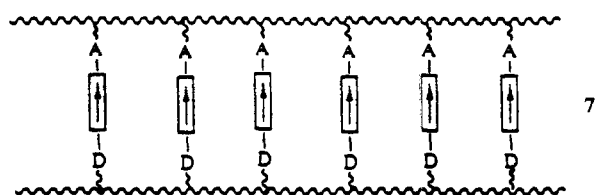


Abb. 8. Zeitliche Stabilität des SHG-Koeffizienten eines mit dem Polyepoxid 6 vernetzten, coronagepolten (S)-NSP-PHS-Films bei 100 °C an Luft.

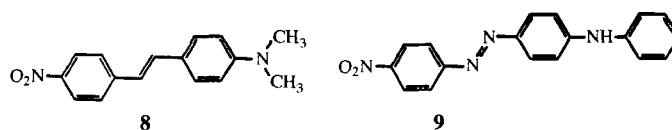
Dalton et al.^[33b, c, g, i] erreichten bei gepolten SHG-Materialien große Fortschritte mit zweiseitig vernetzten Chromophoren (7). Hier wird ein mit Chromophoren derivatisiertes Ma-



kromolekül (in diesem Fall ein Polyacrylat mit einem Donor-Acceptor-substituierten Azochromophor) mit einem difunktionellen Isocyanat vernetzt. Nach Coronapolung erhält man zeitlich beeindruckend stabile SHG-Aktivitäten bei 90 °C an Luft und d_{33} -Werte (teilweise resonanzverstärkt) von $120 \times 10^{-9} - 150 \times 10^{-9}$ esu.

5.2. Einbau von Chromophoren in vollkommen vernetzte Matrices

Um die Frage zu beantworten, ob NLO-Chromophore in hochvernetzten Matrices immobilisiert werden können, wurden 4-(Dimethylamino)-4'-nitrostilben (DANS) 8 und Disperse-Orange 1 (DO1) 9, Verbindungen mit hohen β -Werten, in Epoxidharz optischer Qualität dispergiert; Polung und thermische



Aushärtung des Materials erfolgten dann gleichzeitig^[17 a, b]. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen der Chromophore mit dem Epoxidharz gemischt und das Lösungsmittel durch Ausblasen entfernt. Anschließend wurde das Chromophor-dotierte Harz mit dem aminischen Vernetzungsreagens gemischt und das so entstandene Fluid zwischen transparente ITO-Glaselektroden gebracht. Um dielektrischen Abbau zu verhindern, muß die Matrix vor der Polung bei 80 °C partiell vernetzt werden. Das Polungsfeld wurde dann nach und nach angelegt und bei 80–150 °C eine gewisse Zeit belassen. Vor dem Abschalten des Feldes wurden die Filme auf Raumtemperatur abgekühlt. Unmittelbar danach lagen die d_{33} -Werte in der Regel bei $0.1 \times 10^{-9} - 1.0 \times 10^{-9}$ esu. Diese Daten stimmen gut mit denen überein, die man für die (relativ niedrige) Chromophorendichte ($N = 0.4 \times 10^{19} - 1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) aus Literaturwerten für $\mu_z \beta_{zzz}$ und unter der Annahme, daß Gleichung (e) anwendbar ist, erwartet.

Das zeitliche Verhalten der SHG-Aktivität dieser Chromophor-dotierten Epoxidharze hängt stark von den Vernetzungsbedingungen ab. Bei Versuchen, bei denen Polungsfeldstärke und -temperatur in Abhängigkeit von der Aushärtungszeit variiert wurden, nimmt d_{33} um so langsamer ab, je mehr durch einen höheren Vernetzungsgrad die Immobilisierung der Chromophore verstärkt wird. Nach langem Aushärten bei 80 °C erhält man für das DANS-dotierte Epoxidharz Werte von $\tau_1 = 7$ und $\tau_2 = 72$ Tagen und für das DO1-dotierte von $\tau_1 = 8$ und $\tau_2 = 142$ Tagen, wenn man $d_{33}(t)$ durch Gleichung (j) beschreibt. Der langsamere Abfall von d_{33} beim DO1-System resultiert wahrscheinlich aus der langsameren Reorientierung des größeren DO1-Chromophors. Kontaktpolung und gleichzeitiges Aushärten eines DO1-dotierten Harzes bei 150 °C führen schließlich zu einem System, bei dem auch nach vielen Tagen bei Raumtemperatur d_{33} nur geringfügig kleiner wird (Abb. 9).

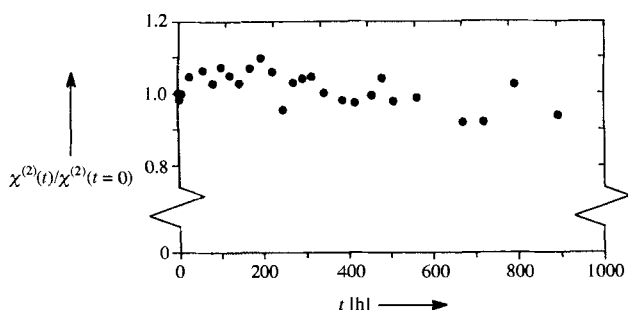
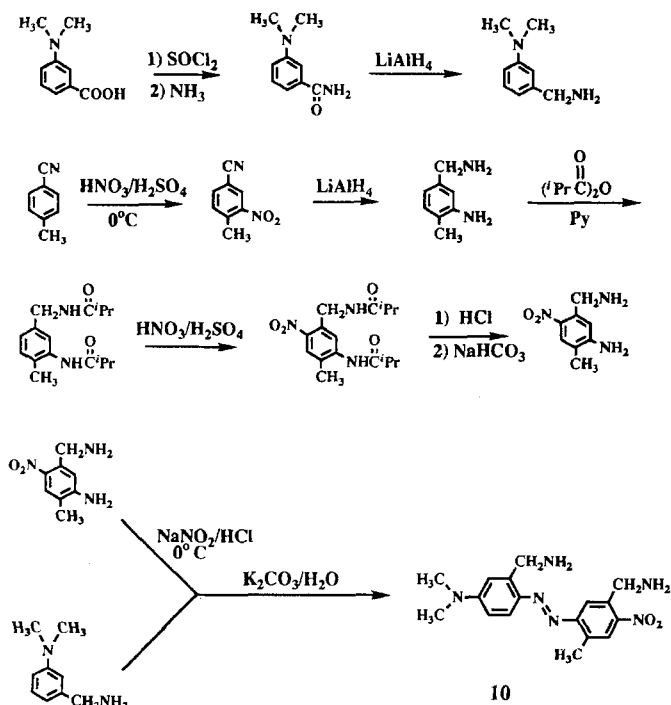


Abb. 9. Zeitliche Stabilität des SHG-Koeffizienten von Epoxidharz-Filmen, die mit **9** dotiert wurden; die Filme wurde einer Coronapolung unterzogen und gleichzeitig bei 150 °C ausgehärtet.

5.3. Matrices mit chromophoren Comonomeren

Das in Abschnitt 5.2 geschilderte Vorgehen führt zwar zu einer signifikanten Immobilisierung der Chromophore, von Nachteil sind jedoch die niedrigen Chromophorendichten, die auf diese Weise erreicht werden. Eine vernetzbare Matrix, bei der eine Komponente ein Chromophor mit einem hohen β -Wert ist, böte eine reizvolle Alternative. Gleichzeitige Polung und thermische Vernetzung würden dann zu einer azentrischen Matrix mit einer hohen NLO-Chromophorendichte führen. Ein Syntheseweg ist in Schema 7 dargestellt^[39]. Bei der Wahl von **10**

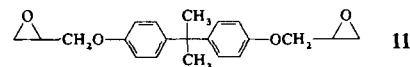


Schema 7. Synthese eines Epoxidharz-Comonomers (**10**) mit hohem β -Wert.

als reaktivem Comonomer wurden drei Aspekte berücksichtigt: 1) Substituierte Azoverbindungen mit einem elektronenschiebenden Substituenten in 4- und einem elektronenziehenden in 4'-Stellung weisen große, auf die π -Elektronen zurückzuführende β_{vec} -Werte auf. 2) Zwei reaktive Amingruppen entlang der Achse des Dipolmoments sollten eine maximale Einbindung des

Chromophors in die Matrix garantieren und die Reorientierungsvorgänge senkrecht zum Dipolmoment, die zu einer Verringerung der d_{33} -Werte führen, verhindern. 3) Aminomethyl- statt Aminogruppen als reaktive funktionelle Gruppen sorgen für eine Entkopplung dieser Gruppen vom π -Elektronensystem des Chromophors.

Untersucht wurde auch der Einfluß von difunktionellen (**11**) und polyfunktionellen Epoxidreagentien (**5**). Reaktionsmi-



schungen aus dem difunktionellen chromophoren Comonomer **10** und dem entsprechenden Di- oder Polyepoxid wurden durch Lösen beider Komponenten in THF hergestellt (NH-Bindungen und Epoxygruppen in äquimolaren Mengen). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden die entstandenen Filme durch Erhitzen im Vakuum partiell vernetzt; dadurch wurde alles Restlösungsmittel entfernt und die dielektrische Stabilität erhöht. Die optimalen Vernetzungsbedingungen wurden anhand der Übergangstemperatur T_g der entstandenen Filme sowie FT-IR-spektroskopisch ermittelt^[39]. Nach Coronapolung (2 h, 130 °C) wurden die Filme innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor das Polungsfeld abgeschaltet wurde. Die T_g -Werte dieser Filme spiegeln sowohl einen hohen Verglasungs- und Immobilisierungsgrad als auch die bekannten Auswirkungen der Multifunktionalität des Epoxids wider. Die d_{33} -Werte sind relativ hoch ($7 \times 10^{-9} - 20 \times 10^{-9}$ esu) und übertreffen die der in Abschnitt 5.2 diskutierten Gast-Wirt-Systeme um mehr als den Faktor 10. Allerdings ist die SHG-Aktivität etwas geringer, als man aufgrund des $\mu\beta_{\text{vec}}$ -Wertes des Chromophors und der geschätzten Chromophorendichte (ca. $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) erwarten würde. Wahrscheinlich ist dies nicht auf chemische Abbaureaktionen zurückzuführen, wie optische Spektren der Filme sowie der Einfluß der Atmosphäre bei der Polung zeigen. Vielmehr wird anschließend ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Chromophore bei der Vorvernetzung (die notwendig ist, um die Coronaladung aufrecht zu erhalten) immobilisiert und reagiert daher nur langsam oder gar nicht auf das Polungsfeld. Eine andere Möglichkeit ist, daß bei der Verdichtung der Matrix die ursprünglich koplanaren Arylringe des Chromophors gegeneinander verdrillt werden (worauf es allerdings aus den UV/Vis-Spektren keinen Hinweis gibt) und dadurch der β_{vec} -Wert verringert wird^[40].

