

聚合物非线性光学材料

叶成方世璧

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 最近, 有机非线性光学材料已引起了人们极大的兴趣。一些可极化有机分子具有很大的分子超极化率, 可惜, 受晶体对称性的限制仅有少数晶体具有二阶非线性光学效应。极化聚合物可以产生统计非中心对称的环境, 使材料的二阶特性显示出来。本文在简单介绍了有机非线性光学和极化的原理后, 综述了聚合物二阶非线性光学材料的研究进展。此外, 对聚合物的三阶非线性光学效应的研究也作了介绍。

关键词 非线性光学、二阶谐波(SHG)、三阶谐波(THG)、极化聚合物

本世纪60年代初发现激光后, 人们用它照射到某些介质上时观察到出射光的位相、频率、振幅或其他一些传输特性都已改变了, 而且这种变化的程度与入射光的强度相关, 研究这种现象就是非线性光学的课题, 它在理论和应用上都有十分重要的意义。随着光通信对用于数据和信息传递的大频带宽度的光开关和光处理器件需要的增加, 具有大 π 共轭体系的有机分子有很高的非线性光学系数、很快的响应速度、聚合物优异的可加工性等特点使有机聚合物在光电子技术和集成光学等多方面有着良好的应用前景。在理论上, 非线性光学性质是有机化合物的电子结构和固体结构的灵敏探针之一, 因此, 最近有机聚合物非线性光学材料的研究得到了较大的发展。本文想就此作些介绍。

一、非线性光学效应

我们知道, 当电磁场与可极化分子相互作用时, 诱导极化 Δp 是与外电场 E 成正比的。但当电磁场强度足够大(如激光)时, Δp 与 E 不再线性相关, 极化的高次项就不能忽略, 其关系为:

$$\Delta p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

式中, α 是线性项; β 、 γ 分别为二阶和三阶超极化率; 更高次项的效应极小。就宏观的分子集合体来说, 以同样的关系成立:

$$\Delta p = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

通常, $\chi^{(n)}$ 即是物质的 n 阶非线性光学系数, 含义与前式相应。 $\chi^{(n)}$ 是 $(n+1)$ 阶张量, 由张量定义可知, 当分子集合体具有中心对称性时, n 为偶数项的系数就变为零, 所以, 显示出二阶效应的基本条件是分子和其集合体都必须是非中心对称的。随着外电磁场的频率、外电磁波与分子振动、电子共振的相互关系以及位相匹配等因素, 存在许多不同的二阶和三阶效应, 对这些效应和其应用请看有关专著^[1]。



叶成 中国科学院化学研究所副研究员。1964年毕业于中国科技大学高分子系高分子化学专业。自70年代中, 开始从事有机和聚合物导电体的研究工作。1986年后着重于有机和极化聚合物非线性光学材料

的研究, 并已发表论文10余篇。

二、极化聚合物二阶非线性光学材料

由前节可知, β 和 $\chi^{(2)}$ 分别决定了分子和材料的二阶非线性光学特性。研究表明, 具有 $D-\langle \bigcirc \rangle-A$ 基本结构的分子将具有较大的 β 值。不过, 晶体学知识和实践告诉我们, 许多大 β 值分子并不能得到非中心对称的晶体。如何才能使这些大 β 值的分子得到

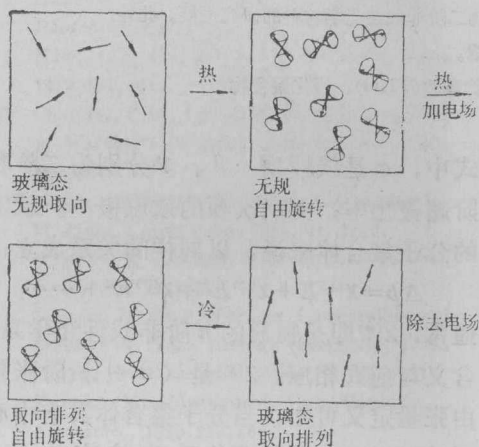


图 1 极化过程示意
箭头方向为发色团偶极方向

应用呢? 另外, 实用器件的多样性也对材料的形式提出了新的要求。为此, 科学家们已提出了一些不同的方法(如形成包接络合物、制成 LB 膜和极化聚合物等)来解决这些问题, 这些方法的共同点就是为非中心对称的分子制造一个非中心对称的环境。下面介绍制备具有大 $\chi^{(2)}$ 的聚合物薄膜的极化聚合物方法, 它是利用外电场使聚合物膜中所包含的非中心对称的有机发色团取向, 图 1 示出了它的过程。当把聚合物膜加热到一定温度(一般的说法是聚合物的玻璃化转变温度 T_g) 以上时, 加上外电场进行极化处理, 使发色团分子按电场方向有一定程度之取向, 经一定时间的极化之后, 冷却到室温附

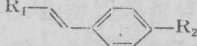
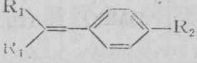
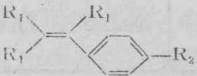
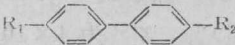
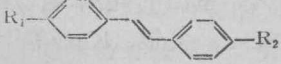
近除去电场, 使发色团的取向冻结下来。据理论分析, 这时极化率展开式中的 $\chi^{(2)}$ 将有二个分量 $\chi_{zzz}^{(2)}$ 和 $\chi_{xxx}^{(2)}$ (即与 z 轴平行和垂直的二个方向上的分量) 不为零, 具有这种性质的薄膜将具有正比于 $\chi_{zzz}^{(2)}$ 的线性电光效应系数, 由 $\chi_{xxx}^{(2)}$ 则可得出色相匹配的二次谐波 (SHG)。显而易见, 采用极化聚合物的方法有许多优点, 如发色团的取向是通过外电场来控制的, 避免了晶体生长的许多困难, 使许多具有大 β 和 μ (偶极矩) 乘积的发色团分子有可能在二阶非线性光学研究中得到应用; 由于聚合物种类繁多, 易于进行折光指数的选择而使位相匹配条件更易满足; 当然聚合物的可加工性及其优异的力学性能等从应用角度来看就更为有利了。

什么样的聚合物可以运用这方法呢? 根据极化聚合物的基本原理, 一般需满足下述条件: 必须是光学透明的无定形聚合物; 要具有较高的玻璃化转变温度 T_g , 以提高被冻结的室温取向的稳定性; 聚合物的介电强度必须极高, 可耐大于 1MV/cm 的高电压而不击穿; 经理论推算, 聚合物的介电常数应小于 10。目前使用较多的是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS) 等。

作为发色团的条件是必须有大的 $\beta \cdot \mu$ 值 (此值取决于分子中的电子给体、受体的强弱和体系的共轭这二者的相互关系的综合结果), 而且在所需波长范围内吸收小。表 1 列出了已报道的一些典型的发色团分子的 $\beta \cdot \mu$ 值。这些数据是用中心对称介质中的电场诱导二阶谐波 (EFISH) 技术^[2] 在溶液中测得的。在溶液中, 分子是各向同性的, 经外电场作用而取向, 因此, 溶剂的选择和发色团在溶液中的分散情况将对结果有很大影响, 在进行数据比较时必须予以考虑。关于这个技术请参阅有关论文^[3,4]。