Die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität gepolter, vernetzter Filme aus **10** + **11** sowie **10** + **5** (Abb. 10) ist gleich oder größer als die vieler anderer Gast-Wirt-Systeme. Eindeutig ist auch, daß sich die Matrices auf Polyepoxid-Basis besser immobilisieren lassen. An die Werte für $d_{33}(t)$ kann durch nichtlineare Regression entweder die biexponentielle Gleichung (j) oder die gestreckte Exponentialfunktion (k) angepaßt werden. Die eindrucksvolle zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität der vernetzten Matrices aus **10** und **5** führte zu weiteren quantitativen Messungen der Stabilität bei erhöhten Temperaturen^[39]. Erwartungsgemäß nimmt d_{33} (vor allem anfangs) bei 85 °C schneller ab. Trotzdem liegt die Langzeit-SHG-Zerfallskonstante noch

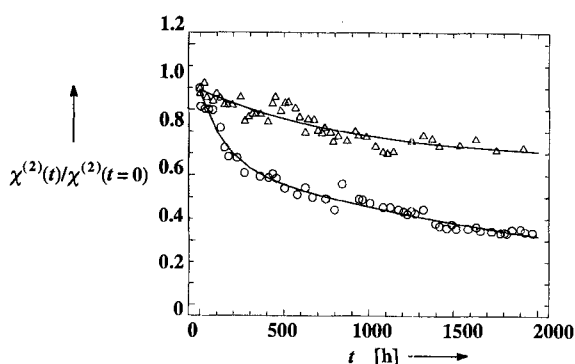


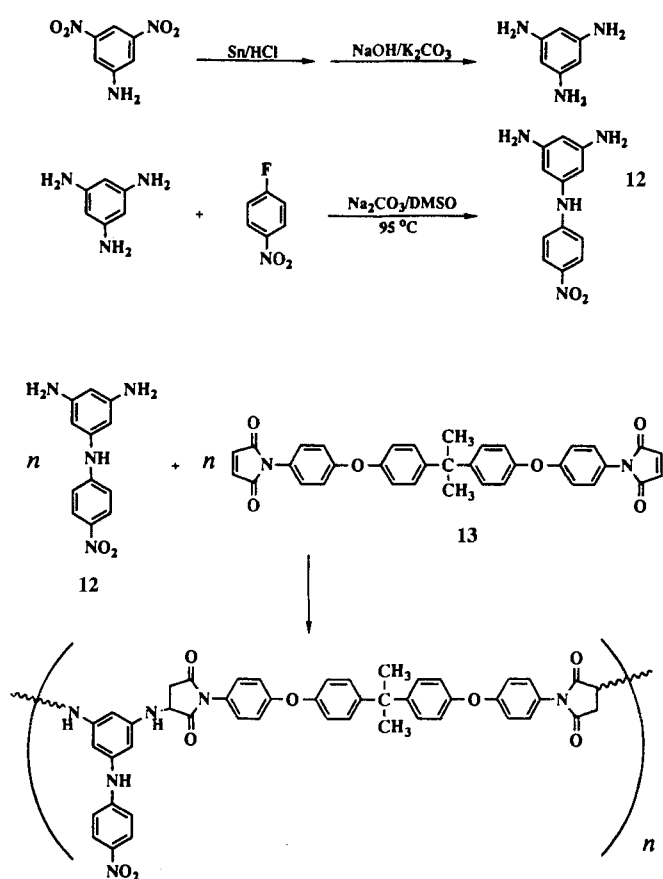
Abb. 10. Zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität von vernetzten, coronagepoltten Filmen aus dem reaktiven chromophoren Comonomer **10** (siehe Schema 7) und dem Polyepoxid **5** (Δ) bzw. dem Diepoxid **11** (o) bei 25 °C. Die durchgezogenen Linien wurden durch Anpassung von Gleichung (j) erhalten; Lagerung der Proben bei Raumtemperatur.

in der Größenordnung von vier Monaten. Mit dem KWW-Modell [Gl. (k)] erhält man β -Werte, die für eine engere Verteilung der Relaxationszeiten als in einfachen Gast-Wirt-Systemen sprechen.

5.4. Vernetzte Polyimidsysteme

Polyimide^[41] sind Polymere, die sich durch vielfältige Strukturtypen und eindrucksvolle thermische Stabilitäten, hohe T_g -Werte, gute Verarbeitbarkeit und hohe optische Durchlässigkeit auszeichnen (Polyimide können zur Herstellung von Lichtleitern hoher Qualität verwendet werden)^[42]. Außerdem wurden Polyimide in jüngerer Zeit als vermutlich inerte Wirtpolymere in gepolten Gast-Wirt-NLO-Systemen mit hohen T_g -Werten eingesetzt^[43]. Das chromophore Comonomer **12** wurde so entworfen, daß es mit Polyimid-Polyadditionen kompatibel ist; seine Synthese ist in Schema 8 dargestellt^[44]. Filme aus **12** und dem Bismaleinsäureimid **13** wurden aus THF-Lösung gegossen und vor der Polung thermisch vorpolymersiert. Der Verlauf der Polymerisation wurde IR- und NMR-spektroskopisch verifiziert.

Die in Abbildung 11 gezeigte, durch DSC-Messungen ermittelte Abhängigkeit der T_g -Werte von der Aushärtungstemperatur T folgte aus unabhängigen Versuchen zur thermischen Vernetzung. Der fast lineare Zusammenhang ist ein weiterer Hinweis auf die üblich ablaufende Polymerisation, und T_g -Werte bis 240 °C gehören zu den höchsten, die man bisher kennt. Filme aus **12** und **13** wurden bei mehreren Temperaturen einer Coronapolung unterzogen (siehe unten). Die SHG-Koeffizienten ($\lambda = 1064$ nm) liegen bei $11 \times 10^{-9} - 15 \times 10^{-9}$ esu; dies ist ein vernünftiger Wert für Modell-Chromophore mit dieser Struktur und dieser Chromophorendichte. Die Werte liegen über denen typischer Gast-Wirt-Polyimide^[43] und können wahrscheinlich durch verbesserte Polungs- und Vernetzungsverfahren noch weiter erhöht werden. Die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität eines Polyimidfilms aus **12** und **13** bei 120 °C an Luft ist in Abbildung 12 gezeigt. Es stellte sich heraus, daß eine Erhöhung der Vorpolungstemperatur mit einer Erhöhung der Polungstemperatur einhergeht, die erreichbar ist, bevor Signalverlust auftritt und der Film zerstört wird. Bei 85 °C an Luft



Schema 8. Synthese und Einbau eines mit Bismaleinsäureimid kompatiblen chromophoren Comonomers. DMSO = Dimethylsulfoxid.

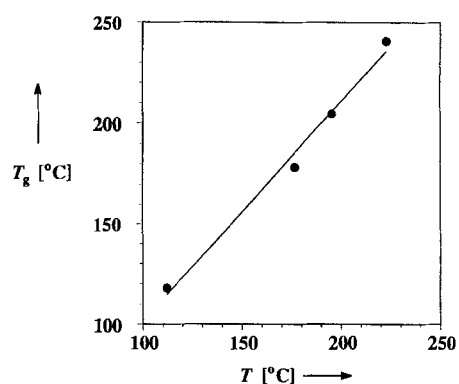


Abb. 11. Glasübergangstemperaturen T_g (Bestimmung durch DSC) bei Proben von **12**-dotiertem Polyimid in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (Reaktionsdauer jeweils 1 h). ●: experimentell bestimmte Werte. Die durchgezogene Linie dient als visuelle Hilfe. Die T_g -Werte wurden bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ bestimmt.

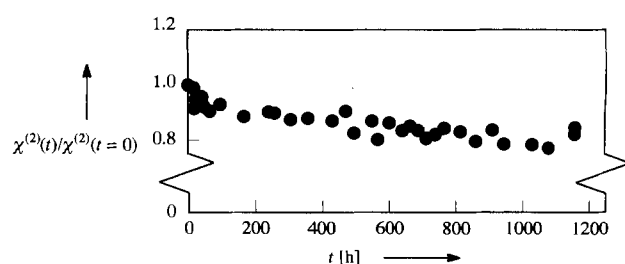


Abb. 12. Zeitliches Verhalten der SHG-Aktivität eines coronagepoltten Films aus dem reaktiven NLO-Chromophor **12** und dem Bismaleinsäureimid **13** (siehe Schema 8) bei 120 °C an Luft.

nimmt die SHG-Aktivität innerhalb der ersten 24 Stunden nur geringfügig ab (um ca. 10–15 %); die weitere Abnahme ist über mehrere Monate hinweg vernachlässigbar oder äußerst gering.

Man kann auch Polyimide mit äußerst hohen T_g -Werten herstellen, und zwar durch Additionsreaktionen zwischen Bismaleinsäureimiden und Diallylarenen^[41]. Mechanistische Details sind zwar noch nicht bekannt, Addition und Vernetzung verlaufen jedoch offensichtlich sowohl über „En“-Reaktionen als auch über Diels-Alder-Additionen^[45]. Auf diesem Weg wurden kürzlich aus *N,N*-Diallyl-*p*-nitroanilin und einem Bismaleinsäureimid gepolte, NLO-aktive Polymere hergestellt (Abb. 13)^[46]. Die T_g -Werte liegen bei bis zu 350 °C, und die zeitliche Stabilität der SHG-Aktivität ist bei 150 °C an Luft noch akzeptabel.