目前研究的极化聚合物主要有两类: 聚聚合物主体和发色团分子客体掺杂体系与把发色团引进到侧链或主链的功能化聚合物体

表 1 一些典型发色团分子的 $\beta \cdot \mu$ 值

序号	基 本 结 构	R ₁	R ₂	$\beta \cdot \mu \times 10^{-28}$ debye esu	溶 剂	λ_0 nm	参考文献
1		NO ₂	NH ₂	2.0	CH ₃ OH	1.06	[5,6]
2		NO ₂	NH ₂	2.9	DMSO	1.89	[7]
3		NO ₂	NH ₂	0.6	二氧陆环	1.907	[8]
4		NO ₂	N(CH ₃) ₂	3.5	DMSO	1.89	[7]
5		CN	NH ₂	0.79	DMSO	1.89	[7]
6		CN	N(CH ₃) ₂	0.94	DMSO	1.89	[7]
7		NO ₂	OCH ₃	0.71	DMSO	1.89	[7]
8		NO ₂	CH ₃	0.33	DMSO	1.89	[7]
9		CN	CH ₃	0.13	DMSO	1.89	[7]
10		COCH ₃	NH ₂	1.1	DMSO	1.89	[7]
11		CHO	OCH ₃	0.27	DMSO	1.89	[7]
12		CHO	N(CH ₃) ₂	1.29	DMSO	1.89	[7]
13		NO ₂	N(CH ₃)COOCH ₃	1.2	—	1.06	[9]
14		NO ₂	N(CH ₃) ₂	17	CHCl ₃	1.06	[10]
15		CHO	OCH ₃	0.8	DMSO	1.89	[11]
16		NO ₂		3.6	DMSO	1.30	[12]
17		CHO	N(CH ₃) ₂	3.7	DMSO	1.89	[11]
18		CN	N(CH ₃) ₂	1.9	DMSO	1.30	[12]
19		CN		12	DMSO	1.58	1.58
20		CN		8.4	DMSO	1.06	[7]
21		NO ₂	NH ₂	3.9	—	1.9	[13]
22		NO ₂	NH ₂	13	—	1.9	[13]
23		NO ₂	N(CH ₃) ₂	33	CH ₃ COCH ₃	1.06	[5,10]
24		NO ₂	N(CH ₃) ₂	42	DMSO	1.89	[11]
25		Cl	N(CH ₃) ₂	1.7	CHCl ₃	1.06	[10]
26		NO ₂	NH ₂	1.9	CH ₃ COCH ₃	1.06	[10]
27		CN	N(CH ₃) ₂	8.2	DMSO	1.89	[11]
28		CN	OCH ₃	0.9	DMSO	1.89	[11]
29		NO ₂	CH ₃	2.0	DMSO	1.89	[11]
30		CN	N(CH ₃ COOCH ₃) ₂	34	—	1.06	[9]
31		CH=C(CN)	N(CH ₃) ₂	26.5	DMSO	1.9	[14]

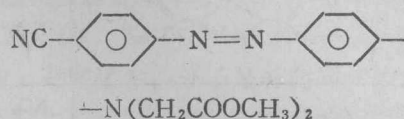
续表

序号	基本结构	R ₁	R ₂	$\beta \cdot \mu \times 10^{-28}$ debye esu	溶 剂	λ_0 nm	参考文献
32			N(CH ₃) ₂	35	CHCl ₃	1.06	[15]
33		NO ₂	N(CH ₃) ₂	5	CH ₃ COCH ₃	1.06	[7]
34		NO ₂	N(CH ₃) ₂	9.5		1.9	[13]
35		CN	N(CH ₃) ₂	8.0		1.9	[13]
36		CN	N(CH ₃) ₂	25		1.9	[13]
37		C(CN)= C(CN)	N(CH ₂ CH ₃) ₂	41	DMSO	1.3	[12]
38		C(CN)= C(CN)	N(CH ₂ CH ₃) ₂	22~41	DMSO	1.58	[12]
39		NO ₂		5.1~11	DMSO	1.3	[16]
40		CN	N(CH ₃) ₂	17	DMSO	1.89	[11]
41		NO	N(CH ₃) ₂	35	—	1.9	[13]
42		C(CN)= C(CN)	N(CH ₃) ₂	26.5	DMSO	1.9	[14]
43		O	CH ₃	76	DMSO	1.89	[17]

系。

虽然极化聚合物的非线性光学研究可追溯到70年代初的聚偏氟乙烯的工作^[8],但比较充分研究的历史还不满10年。1979年 Havinga 等^[19]把染料分散在聚合物母体中经加热和电场极化来测定电致变色现象以研究分子内的电荷转移过程,这工作给从事非线性光学研究的人以很大的启示,开始了染料掺杂极化聚合物的研究工作。1982年报道染料DANS(表1的序号23、24)掺杂在液晶共聚物(酯基侧链为含—(CH₂)₆—O——COO——CN 和 —(CH₂)₆—O——COO——OCH₃ 各 50%