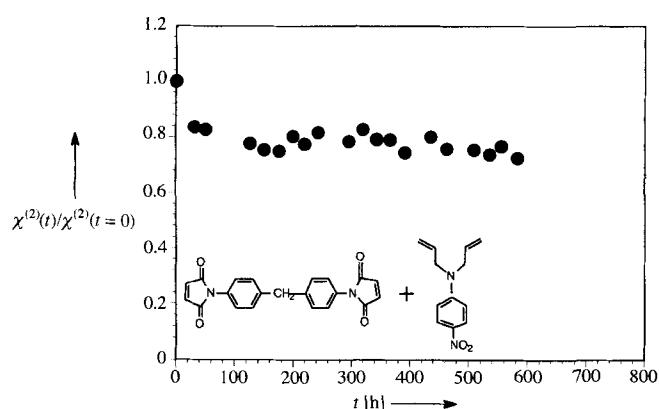
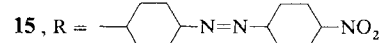
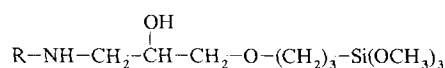
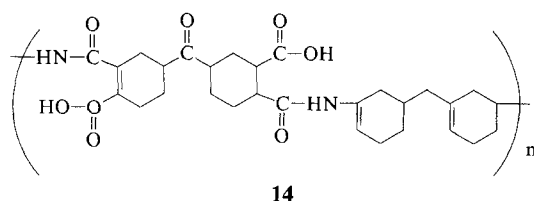
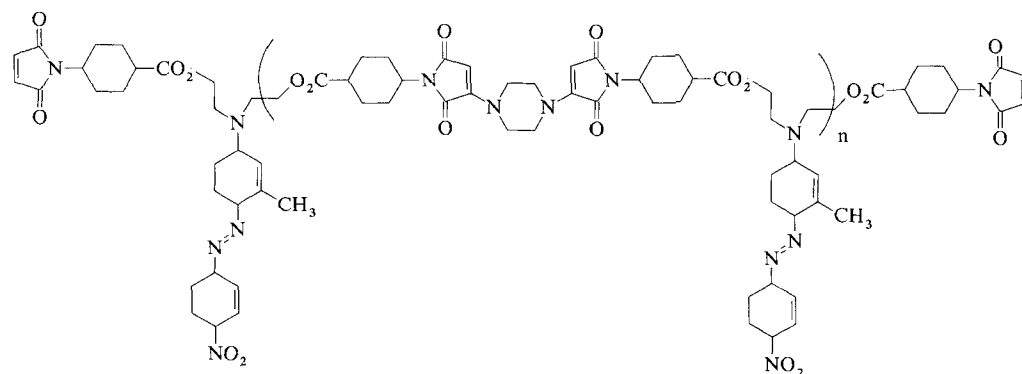


Abb. 13. Zeitliches Verhalten der SHG-Aktivität eines coronagepolten Films aus *N,N*-Diallyl-*p*-nitroanilin und einem reaktiven Bismaleinsäureimid bei 150 °C an Luft.

Tripathy et al. schlugen einen anderen Weg zu NLO-aktiven Polyimiden ein: Sie wählten die „Polyamidsäure“ **14** als Ausgangsmaterial und kondensierten sie mit dem chromophoren Siloxan **15**^[33d]. Vollständig vernetzte Proben zeichnen sich durch eine gute zeitliche Stabilität ihrer SHG-Aktivität aus (ca.



20 % Abnahme nach 150 h an Luft). Die resonanzverstärkten d_{33} -Werte sind mit denen anderer gepolter Polymere mit Donor-Acceptor-substituierten Stilben- und Azo-Chromophoren (siehe Abschnitt 5.1) vergleichbar. Ein weiterer Typ eines vernetzbaren, mit Chromophoren funktionalisierten Bismaleinsäureimids (**16**) wurde von Topolsky et al.^[33j] beschrieben.

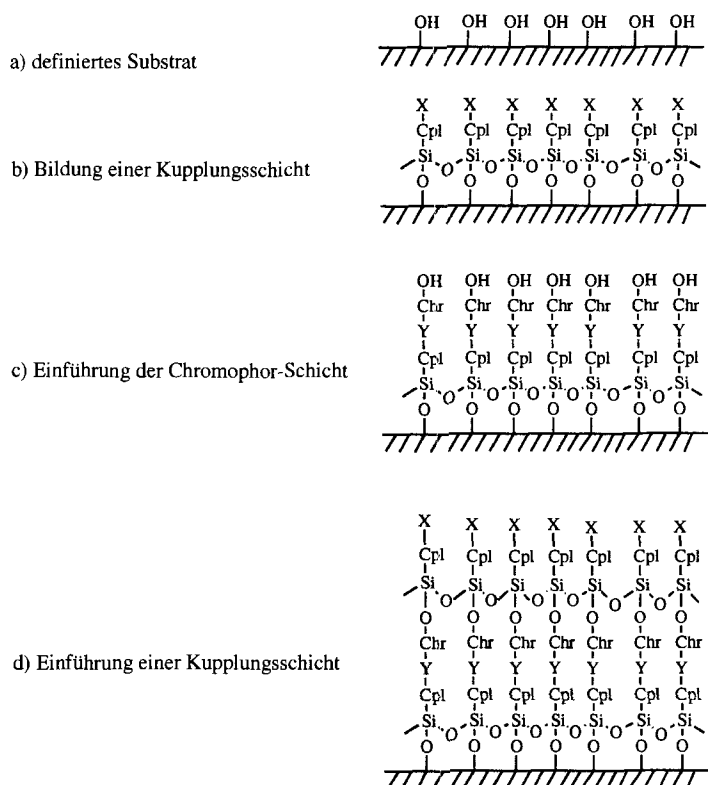


T_g liegt bei etwa 180 °C, und die d_{33} -Werte sind mit denen der bereits erwähnten Systeme vergleichbar. Messungen zur zeitlichen Stabilität wurden lediglich einige Stunden bei 200 °C durchgeführt (ca. 30 % Abnahme der SHG-Aktivität), so daß ein Vergleich mit anderen vernetzten Systemen schwierig ist.

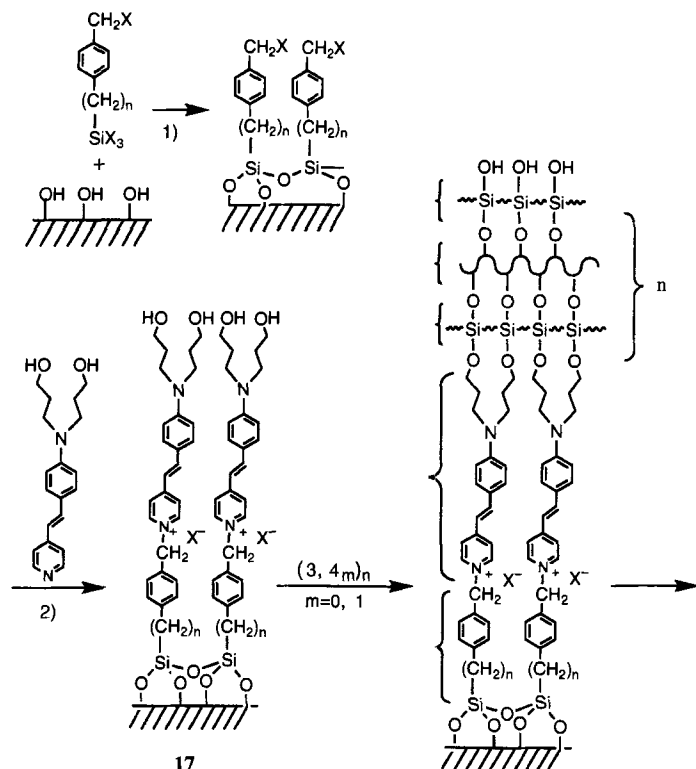
6. Chromophore selbstorganisierende Supergitter

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung gepolter Polymere und LB-Filme ist der Aufbau von kovalent gebundenen, Chromophore enthaltenden Schichtstrukturen (siehe Schema 1 unten rechts). Im Prinzip ermöglichen solche Systeme eine bessere Nettoausrichtung der Chromophore und eine höhere Chromophorendichte als gepolte Filme sowie einen gezielteren Aufbau stabiler Strukturen als LB-Filme. Das allgemeine Vorgehen beim Aufbau von Supergittern ist in Schema 9 dargestellt; die zugrundeliegende Siloxanchemie basiert auf Umsetzungen, die ursprünglich von Sagiv et al.^[47, 48] entwickelt und von Ulman, Whitesides und anderen^[49–51] verbessert wurden.

Der in Schema 10 gezeigte Weg zur Synthese von Multischicht-NLO-Materialien der ersten Generation diente zur Erprobung des Konzepts^[18]. Bemerkenswert ist das als Vorläufer für den Chromophor dienende Stilbazol; dieses wird im schichtbildenden Reaktionsschritt (2) quaternisiert, was sowohl ein fest verankertes Zentrum mit hohem β -Wert (**17**, β_{vac} (0.65 eV) $\approx 180 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) als auch typische Veränderungen im optischen Spektrum erzeugt. Außerdem werden zur Stabilisierung der Struktur senkrecht zur Stapelrichtung weiche Polymerschichten eingefügt (Schritte 3 und 4). Um den Multischichtaufbau auf gereinigten SiO_2 -Substraten zu verfolgen, gibt es mehrere Möglichkeiten: optische Spektroskopie (Zunahme der auf den Chromophor zurückzuführenden Absorption bei 510 nm), XPS-Spektroskopie (anfängliche Abnahme der Si- und O-Signale; zunehmende und dann anhaltende Intensität der C-, N- und X-Signale), Kontaktwinkelmessungen (die Werte entsprechen der erwarteten Oberflächenfunktionalisierung und wiederholen sich bei jedem Durchlaufen des Reak-



Schema 9. Strategie zur Herstellung kovalent verknüpfter, NLO-aktiver Multischichten. Cpl = Spacer für die Kupplungsreaktion, Chr = Chromophor.