的 PMMA 共聚物)中经极化测定了它的 SHG,在DANS 含量为 2(重量)%时 $\chi^{(2)}$ 达 3×10^{-9} esu^[20]。1986年 Singer 等^[16]把分散红 I 染料(序号 39)掺杂到 PMMA 中,掺杂量可达 12(重量)%, $\chi^{(2)}$ 为 4×10^{-9} esu。其后, Hill 把偶氮染料



掺杂到偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物中,掺杂量为 10(重量)%,室温下电晕电场极化, $\chi^{(2)}$ 为 6.1×10^{-9} esu。去年, Katz 等^[14]合成了迄今已知最高 $\beta \cdot \mu$ 值的二氰乙烯基和三氰乙烯基偶氮和芪化合物(序号 37, 38),以 10(重量)% 掺杂到 PMMA 中并用电晕电场

极化得到了目前 $\chi^{(2)}$ 值最高的极化聚合物体系〔当用二氰乙烯基茈化合物为客体时 d_{33} 值(d 值正比于 $\chi^{(2)}$ 值)达 74×10^{-9} esu〕。Hampsch等^[21]把偶氮染料分散橙 25($\beta \cdot \mu$ 值尚未见报道)掺杂到PS和PMMA中,掺杂量仅为4(重量)%,经电晕电场极化后也得到了很高的 $\chi^{(2)}$ 值。尽管已经得到超过无机晶体 LiNbO_3 的掺杂体系,而且还有易于制备及纯化等优点,但也还存在着一些很难克服的缺点,对付诸实际应用带来极为不利的影响,其中至为关键的是发色团客体在主体聚合物中的混溶性较差,使掺杂含量较难高于10(重量)%,有些甚至更低,限制了 $\chi^{(2)}$ 值的进一步提高。由于掺杂体系是主客体混合物,主客体的相分离和客体分子的结晶趋势导致透明性下降和极化的松弛使SHG信号被散射,SHG特性的寿命普遍很短。为克服这些弊病,人们开始了把发色团共价键合到聚合物链上的功能化聚合物的研究。

1987年,笔者等^[22]首次报道了通过高分子反应把分散红 I、NPP以及茈染料衍生物等具有高SHG活性的发色团引进到PS的工作,在发色团的含量、 d 值和SHG特性的寿命等方面均比掺杂体系有了很大的提高,其后又改用聚乙烯苯酚为母体聚合物^[23]与发色团的对甲苯磺酸酯发生高分子反应,得到发色团含量可调(最高可达60%以上苯环键合有发色团)、透明度和机械性能均好的聚合物膜,经直流电场极化后其 d_{33} 值最高达 18×10^{-9} esu,超过了 LiNbO_3 的值^[24]。计算表明,这一值已接近于所加电场下的理论值了,而且SHG特性的衰减很慢。我们较详细研究了极化膜的经时衰减曲线和影响衰减速度的因素(极化电场强度、极化温度、发色团含量、原料聚合物的分子量等),初步提出了双指数衰减模型,并用in situ(现场跟踪)极化实验研究了极化过程^[25]。工作表明,功能化途径要比掺杂体系有许多优点:发色团含量可大幅度提高;聚合物的化

学和热稳定性好,使膜的均匀性明显改善;由于发色团键合在聚合物的链上,分子运动不再完全自由,极化的松弛就要减缓得多。此外,由于聚合物及发色团的多样性,可通过适当的化学修饰而把性能优异的发色团引进聚合物链中,也可适当改变聚合物母体以利于发色团在电场下的取向,结果可在同样的场强下有更高的取向度而提高膜的 $\chi^{(2)}$ 值。

Sohn等^[26]把二氰乙烯基偶氮发色团键合到聚甲基丙烯酸(PMA)侧链上得到了发色团含量为 $10^{20}/\text{cm}^2$ 的共聚物薄膜,电晕电场极化后 d_{33} 值为 51×10^{-9} esu。有意思的是尽管这种膜中的发色团含量为掺杂体系的3倍以上,但 $\chi^{(2)}$ 值反而下降。他们认为这是由于形成了发色团的中心对称聚集结构以及庞大的发色团在极化时移动受阻而取向不够所致。