Schema 10. Strategie zur Herstellung von NLO-aktiven Multischichtstrukturen durch Selbstorganisation. 1) Benzol, 25 °C, Ausheizen bei 115 °C; 2) Rückfluß in n -PrOH; 3) $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_2\text{OSiCl}_3$ in THF, Ausheizen bei 115 °C; 4) Polyvinylalkohol (PVA) in DMSO. X = 1, Cl. Die geschweiften Klammern im rechten Formelbild markieren die einzelnen Schichten; von oben nach unten: Si-Schicht, PVA-Schicht, Si-Schicht, Chromophor(Spacer)-Schicht, Spacer(Cpl)-Schicht.

tionscyclus 1–4), Null-Ellipsometrie entsprechend den erwarteten Schichtdicken [Schichtdicken (Bezeichnungen wie in Schema 9): CplChrSi ca. 34 Å; CplChrSi(PVA)Si(PVA)SiCplChr ca. 100 Å; CplChrSi(PVA)Si(PVA)SiCplChrSi(PVA)Si(PVA)SiCplChrSi(PVA)Si(PVA)Si ca. 235 Å] und Messung der NLO-Eigenschaften (siehe unten). Diese Filme haften gut auf Glas, sind in gewöhnlichen organischen Solventien und in starken Säuren unlöslich und konnten zuerst nur durch Schleifen mit Diamanten vollständig entfernt werden. Bei den ersten Versuchen wurden Aggregate mit bis zu fünf Chromophor-Schichten erzeugt^[18, 52].

Transmissions-SHG-Messungen (parallel polarisierte Anordnung, $\lambda = 1064$ nm) zeigen keine Signalanisotropie in der Ebene, wenn die Proben um die Flächennormale des Films gedreht werden. Der Film ist somit um die Flächennormale einachsig symmetrisch, und die Verteilung der Chromophor-Orientierungen hängt nicht vom Azimutwinkel ab. Abbildung 14a zeigt die SHG-Aktivität in Abhängigkeit vom

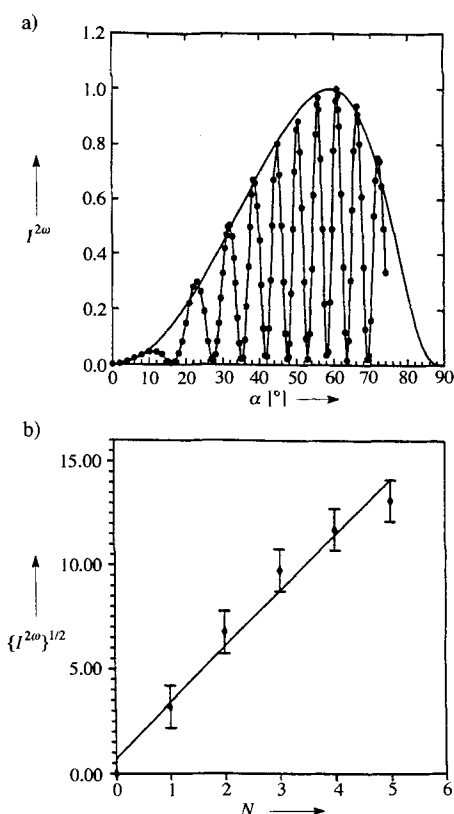


Abb. 14. a) SHG-Signalintensität $I^{2\omega}$ in beliebigen Einheiten als Funktion des Einfallswinkels α des Primärstrahls von einem Glasplättchen mit beidseitig durch Selbstorganisation aufgebauten CplChr-Monoschichten. Das Interferenzmuster wird durch die Phasendifferenz zwischen den auf beiden Seiten des Substrats durch den Primärstrahl erzeugten Oberflächen verursacht. Die durchgezogene Einhüllende ist der theoretische Kurvenverlauf für $\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{zyy}^{(2)} = 3$. b) Auftragung der Quadratwurzel der SHG-Signalintensität gegen die Zahl N der Chromophor-Schichten im Multischichtsupergitter. Die Gerade wurde durch Anpassung an die experimentellen Werte erhalten.

Einfallswinkel für ein Glasplättchen, auf dessen beide Seiten eine durch Selbstorganisation entstandene Monoschicht (CplChr) aufgebracht wurde. Zwei Dinge sind bemerkenswert: Erstens tritt an vielen zufällig verteilten Stellen des Films fast vollständig auslöschende Interferenz auf; dies bedeutet, daß die

Filmstrukturen auf beiden Seiten nahezu identisch und gleichförmig sind. Zweitens läßt sich der Verlauf der Einhüllenden sehr gut durch Gleichung (m) beschreiben^[53]. Hierin ist $\bar{\psi}$ der

$$\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{zyy}^{(2)} = 2 \cot^2 \bar{\psi} \quad (m)$$

Mittelwert des Winkels zwischen der Flächennormalen und der Ausrichtung der Chromophore (β_{zzz}); für $\bar{\psi}$ wurde schon in frühen Arbeiten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen ein Wert von 35–39° ermittelt.

Für solche Multischichtsysteme findet man einen d_{33} -Wert von ca. 150×10^{-9} esu; für eine einzelne CplChr-Monoschicht (geschätzte Dicke: 22 Å) beträgt d_{33} ca. 700×10^{-9} esu. Diese SHG-Aktivität übertrifft die typischer gepolter Polymere beträchtlich und läßt sich gut mit der der besten LB-Filme vergleichen^[14, 15]; die Werte sprechen für hohe Chromophorendichten und für eine ausgeprägt azentrische Anordnung. Außerdem deuten sie darauf hin, daß die Bildung punktsymmetrischer Aggregate, die bei LB-Filmen häufig ist und die makroskopischen NLO-Effekte der Proben deutlich verringert, hier keine Rolle spielt. Untersuchungen zur zeitlichen Stabilität zeigen, daß die SHG-Aktivität eines Fünfschichtsystems innerhalb von sechs Wochen um weniger als 10% abnimmt. Da diese Multischichtsysteme im Vergleich zur Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm und damit zur erwarteten Kohärenzlänge extrem dünn sind, sollte die Intensität des SHG-Signals quadratisch von der Zahl der Chromophor-Schichten abhängen. Diese Gesetzmäßigkeit wird häufig herangezogen, um den regelmäßigen Aufbau von LB-Filmen zu überprüfen^[14, 15]. Wie man anhand von Abbildung 14b erkennt, ist die quadratische Abhängigkeit gut erfüllt; es ist daher offenbar möglich, beim Aufbringen der einzelnen Schichten die Chromophore jeweils gleich stark azentrisch anzuordnen.

Diese ersten Ergebnisse warfen die Frage nach der Anwendungsbreite und dem Mechanismus der Multischichtbildung auf. Was die möglichen Substrate betrifft, so zeigte sich, daß die Multischichtsysteme auf Borosilicatglas, ultraglattes Flußglas, ITO-Oberflächen und auch auf die natürlichen Oxidoberflächen von Silicium- und Germanium-Einkristallen aufgebracht werden können^[52]. Durch geänderte Bedingungen bei der Abscheidung und beim Ausheizen kann das schwer handhabbare Iodreagens ($X = I$) durch das kommerziell erhältliche Chlorkupplungsreagens ($X = Cl$ in Schema 10) ersetzt werden^[18]. Da das kommerziell erhältliche Reagens eine Mischung aus *meta*- und *para*-Isomer ist, wurde auch eine Synthese für das reine *para*-Isomer entwickelt^[54]. Erste Untersuchungen zeigten, daß mehrfaches Eintauchen^[52c] mit zwischenzeitlichem kurzem Herausheizen zu Cpl-Schichten führt, die eine dichtere und gleichförmigere Bedeckung aufweisen; dies wird durch XPS-Messungen, die Kontaktwinkel und die d_{33} -Werte der entstehenden, mit Chromophoren funktionalisierten Oberflächen bestätigt^[55]. Dieser Befund ist verständlich, wenn man bedenkt, daß nur wenige SiOH-Gruppen an der Oberfläche (ca. 5 pro nm²) zur Verfügung stehen und weiteres Wasser für die Si-O-Si-Kondensation zwischen den Chromophoren benötigt wird^[49]. Bei dieser Vorgehensweise ist die PVA-Schicht (Schema 10) zur Erzeugung stabiler Multischichten nicht mehr notwendig^[54].

Zum besseren Verständnis des Chromophor-Einbaus (Schritt 2 in Schema 10) wurde die Quaternisierung mit In-situ-

SHG-Techniken in Echtzeit verfolgt^[56]. Diese Messungen ermöglichen die Bestimmung der Quaternisierungskinetik und des mittleren Neigungswinkels der Chromophore [$\bar{\psi}$, Gl. (m)] in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt und von den Reaktionsbedingungen. Bei den ersten Experimenten (Abb. 15) stell-

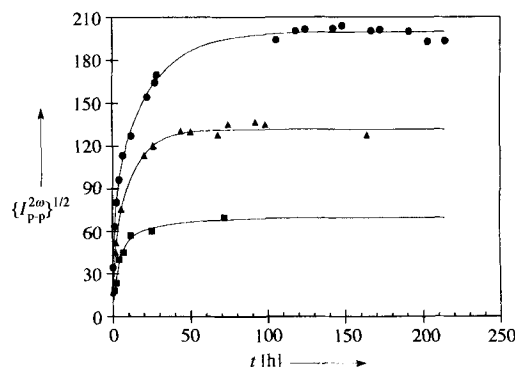


Abb. 15. In situ analysiertes Zeitverhalten (60 °C, nPrOH) des SHG-Signals als Folge von Schritt 2 in Schema 10. Die SHG-Daten (dargestellt ist nur $I_p - p$ in beliebigen Einheiten) wurden an in unterschiedlicher Weise vorfunktionalisierten Proben (Schritt 1 in Schema 10, 2 x 18 h (●), 64 h (▲), 18 h (■)) aufgenommen; die durchgezogenen Linien sind theoretische Kurven [Gl. (n)].

te sich heraus, daß die Kinetik des Filmaufbaus keinem einfachen Langmuir-Modell gehorcht, sondern sich besser durch einen biexponentiellen Ausdruck [Gl. (n)] mit einer zunächst schnellen Bedeckung (k_1) und einer daran anschließenden langsameren Phase (k_2) beschreiben läßt.

$$(I^{2\omega})^{1/2}(t) = (I^{2\omega})^{1/2}(t = \infty) (1 - \alpha_1 e^{-k_1 t} - \alpha_2 e^{-k_2 t}) \quad (n)$$

Schon früher gab es Hinweise auf „schnelle“ und „langsame“ Phasen (und auch auf Langmuir-konformes Verhalten) bei der Selbstorganisation von Alkylthiolen auf Gold^[57]; Abweichungen vom Langmuir-konformen Verhalten sind bei Chemisorptionsvorgängen auch in anderen Fällen nicht ungewöhnlich^[58]. Aus kalibrierten Transmissions-SHG-Messungen an vollständig funktionalisierten Filmen erhält man mit $\beta_{zzz}^{ber. [19]}$ und einem Schätzwert von 25 Å für die Filmdicke d_{33} und die Chromophorendichte N_s an der Oberfläche^[56]. Für Proben, die 2 x 18 h silanisiert und anschließend mit der Vorläuferverbindung des Stilbazol-Chromophors umgesetzt wurden, betragen diese Werte 150×10^{-9} esu bzw. 2×10^{14} Moleküle pro cm². Der zuletzt genannte Wert entspricht 49 Å² pro Molekül und damit etwa dem von LB-Filmen mit nahezu demselben Chromophor^[59] und ermöglicht es, die tatsächliche Anfangsgeschwindigkeitskonstante der Langmuir-Adsorption abzuschätzen ($k_1 = 5.4 \times 10^{-12}$ cm s⁻¹).

Bestimmt man die p-polarisierte SHG-Aktivität in Abhängigkeit von der Polarisierung des einfallenden Lichtes, so kann man unter der Annahme eines eindimensionalen Chromophors (eine einzige dominierende Komponente von β) den mittleren Neigungswinkel dieses Chromophors gegen die Flächennormale in situ bestimmen [Gl. (m)]. $\bar{\psi}$ wird, wie Messungen während der Selbstorganisation zeigen (Abb. 16), zu Beginn der Monoschichtbildung schnell größer und erreicht dann etwas früher ein Plateau als $(I^{2\omega})^{1/2}$ (Abb. 15). Die signifikante Zunahme des

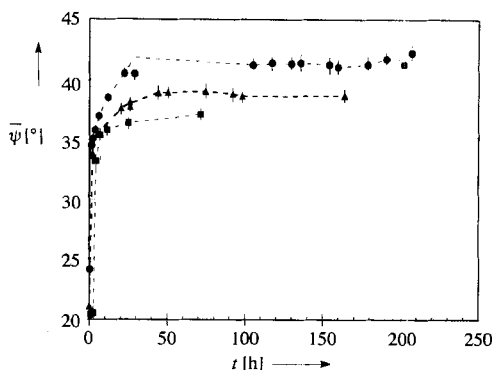
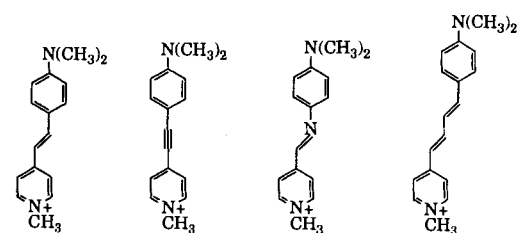


Abb. 16. Mittlerer Neigungswinkel $\bar{\psi}$ der Chromophore als Funktion der Reaktionszeit (In-situ-Daten aus Abb. 15, 2×18 h (●), 64 h (▲), 18 h (■)). Die Fehlerbalken zeigen die Streuung bei 10–20 Messungen (die gestrichelten Linien dienen als visuelle Hilfe).

Neigungswinkels mit steigender Bedeckung spricht für eine kollektive Reaktion auf Packungskräfte.

Diese Ergebnisse von In-situ-SHG-Messungen deuten auf eine im Prinzip zweistufige Monoschichtbildung hin (Schritt 2 in Schema 10): Zunächst erfolgt eine schnelle Bedeckung der Oberfläche; dabei wird der Winkel zwischen den Chromophordipolen und der Flächennormalen mit zunehmendem Bedeckungsgrad immer größer, wahrscheinlich als Folge von elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren. Daran schließt sich ein langsamerer, vermutlich durch elektrostatische und sterische Effekte behinderter Schichtaufbau an, und die Neigungswinkel der Chromophore ändern sich nur noch wenig. Diese Ergebnisse zeigen erneut, welchen Nutzen SHG-Techniken bei der In-situ-Untersuchung der Entwicklung von Mikrostrukturen in dünnen Filmen oft haben.

Es gibt keinen Grund für die Annahme, daß Stilbazolium-Chromophore für die in Schema 9 dargestellte Reaktionssequenz schon das Optimum sind. Daher wurden große Anstrengungen unternommen, Chromophor-Strukturen zu finden, die höhere Durchlässigkeit, bessere Form, stärkere NLO-Effekte und mehr Möglichkeiten zu weiterer chemischer Derivatisierung bieten. In Schema 11 sind einige Chromophore, die derzeit untersucht werden^[60], und ihre mit semiempirischen ZINDO-Rechnungen^[19] erhaltenen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften zusammengestellt; Schema 12 zeigt den Aufbau von Multischichten mit den analogen Chromophoren. Das alkinhaltige **18** wurde in jüngster Zeit intensiv untersucht, da das Chromophor eine starre, stabförmige Struktur hat (und somit eine dichtere Packung möglich sein sollte) und eine Blauverschiebung des λ_{\max} -Wertes (und somit bessere Durchlässigkeit)



β_{vec} (0.65 eV)	178	171	92.6	343
λ_{\max} , ZINDO [nm]	479	466	400	526
λ_{\max} , exp. [nm]	509	472	516	498

Schema 11. Chromophore für durch Selbstorganisation sich bildende NLO-Materialien. β_{vec} in Einheiten von $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ esu}^{-1}$.

aufweist. Quaternisierung eines Substrats mit mittlerer Beladung führt, wie sich herausstellte, zu einer Monoschicht mit eher mäßiger NLO-Aktivität, das Aufbringen der Abdeckschicht verbessert diese jedoch deutlich (Abb. 17)^[52e]

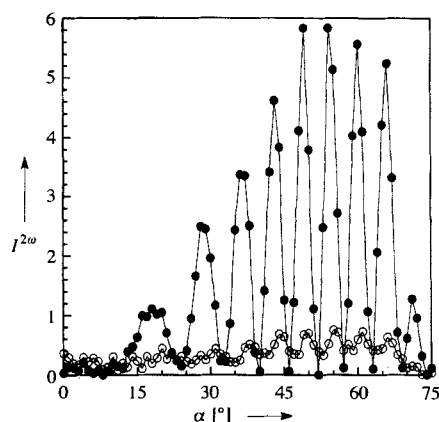
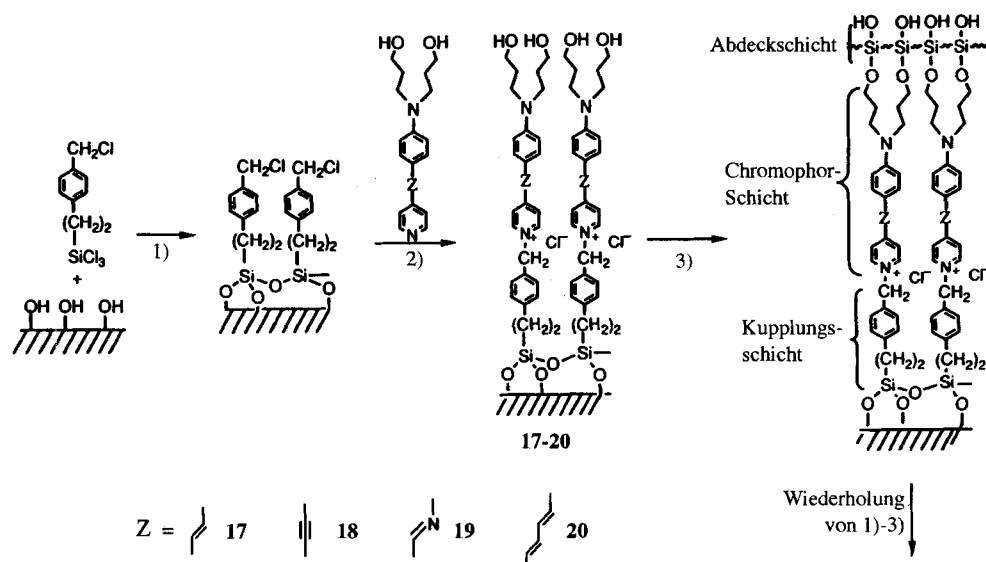
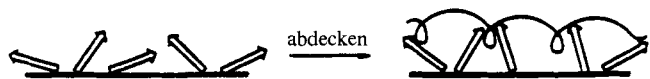


Abb. 17. SHG-Signalintensität $I^{2\omega}$ als Funktion des Einfallswinkels α von einem Glasplättchen mit beidseitigen Monoschichten **18**. Das Interferenzmuster wird durch die Phasendifferenz zwischen den auf beiden Seiten des Substrats durch den Primärstrahl erzeugten Oberflächenwellen verursacht. ○: Vor dem Aufbringen der Abdeckschicht mit $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_2\text{OSiCl}_3$; ●: nach dem Aufbringen der Abdeckschicht.



Schema 12. Aufbau von chromophoren, NLO-aktiven Multischichtstrukturen durch Selbstorganisation. 1) Toluol, 25 °C, Ausheizen bei 115 °C; 2) Rückfluß in *n*PrOH/Toluol (80 °C); 3) $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_2\text{OSiCl}_3$ in THF, Ausheizen bei 115 °C.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine ausgeprägte Strukturänderung der Monoschicht durch das Aufbringen der Siloxanschicht, bei der sich die mittlere Ausrichtung der Chromophore der Flächennormalen des Substrats annähert (Schema 13). Weitere Belege für eine solche Struktur liefern die



Schema 13. Einfluß einer Abdeckschicht auf die Orientierung der Chromophore in einer Monoschicht.

optischen Spektren und Messungen der Röntgenreflektivität unter streifendem Einfall^[52d, e]. Wie aus Abbildung 18 zu entnehmen ist, kann man auf der Basis von Alkynyl-Chromophoren regelmäßig aufgebaute NLO-Supergitter mit bis zu neun Schichten herstellen.