侧链含发色团的功能聚合物研究中还有不少关于用液晶聚合物和共聚物的工作,如把多种偶氮、酞染料分子键合到PMA侧链上得到了液晶聚合物,但因发色团的紫外稳定性差等原因并未取得好的结果^[27,28];又如把硝基联苯经醚键键合到各种不同链长的聚甲基丙烯酸烷酯上^[29];Lebarny^[30]和Griffin^[31]分别进行了液晶非线性光学活性共聚物的合成,但未见光学特性的具体结果。把发色团引到聚合物主链的试探也已有报道^[32],尽管这种聚合物的溶液的偶极矩有了很大的提高,但薄膜中并无明显增加,在电场极化下取向差而且室温下取向松弛也快。总之,在液晶聚合物及主链含发色团的聚合物方面迄今尚未取得令人满意的结果。

就 $\chi^{(2)}$ 值而言,目前极化聚合物的结果已大体上可接近实用的要求($\chi^{(2)}$ 达 10^{-7} esu),但仍然存在着一一些根本性的缺陷。首先是稳定性问题,SHG特性的衰减还太快,距实用要求尚远。聚合物的力学松弛现象是本征的,现在对极化的松弛研究还极不充分,因此稳定性问题的解决是能否实现应用目的

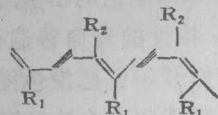
的根本关键。其次，发色团都是具有极强极性的分子，当材料中所含发色团浓度提高时，极性分子间相互作用加大，易于形成聚集结构而导致光的散射或变成中心对称而不贡献于SHG，因此如何提高薄膜的均匀性减少散射损失也是极为重要的课题。再者，尽管一般采用的都是以高介电强度的聚合物作母体，在键合或掺杂了发色团后介电强度将有一定程度的损失，极化电场强度就难以提高。 $\chi^{(2)}$ 值依赖于极化场强，选用更高介电强度的聚合物作母体也必须予以足够的重视。虽然如此，科学家们认为获得发色团的 $\beta \cdot \mu$ 在 10×10^{-28} Debye esu (即10倍于对硝基苯胺)和含量在50%以上、介电常数为3.5的 $\chi^{(2)}$ 大于 10^{-7} esu、寿命达3年(即3年后SHG信号衰减为初始值的 $1/e$)的极化聚合物在不久的将来是可能实现的。

三、聚合物的三阶非线性光学特性的研究

前面已经提到，电场作用下可极化分子

被极化，极化率的三阶非线性分量 $\chi^{(3)}$ (在材料中相应量为 $\chi^{(3)}$)与 β 不一样，一般情况下是非零张量，对于分子对称性并无专门的要求。为使分子有更大的极化，关键是要在分子中具有容易移动的 π 电子体系。70年代中，人们把有机染料的颜色源于 π 电子体系的概念推广来描述三阶非线性光学效应，当非定域作用增加时， $\chi^{(3)}$ 值上升，因此推断共轭聚合物将可能是较好的三阶非线性光学材料，这一点已为后来的实验所证实。

60年代末，Wegner^[33]用固相拓扑聚合的方法得到了聚二乙炔(PDA)单晶，现在PDA的研究已扩展到许多领域，对其非线性光学特性的研究就是其中一个很热门的课题。PDA的一般结构式是：



多数情况下 R_1 和 R_2 是同一种取代基。不同的取代基对晶体结构有很大的影响。这种聚合物的特点是它是一种由单体直接聚合

表 2 已研究非线性光学特性的各种PDA

$n R \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} R' \longrightarrow \left(\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \right)_n$	
1	$R, R': \text{---CH}_2\text{OSO}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3$ (PTS)
2	$R, R': \text{---CH}_2\text{OCONH---}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$
3	$R, R': \text{---CH}_2\text{Cl}$
4	$R: \text{---}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3; R': \text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---COOH}$
5	$R, R': \text{---CH=CH---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R''$
6	$R, R': \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCO---}(\text{CH}_2)_{16}\text{---CH}_3$
7	$R: \text{---N---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}; R': \text{---CH}_2\text{OH}$
8	$R: \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}; R': \text{---}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
9	$R: \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}; R': \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCOR''}$
10	$R: \text{H}; R': \text{---}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
11	$R, R': \text{---} \text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4 \text{---} \text{t-Bu}$

而成的共轭聚合物单晶,有序度很高而且有不少种的PDA是可溶的。由于它是已测得 $\chi^{(3)}$ 值最大的体系之一,而且 $\chi^{(3)}$ 正比于依赖入射强度的折光指数;理论预测其非线性光学响应时间将为 10^{-15} 秒;改变侧链取代基可得到大量不同的晶型以及可用分子工程选择合适的 R_1 和 R_2 并经化学修饰(包括晶体生长技术)来合成特定的单体,PDA是迄今研究最广泛的一类共轭聚合物三阶非线性光学材料,表2列出了已有报道的PDA体系。

1976年,Sauteret^[34]用溶液生长了侧链为对甲苯磺酸酯的双炔单体晶体,聚合得到了有名的PTS单晶,研究了它的三阶谐波(THG),测得平行于聚合物链方向上的 $\chi^{(3)}$ 为 1.6×10^{-10} esu(入射激光波长 $\lambda_0 = 1.35 \mu\text{m}$)和 8.5×10^{-10} esu($\lambda_0 = 1.9 \mu\text{m}$),由此可推算出分子尺寸相当于20个双键的聚烯,PTS的光学损伤阈值为 $10 \text{GW}/\text{cm}^2$ 。80年代初以来,在合成、 $\chi^{(3)}$ 测定和响应速度研究方面都有一些新的工作,最近更多的研究集中于对它的响应速度及器件特性之评估,其中Carter和小林等的实验较为突出。

Carter^[35]用由溶液中生长的质量更高的薄膜单晶经简并四波混合(DFWM)法测得 $\chi^{(3)}$ 为 5×10^{-10} esu,在共振吸收区更高达 90×10^{-10} esu,激发态寿命 T_1 为 1.8 ± 0.5 ps(652nm),而在非吸收区700~720nm的响应时间比脉冲宽度(0.3ps)还短。小林等^[36]用非相干光的DFWM实验测定了输出光强度的松弛时间依赖关系,其位相松弛时间为30fs(648nm)和90fs(582nm)。

可溶性PDA的工作也有不少,如用DFWM法可很清楚地观察到光学位相共轭, $\chi^{(3)}$ 为 7×10^{-12} esu,而衰减时间小于80ps,可推测脉冲重复频率超过5GHz似乎是可能的^[37];还有,更短脉冲的DFWM实验、交流Kerr效应、溶液的光学双稳态等都有所涉及,因内容过于专门,本文不再讨论,请参阅Bloor等的专著^[38]。

在材料方面,实现形状控制、薄膜化等也已取得不少进展。美国GTE公司制成了单晶薄膜^[39];竹田等把熔点为 -5°C 的单体在室温下填充到所期望之空间再冷冻聚合而得到了各种形状的PDA晶体^[39];利用BCMU衍生物经控制取向真空镀膜得到优异二色性的微晶薄膜,4BCMU蒸发膜的 $\chi^{(3)}$ 为 1.4×10^{-11} esu;用PDA的LB膜制成的四层结构波导已检测出光学稳态等。

为进一步改善非线性光学特性,主链侧链共轭型PDA的合成已经进行,如合成了二苯乙烯基二乙炔衍生物^[40],但因晶态时分子平面平行堆积而不能聚合,在液晶态下也只得无定形物质。又如长链烷基酰胺取代的二苯基二乙炔的固相聚合得率很高,熔融涂膜在 $1.9 \mu\text{m}$ 下测定THG, $\chi^{(3)} \sim 1.4 \times 10^{-12}$ esu^[41]。此外,不对称PDA的合成也已见诸于报道^[42]。