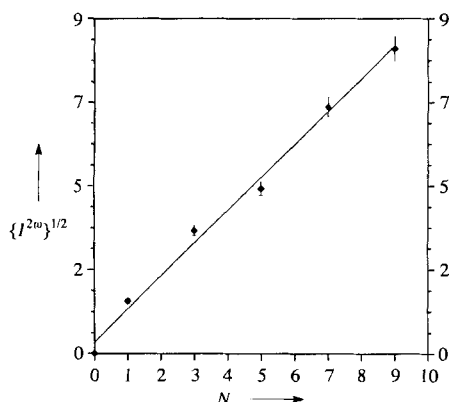


Abb. 18. Auftragung der Quadratwurzel der SHG-Signalintensität gegen die Zahl N der Alkynyl-Chromophor-Schichten von Multischichtsupergittern auf der Basis von **18**. Die Gerade wurde durch Anpassung an die experimentellen Daten erhalten.

Wie schon erwähnt, gibt es nur wenige experimentelle Ergebnisse zur Abhängigkeit der NLO-Aktivität polymerer SHG-Materialien von der einfallenden Frequenz. Für ein grundlegendes Verständnis von NLO-Effekten wie auch für die Herstellung von NLO-Bauteilen ist die Kenntnis dieses Zusammenhangs jedoch wesentlich. Vor diesem Hintergrund wurde jetzt an der Northwestern University ein Gerät zur parametrischen optischen Verstärkung (OPA, optical parametric amplification) entworfen, das über einen weiten Bereich eine Durchstimmung der einfallenden Strahlung ermöglicht^[60]. Abbildung 19 zeigt, wie $\chi^{(2)}$ bei einem durch Selbstorganisation entstandenen Film aus **18** von der Frequenz der einfallenden Strahlung abhängt. Man erkennt, daß die Antwortfunktion nicht der durch Gleichung (d) gegebenen einfachen Form gehorcht. Wichtiger ist jedoch, daß der resonanzverstärkte d_{33} -Wert nahezu 10^{-6} esu und selbst der nicht resonanzverstärkte Wert noch 10^{-7} esu erreicht^[60].

Katz et al.^[51a, b] berichten über einen weiteren Ansatz zur Herstellung intrinsisch azentrischer Chromophor-Multischichten. Dabei wurden aus wäßriger Lösung bis zu 32 alternierende Schichten aus Donor-Acceptor-substituierten

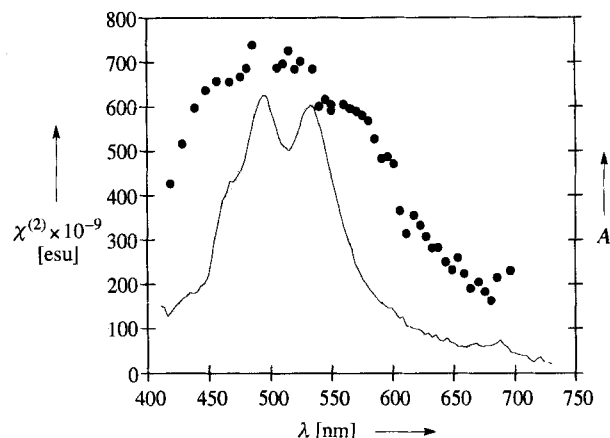
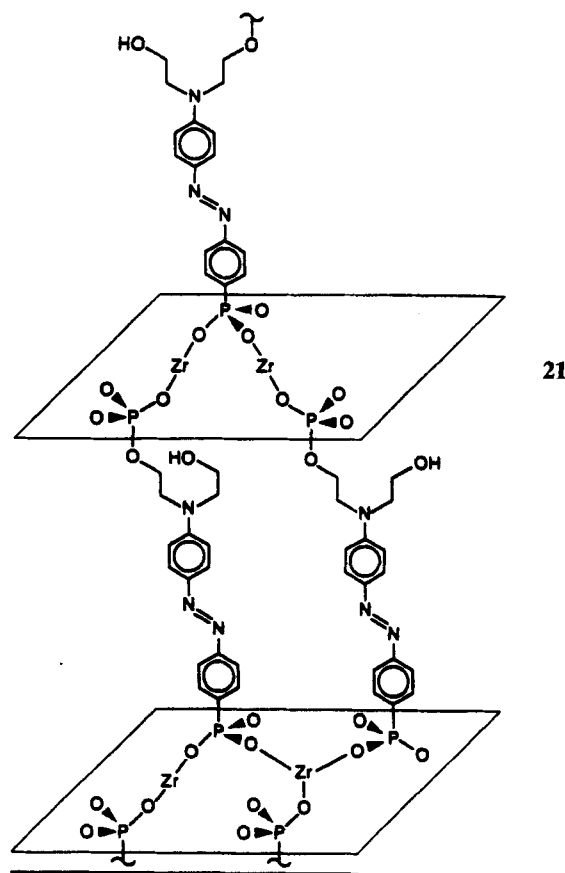


Abb. 19. $\chi^{(2)}$ als Funktion der SHG-Wellenlänge λ (schwarze Punkte) und lineares Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie, A = Absorption in beliebigen Einheiten) bei einem Film aus **18**. Man beachte, daß die Dispersion von $\chi^{(2)}$ zu Vergleichszwecken als Funktion der abgestrahlten Wellenlänge dargestellt ist, d. h. die Banden bei etwa 500 nm im optischen Spektrum entsprechen denen bei etwa 1000 nm für $\chi^{(2)}$.

Azochromophoren mit Phosphonat-Substituenten und Zirconylsalzen^[51c, d] abgeschieden (**21**). Der lineare Zusammenhang zwischen $(I^{2\omega})^{1/2}$ und der Zahl der Schichten spricht für



eine geordnete Struktur, die teilweise resonanzverstärkten d_{33} -Werte betragen ca. 25×10^{-9} esu (der Chromophor weist nur einen recht kleinen β -Wert auf). Die SHG-Aktivität dieses Materials bleibt bis zu einer Temperatur von 150 °C erhalten; dann zersetzen sich die Chromophore.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten sechs Jahren wurden bei der Herstellung und der Leistungsfähigkeit polymerer NLO-Materialien bedeutende Fortschritte erzielt. Zu den wichtigsten Entwicklungen bei gepolten Polymeren gehört der Schritt von Gast-Wirt- zu mit Chromophoren funktionalisierten, vernetzten Systemen. Man weiß heute, daß Chromophorendichten möglich sind, die denen von Molekulkristallen nahekommen, und daß man dabei auch noch gut verarbeitbare Materialien erhalten kann. Durch simultane Polung und Vernetzung kommt man zu Polymeren mit hohen T_g -Werten und erreicht eine noch bessere Chromophor-Immobilisierung. Mit nicht vernetzten, Chromophor-dotierten Polymeren wurden bereits erste funktionelle Elemente (z.B. zur räumlichen Lichtmodulation) hergestellt; deren Leistungsfähigkeit ist im Vergleich zu der konkurrierender, auf anorganischen Materialien basierender sehr ermutigend^[17]. Trotzdem ist noch weitere Grundlagenforschung nötig, bevor die Entwicklung solcher Materialien abgeschlossen ist.

Welche Faktoren eine Rolle spielen, wenn man versucht, die durch Polung erzeugte Ausrichtung der Chromophore in glasartigen Chromophor-Polymer-Systemen über lange Zeit und bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur stabil zu halten, ist noch eine offene Frage, die eine enorme Herausforderung für die Synthese, Verarbeitung und theoretische Behandlung solcher Polymere darstellt. Wie hoch können die T_g -Werte getrieben werden, und inwiefern sind T_g , T_β usw. ein genaues Maß für die Beweglichkeit von Chromophoren und Polymerkette? Welche theoretischen Modelle beschreiben die physikalischen Alterungsvorgänge und die Polymerrelaxation bei Temperaturen weit unterhalb von T_g ? Und schließlich können wir auch die Frage noch nicht beantworten, welches Vorgehen bei Polung, physikalischer Alterung und Ausheizung zu optimaler Ausrichtung auf mikrostruktureller Ebene und zu größtmöglicher Lebensdauer dieser Ausrichtung führt. Sollen aus gepolten Polymeren funktionelle Elemente hergestellt werden, so müssen wir mehr wissen über optische Verluste, dielektrischen Abbau, die Dispersion von $\chi^{(2)}$, Mechanismen bei der strahlungsinduzierten Zerstörung der Materialien und die Kompatibilität von aktiver und Pufferschicht sowie darüber, wie der Brechungsindex vom gleichförmigen Aufbau, der Isotropie, der Temperatur und der thermischen Ausdehnung abhängt und wann die thermische Stabilität von Polymerverknüpfungen ihre Grenze erreicht. Es gibt nur sehr wenige Daten über den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des einfallenden Laserlichtes und der NLO-Aktivität realer Chromophor-Polymer-Systeme (NLO-Dispersion)^[16]. Auf viele dieser Fragen ist eine Antwort nur möglich, wenn genau geplante Synthesen und sorgfältige Experimente mit der aktiven Nutzung theoretischen Wissens kombiniert werden.

Was den Entwurf von Chromophoren betrifft, so gab es größere Fortschritte bei der Entwicklung rechengünstiger, chemisch orientierter theoretischer Formalismen zum Auffinden neuer Chromophore und, um die strukturellen und elektronischen Faktoren zu verstehen, die das lineare und nichtlineare optische Verhalten beeinflussen. Die Antwort auf die Frage, wie bei realen Proben die NLO-Antwort eines einzelnen Chromophor-Moleküls durch Wechselwirkungen mit dem Medium und durch Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen beein-

flußt wird und auch gesteuert werden kann, steht jedoch noch aus. Ebenso interessant ist der Ausblick auf vollkommen neuartige Mechanismen (z.B. octapolare Effekte^[16]), die möglicherweise zu stärkeren NLO-Antworten führen. Was die Synthese von Chromophoren betrifft, so ist die entscheidende Frage, wie stabil hochpolare, konjugierte Donor-Acceptor- π -Elektronensysteme gegenüber thermischen und Umgebungseinflüssen sein können, noch nicht beantwortet.