尽管迄今多数工作集中于PDA体系上,但绝大多数导电聚合物都是共轭聚合物,近年来对这些导电聚合物的非线性光学特性的研究报道也日见增多。Heeger等用 $1.06 \mu\text{m}$ 的激光测定了厚度为100nm的无规反式聚乙炔的THG, $\chi^{(3)}$ 为 4×10^{-10} esu,比PDA还大,光学损伤阈值大于 $10 \text{GW}/\text{cm}^2$ ^[43]。最近他们进一步报道了反式聚乙炔的 $\chi^{(3)}$ 的各向异性,再次得出平行于链方向的 $\chi^{(3)} \sim (4 \pm 2) \times 10^{-10}$ esu,而且反式异构体的 $\chi^{(3)}$ 要比其未异构化处理前的顺式异构体至少高一个数量级,指出其非线性光学性质是与共轭聚合物骨架中 π 电子的非线性极化有关,其机理包括了虚非线性孤子的产生^[44]。Kajzar等报道反式聚乙炔在 $\hbar\nu = 0.65 \text{eV}$ 激发时的 $\chi^{(3)}$ 更高达 1.3×10^{-9} esu^[45]。

还有,聚对苯基苯并双噻唑(PBT)的 $33 \mu\text{m}$ 厚自支撑膜的 $\chi^{(3)}$ 为 7.2×10^{-12} esu,响应时间小于1ps,虽然它的机械强度高,耐高温,环境稳定性和光学损伤阈值高,但难于加工是一极不利的因素。聚对苯基乙烯

(PPV) 的 $\chi^{(3)}$ 为 7.8×10^{-12} esu($\hbar\nu=0.67$ eV)。电化学聚合的噻吩的光学响应时间仅1ps,用DFWM测得 $\chi^{(3)}$ 为 4×10^{-10} esu($\hbar\nu=2.07$ eV),与反式聚乙炔类似^[46]。还有,也已开始研究聚苯胺的非线性光学特性,聚硅烷、聚锗烷等也都有所涉足。不过,一般来说聚合物三阶非线性光学特性的研究多数还属刚刚开始,今后研究工作的重点将是探索具有更高 $\chi^{(3)}$ (在未吸收区达 10^{-9} esu)的新体系,提高单晶质量和取向度来减少散射损失以及形成波导结构以探索器件化的可能性等。

总而言之,目前有机高分子非线性光学材料的研究依然还处于材料探索阶段,对于器件化所必须的特点,性能等方面还有许多问题不清楚,而材料本身的机制及加工等也还了解不深。随着研究工作的深入,具有更优异性能之材料将会发现,实用方面也将会有长足的进展,不久的将来使用有机高分子材料的光电子器件的目标终有可能实现的。