Es gibt heute durch Selbstorganisation entstandene Multischichtsysteme, bei denen auch ohne Polung im elektrischen Feld eine hohe Azentrität der Mikrostruktur erreicht werden kann. Einige dieser Systeme zeigen große NLO-Effekte, die diejenigen gepolter Polymere oft übertreffen. Die Kernfragen, die hier noch beantwortet werden müssen, betreffen die thermische und chemische Stabilität solcher Systeme, den erreichbaren Ordnungszustand der Struktur, die Effizienz des Multischichtaufbaus und die am Ende vorliegenden morphologischen Eigenschaften des Films (Glätte). Die weiteren Fragen zu den linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Bestandteile solcher Systeme und der Aggregate aus ihnen sind im wesentlichen mit denen bei gepolten Polymeren (siehe oben) identisch.

Zum Schluß noch eine wichtige Bemerkung: Außer wegen der offenkundigen technischen Attraktivität interessieren Untersuchung von NLO-Materialien auf der Basis von Molekülen und Makromolekülen auch, weil sie grundlegende präparative und theoretische Fragen aufwerfen, wie sie in vielen anderen Gebieten der heutigen Materialforschung ebenfalls auftreten. Sie betreffen alle den rationalen Aufbau und die physikalischen Eigenschaften von strukturell genau definierten multimolekularen Aggregaten. Damit stehen die Chemiker vor neuartigen und schwierigen Problemen, deren Untersuchung zweifellos Erkenntnisse bringen wird, von denen man noch in Jahrzehnten profitieren wird.

Diese Arbeit wäre ohne die großzügige finanzielle Unterstützung der National Science Foundation über das Northwestern Materials Research Center (Förderungsnummer DMR-9120521) und das Air Force Office of Scientific Research (Vertragsnummern 90-0071 und 93-1-0114) unmöglich gewesen. Von unschätzbarem Wert sind die mit Engagement und Hingabe erbrachten Beiträge unserer Mitarbeiter und Kollegen. Ihre Namen finden sich im Literaturverzeichnis.

Eingegangen am 14. August 1993,
veränderte Fassung am 16. Februar 1994 [A 18]

- [1] a) J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762–1763, zit. Lit.; b) *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, zit. Lit.; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112, zit. Lit.; d) D. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 905–916, zit. Lit.
- [2] a) *Optical Nonlinearities in Chemistry* (Hrsg.: D. M. Burland) (*Chem. Rev.* **1994**, 94); b) T. Kaino, S. Tomaru, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 172–178, zit. Lit.; c) *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VI* (*Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Engl.* **1993**, 2025); d) *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials V* (*ibid.* **1992**, 1775); e) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives* (*ACS Symp. Ser.* **1991**, 455); f) *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV* (*Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, 1560); g) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; h) *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III* (*Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, 1337); i) *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. N. Prasad, D. Ulrich), Kluwer, Dordrecht, **1989**; j) *Organic Materials for Nonlinear Optics* (Hrsg.: R. A. Hann, D. Bloor), Royal Society of Chemistry, London, **1988**; k) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1,2* (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss); l) zu metallorganischen NLO-Substanzen siehe auch N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34,

- 21–38; m) für eine molekülorientierte Einführung in das Gebiet der nicht-linearen Optik siehe G. H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH/Helvetica Chimica Acta, Weinheim/Basel, 1993.
- [3] a) T. Ishiguro, K. Yamija, *Organic Superconductors*, Vol. 88, Springer, Berlin 1990, S. 288; b) *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Vol. 51 (Hrsg.: G. Saito, S. Kagoshima), Springer, Berlin, 1990, S. 476; c) T. J. Marks, *Angew. Chem.* 1990, 102, 886–908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 857–879, zit. Lit.; d) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Organic Conductors*, Academic Press, Orlando, FL, USA, 1987.
- [4] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* 1994, 106, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 385–415; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 114–120, zit. Lit.
- [5] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* 1992, 92, 435–461, zit. Lit.; b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 1989, 101, 872–892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 829–847; c) R. Huber, *ibid.* 1989, 101, 849–871 bzw. 1989, 28, 848–869.
- [6] a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, 1992; b) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.
- [7] a) K. W. Beeson, P. M. Ferm, K. A. Horn, C. W. Knapp, M. J. McFarland, A. Nabata, J. Shan, C. Wu, J. T. Yardley, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1993, 2025, 488–506; b) T. A. Tumillo, Jr., P. R. Ashley, *ibid.* 1993, 2205, 507–515; c) W. H. G. Horsthuys, M. M. K. Koerkamp, J.-L. Heidemann, H. W. Mertens, B. H. Hams, *ibid.* 1993, 2205, 516–523; d) C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 1538–1540; e) D. E. Bossi, R. W. Ade, *Laser Focus World* 1992, 135–142; f) J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, W. Fleming, R. Hung, M. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, W. E. Moerner, D. Y. Morichere, A. Skamanich, B. A. Smith, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1993, 2025, 369–378; g) G. R. Möhlmann, W. H. G. Horsthuys, H. W. Mertens, A. McDonach, M. J. B. Diemeer, F. M. M. Suyten, B. Hendricksen, C. Duchet, P. Fabre, C. Brot, J. M. Copeland, J. R. Mellor, E. van Tomme, P. van Daek, R. Baets, *ACS Symp. Ser.* 1991, 455, 426–433; h) D. G. Garton, S. L. Kwiatkowski, G. L. Lipscomb, R. S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 1730–1732.
- [8] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* 1994, 94, 195–242.
- [9] a) K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 49, 248–250; b) K. D. Singer, M. G. Kuzyk, J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B* 1987, 4, 968–975; c) G. A. Meredith, J. G. Van Dusen, D. J. Williams, *Macromolecules* 1982, 15, 1385–1389.
- [10] a) H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules* 1988, 21, 526–528; b) J. G. Victor, J. M. Torkelson, *ibid.* 1987, 20, 2241–2250; c) H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *ibid.* 1990, 23, 3540–3647 und 3648–3654, zit. Lit.; d) S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler, *Macromolecules* 1994, 27, 4318–4326.
- [11] L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [12] a) T. Hibma, P. Pflüger, H. R. Zeller, H. Kuzmany, M. Mehning, S. Roth, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Springer, Berlin, 1985, S. 317–326, zit. Lit.; b) B. A. Newman, P. Chen, K. D. Pae, J. I. Scheinbeim, *J. Appl. Phys.* 1980, 51, 5161–5164, zit. Lit.; c) A. R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979, Kap. 6; d) K. N. Mathes, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1985–, 1986, 5, 512–593; e) H. Block, *Adv. Polym. Sci.* 1979, 33, 93–167, zit. Lit.
- [13] a) C. Ye, N. Minami, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Macromolecules* 1988, 21, 2901–2904; b) in Lit. [2f], S. 173–183.
- [14] a) T. L. Penner, H. R. Motschmann, N. J. Armstrong, M. C. Enzenyilimba, D. J. Williams, *Nature (London)* 1993, 367, 49–51, zit. Lit.; b) W. M. K. P. Wijekoon, B. Asghorian, P. N. Prasad, T. Geisler, S. Rosenkilde, *Thin Solid Films* 1992, 208, 137–144; c) V. A. Howarth, N. Asai, N. Kishii, I. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 1616–1618; d) C. Bosshard, M. Küper, P. Günter, C. Pasquier, S. Zahir, M. Seifert, *ibid.* 1990, 56, 1204–1206, zit. Lit.; e) R. Popvitz-Biro, K. Hill, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, H. Haiung, G. R. Meredith, H. Vanherzeele, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2672–2674.
- [15] a) D. J. Williams, T. L. Penner, J. S. Schildkraut, N. Tillman, A. Ulman, *Adv. Mater.* 1993, 5, 195–218; b) C. Bubeck, F. Effenberger, L. Häussling, D. Neher, C.-P. Niesert, H. Ringsdorf, *ibid.* 1992, 4, 413–416; c) G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature (London)* 1992, 357, 393–395; d) S. Allen, T. D. McLean, P. F. Gordon, B. D. Bothwell, P. Robein, I. Ledoux, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1988, 971, 206–215; e) J. S. Schildkraut, T. L. Penner, C. S. Willand, A. Ulman, *Opt. Lett.* 1988, 13, 134–136; f) D. Lupo, W. Prass, U. Schunemann, A. Lachewsky, H. Ringsdorf, I. Ledoux, *J. Opt. Soc. Am. B* 1988, 5, 300–308; g) Die vielversprechendsten chromophoren LB-Filme von Eastman Kodak verlieren ihre SHG-Aktivität irreversibel bei 50 °C: T. L. Penner, Fall MRS Meeting, Boston, MA, USA, 1992, Symposium R.
- [16] C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Macromolecules* 1987, 20, 2322–2324.
- [17] a) M. A. Hubbard, N. Minami, C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1988, 971, 136–143; b) M. A. Hubbard, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Chem. Mater.* 1989, 1, 167–169; c) J. Park, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *ibid.* 1990, 2, 229–231.
- [18] D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7389–7390.
- [19] a) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, M. C. Zerner, *Chem. Mater.* 1991, 3, 19–21; b) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8203–8204; c) *Int. J. Quantum Chem.* 1992, 43, 61–82.
- [20] a) S. DiBella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Chem. Soc.* 1992, 114, 5842–5849; b) S. DiBella, I. L. Fraga, M. A. Ratner, T. J. Marks, *ibid.* 1993, 115, 682–686.
- [21] a) C. H. Wang, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 3457–3462; b) H. W. Guan, C. H. Wang, *ibid.* 1993, 98, 3463–3468.
- [22] a) E. J. Moskala, D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer* 1985, 26, 228–234; b) A. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *ibid.* 1981, 22, 473–476; c) T. Hatakeyama, A. Nakamura, H. Hatakeyama, *ibid.* 1978, 19, 593–594.
- [23] a) M. Barzoukas, D. Josse, P. Fremaux, J. Zyss, J. F. Nicoud, J. Morely, *J. Opt. Soc. Am. B* 1987, 4, 977–986; b) J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay, *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 4160–4167.
- [24] a) M. A. Firestone, J. Park, N. Minami, M. A. Ratner, J. Yang, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Macromolecules*, im Druck; b) M. A. Firestone, M. A. Ratner, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *ibid.*, im Druck; c) E. T. Crumpler, D. Li, T. J. Marks, M. A. Ratner, W. Lin, G. K. Wong, *Abstr. 207th Nat. Meet. Am. Chem. Soc.*, San Diego, CA, USA, 1994, INOR 521; d) E. T. Crumpler, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [25] R. B. Comizzoli, *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 424–429.
- [26] a) G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1988, 39, 149–180; b) G. H. Fredrickson, S. A. Brawer, *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 3351–3366; c) M. F. Shlesinger, E. W. Montroll, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1984, 81, 1280–1283; d) E. W. Montroll, J. T. Bendler, *J. Stat. Phys.* 1984, 34, 129–162; e) G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66, 80–87.
- [27] a) G. T. Boyd, C. V. Francis, J. E. Trend, D. A. Ender, *J. Opt. Soc. Am. B* 1991, 8, 887–894; b) K. D. Singer, L. A. King, *J. Appl. Phys.* 1991, 70, 3251–3255; c) W. Köhler, D. R. Robello, C. S. Willand, D. J. Williams, *Macromolecules* 1991, 24, 4589–4599; d) A. Dhinojwala, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *ibid.* 1992, 25, 7395–7397; e) M. Stahelin, C. A. Walsh, D. M. Burland, R. D. Miller, R. J. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.* 1993, 73, 8471–8479, zit. Lit.
- [28] a) W.-E. Yu, C. S. P. Sung, R. E. Robertson, *Macromolecules* 1988, 21, 355–364, zit. Lit.; b) W.-E. Yu, C. S. P. Sung, *ibid.* 1988, 21, 365–371; c) C. S. P. Sung, E. Pyun, H.-L. Sun, *ibid.* 1986, 19, 3922–3929.
- [29] D. Aycock, V. Abolins, D. M. White, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1985–, Vol. 13, 1988, S. 1–30, zit. Lit.
- [30] D. M. White, *J. Org. Chem.* 1969, 34, 297–303.
- [31] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 1969–1986.
- [32] D. Dai, T. J. Marks, J. Yang, P. M. Lundquist, G. K. Wong, *Macromolecules* 1990, 23, 1894–1896.
- [33] Zu einigen anderen Ansätzen zur thermischen Vernetzung siehe a) D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, J. D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.* 1990, 56, 2610–2612; b) M. Chen, L. Yu, L. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier, *Macromolecules* 1991, 24, 5421–5428; c) L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, Z. Bao, Y. Shi, W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 1655–1657; d) R. J. Jeng, Y. M. Chen, A. K. Jain, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Chem. Mater.* 1992, 4, 1141–1144; e) L.-T. Cheng, R. P. Foss, G. R. Meredith, W. Tam, F. C. Zumsteg, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992, 247, 27–38; f) S. Marturanakul, J. I. Chen, L. Li, R. J. Jeng, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Chem. Mater.* 1993, 5, 592–594; g) P. Ranon, Y. Shi, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 2605–2607; h) C. V. Francis, K. M. White, G. T. Boyd, R. S. Moshrefzadeh, S. K. Mohapatra, M. D. Radcliffe, J. E. Trend, R. C. Williams, *Chem. Mater.* 1993, 5, 506–510; i) C. Xu, B. Wu, O. Todorova, L. R. Dalton, Y. Shi, P. M. Ranon, W. H. Steier, *Macromolecules* 1993, 26, 5303–5309; j) G. Topolsky, J.-P. Lecomte, R. Meyrueix, *ibid.* 1993, 26, 7383–7385; k) Z. Peng, L. Yu, *Macromolecules* 1994, 27, 2638–2640.
- [34] a) F. Hohse, *Makromol. Chem. Macro. Symp.* 1987, 7, 1–16; b) E. F. Oleinik, *Adv. Polym. Sci.* 1986, 80, 49–99; c) K. Dušek, *ibid.* 1986, 78, 1–59; d) B. A. Rozenberg, *ibid.* 1986, 75, 113–165.
- [35] a) X. Wang, J. K. Gillham, *J. Coat. Technol.* 1992, 64, 37–45; b) G. Wisanrakkit, J. K. Gillham, *ibid.* 1990, 62, 35–50.
- [36] a) L. V. McAdams, J. A. Gannon, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1985–, Vol. 6, 1986, S. 322–382, zit. Lit.; b) E. Mertz, J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.* 1986, 75, 74–112.
- [37] a) Y. Jin, S. H. Carr, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.* 1992, 4, 963–965; b) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992, 247, 39–42; c) Y. Jin, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Macromolecules*, eingereicht.
- [38] a) A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, New York, 1982, Kap. 11; b) J. T. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley, New York, 1980, Kap. 32.
- [39] a) M. A. Hubbard, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.* 1992, 4, 965–968; b) *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [40] a) D. Li, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 4325–4336; b) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1989, 134, 665–671.

- [41] a) T. Takekoshi, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, *94*, 1–25; b) B. Sillion in *Comprehensive Polymer Science* (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon, Oxford, **1989**, Kap. 30; c) J. E. White, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25*, 395–400; d) C. E. Sroog, *Macromol. Rev.* **1976**, *11*, 161–203; e) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci.* **1973**, *11*, 1185–1193.
- [42] a) K. K. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1163–1165; b) C. P. Chien, K. K. Chakravorty, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, *1323*, 338–347; c) R. Reuter, H. Franke, C. Feger, *Appl. Opt.* **1988**, *27*, 4565–4571; d) R. Selvraj, H. T. Lin, J. F. McDonald, *J. Lightwave Technol.* **1988**, *6*, 1034–1039; e) R. D. Rossi, *Engineered Materials Handbook, Vol. 3*, ASM, Materials Park, OH, USA, **1992**, S. 151–162.
- [43] a) S. Ermer, J. F. Valley, R. Lytel, G. F. Lipscomb, T. E. VanEck, D. G. Gorton, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2272–2275; b) J. F. Valley, J. W. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel, *ibid.* **1992**, *60*, 160–163; c) J. W. Wu, J. F. Valley, M. Stiller, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, *1560*, 196–205; d) J. W. Wu, E. S. Binkley, J. T. Kenney, R. Lytel, A. F. Garito, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7366–7369; e) J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 225–227; f) M. Stäbelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, C. A. Walsh, *ibid.* **1992**, *61*, 1626–1629.
- [44] a) J. T. Lin, M. A. Hubbard, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1148–1150; b) J.-F. Wang, M. A. Hubbard, J. Lin, T. J. Marks, W. P. Lin, G. K. Wong, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, *2025*, 62–68; c) J.-F. Wang, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [45] a) R. J. Morgan, R. J. Jurek, T. Donnellan, A. Yen, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 426–427, zit. Lit.; b) S. Zahir, M. A. Chaudhari, J. King, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1989**, *25*, 141–154.
- [46] J.-F. Wang, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Macromolecules*, eingereicht.
- [47] a) M. Pomerantz, A. Segmüller, L. Netzer, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 153–162; b) L. Netzer, R. Iscovicci, J. Sagiv, *ibid.* **1983**, *100*, 67–76; c) *ibid.* **1983**, *99*, 235–241.
- [48] a) R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir*, **1987**, *3*, 1034–1044, 1045–1051; b) C. R. Kessel, S. Grankci, *ibid.* **1991**, *7*, 532–538.
- [49] a) S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5852–5861; b) S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074–1087.
- [50] a) N. Tillman, A. Ulman, T. L. Penner, *Langmuir* **1989**, *5*, 101–111; b) A. Ulman, N. Tillman, *ibid.* **1989**, *5*, 1418–1420; c) N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136–6144; d) A. Ulman, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 573–582, zit. Lit.; e) *An Introduction to Ultrathin Organic Films, Part 3*, Academic Press, New York, **1991**.
- [51] Zu anderen Ansätzen zur Selbstorganisation siehe a) H. E. Katz, W. L. Wilson, G. Scheller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6636–6640; b) H. E. Katz, G. Scheller, T. J. Putvinski, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *254*, 1485–1487; c) H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618–620; d) H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, S. Akhter, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2597–2601.
- [52] a) D. Li, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, *1560*, 341–347; b) D. S. Allan, F. Kubota, T. J. Marks, C. H. Zhang, W. P. Lin, G. K. Wong, *ibid.* **1993**, *2025*, 362–369; c) D. S. Allan, F. Kubota, Y. Orihaski, D. Li, T. J. Marks, T. G. Zhang, W. P. Lin, G. K. Wong, *Polym. Prep.* **1991**, *32*, 86–87; d) D. S. Allan, F. Kubota, A. K. Kakkar, T. J. Marks, T. J. Marks, T. G. Zhang, W. P. Lin, M. Shih, G. K. Wong, P. Dutta, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *247*, 779–786; e) A. K. Kakkar, S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, F. Kubota, D. S. Allan, T. J. Marks, W. P. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1993**, *9*, 388–390; f) D. Li, D. C. Smith, B. I. Swanson, J. D. Farr, M. T. Paffett, M. E. Hawley, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1047–1053.
- [53] a) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, **1984**, Kap. 2; b) T. G. Zhang, C. H. Zhang, G. K. Wong, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7*, 902–907.
- [54] F. Kubota, D. S. Allan, T. J. Marks, noch unveröffentlicht.
- [55] S. Yitzchaik, A. K. Kakkar, T. J. Marks, noch unveröffentlicht.
- [56] S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, D. S. Allan, A. K. Kakkar, T. J. Marks, Z. Xu, T. G. Zhang, W. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6958–6960.
- [57] a) R. C. Thomas, R. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir*, **1991**, *7*, 620–622; b) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [58] a) P. N. T. van Velzen, J. I. Ponjee, A. Benninghoven, *Appl. Surf. Sci.* **1987**, *37*, 147–159; b) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**, Kap. 14, 15.
- [59] G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature (London)* **1992**, *357*, 393–395.
- [60] P. M. Lundquist, S. Yitzchaik, T. G. Zhang, D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *64*, 2194–2196.
- [61] a) J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **1991**, *1*, 3–15; b) J. L. Brédas, F. Meyers, B. M. Pierce, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4928–4929.