参 考 文 献

- [1] Bloembergen, N., "Nonlinear Optics", W. A. Benjamin Inc., New York, 1965; Yariv, A., "Quantum Electronics", Wiley, New York, 1975.
- [2] Hanchecorne, G., Kerherve, F. & Mayer, G., *J. Phys.*, 1971, 32, 47.
- [3] Meredith, G. R., *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, 53, 48.
- [4] Williams, D. J., *Angew. Chem. Int. Edn.*, 1984, 23, 690.
- [5] Oudar, J. L. & LePerson, H., *Opt. Commun.*, 1975, 15(2), 258.
- [6] Oudar, J. L. & Chemla, D. S., *J. Chem. phys.*, 1977, 66(6), 2664.
- [7] Dulcic, A. & Sautsset, C., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69(8), 3453.
- [8] Teng, C. C. & Garito, A. F., *Phys. Rev.*, 1983, B28(12), 6766.
- [9] Pantelis, P., Hill, J. R. & Davies, G. L., "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers", eds. by Prasad, P. N. & Ulrich, D. R., Plenum Press, New York, 1987, p229.
- [10] Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.*, 1977, 67(2), 446.
- [11] Dulcic, A., Flytzanis, C., Tang, C. L., Pepin, D., Fetizon, M. & Hoppilliand, Y., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74(3), 1559.
- [12] Katz, H. E., Singer, K. D., Sohn, J. E., Dirk, C. W., King, L. A. & Gordon, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6561.
- [13] Buckley, A. et al., ACS Symp., New York, April 1986, p502.
- [14] Katz, H. E. et al., *Mats. Res. Soc. Sym. Proc.*, 1988, 109, 127.
- [15] Zyss, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 4800.
- [16] Singer, K. D., Sohn, J. G. & Lalama, S. G., *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49, 248.
- [17] Dulcic, A. & Flytzanis, C., *Opt. Commun.*, 1978, 25(3), 402.
- [18] Bergman, J. G. Jr., McFee, J. H. & Crane, G. R., *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 18, 203.
- [19] Havinga, E. E. & Vanpelt, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, 52, 145.
- [20] Meredith, G. R., Van Dusan, J. G. & Williams, D. J., *Macromolecules*, 1982, 15, 1385.
- [21] Hampsh, H. L., Yang, J., Wong, G. K. & Torkelson, J. M., ; to be published.
- [22] Ye, C., Marks, T. J., Yang, J. & Wong, G. K., *Macromolecules*, 1987, 20, 2324.
- [23] Ye, C., Minami, N., Marks, T. J., Yang, J. & Wong, G. K., *Mats. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, 109, 263.
- [24] Ye, C., Minami, N., Marks, T. J., Yang, J. & Wong, G. K., *Macromolecules*, 1988, 21, 2901.
- [25] Hubbard, M. A., Minami, N., Ye, C., Marks, T. J., Yang, J. & Wong, G. K., *SPIE Proc.*, vol 971, to be Published (1988).
- [26] Sohn, J. E., Singer, K. D., Kuzyk, M. G., Holland, W. R., Katz, H. A., Dirk, C. W., Schilling, M. L. & Comizzoli, R. B., NATO Workshop on NLO Polymers, Fr., 1988.
- [27] Ringsdorf, H., Schmidt, H. W., *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 1327.
- [28] Ringsdorf, H., Schmidt, H. W., Baur, G., Kiefer, R. & Windscheid, F., *Liq. Crystals*, 1986, 1, 319.
- [29] DeMartino, R. et al., *Mats. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, 109, 65.
- [30] LeBarny, P., ; Thin, Solid Films, 1987, 152, 99.
- [31] Griffin, A. C. et al., *Mats. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, 109, 115.
- [32] Willand, C. S. et al., "Nonlinear Optical & Electroactive Polymers", eds. by Prasad, P. N., Ulrich, D. R., Plenum Press, New York, 1987, p107.

- [33] Wegner, C.; *Z. Naturforsch.*, 1969, 24B, 824; *Makromol. Chem.*, 1971, 145, 85.
- [34] Sauteret, C., Hermann, J. P. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 36, 956.
- [35] Carter, G. M., Chen, Y. J., Tripathy, S. K., ; *Opt. Engin.*, 1985, 24, 609.
- [36] Hatterri, T., Kobayashi, T., *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 133, 230.
- [37] Dennis, W. M., Blau, W., *Opt. Commun.*, 1986, 57, 37.
- [38] Bloor, D. & Chance, R. R., eds "Polydiacetylenes, Synthesis, Structure and Electronic Properties", Martinus, Nijhoff Dordrecht, Netherland., 1985.
- [39] 竹田, 长谷川, 石川, 十仓, 国府田, 日本化学会第53秋季年会预稿集, 1986, P15.
- [40] Garito, A. F., Teng, C. C., Wang, K. Y. & Khamiri, O. Z., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 106, 219.
- [41] 栗原, 久保寺, 松元, 戒能, 高分子学会预稿集, 1987, 36, 1157.
- [42] 冈田, 松田等, 高分子学会预稿集, 1986, 35, 1292; 日化第56春季年会预稿集, 1987, 2VIA, 30, p990; 日化第53回秋季年会预稿集, 1986, p440.
- [43] Heeger, A. J., Moses, D., Sinclair, M., *Synth. Met.*, 1987, 17, 343.
- [44] Sinclair, M., Moses, D., Akagi, K. & Heeger, A. J., *Phys. Rev. B.*, 1988, 38(15), 10724.
- [45] Kajzar, F., Etemad, S., Baker, G. L. & Messier, J., *Synth. Met.*, 1987, 17, 563.
- [46] Prasad, P. N., "Nonlinear Optical Electroactive Polymers" eds. by Prasad, P. N. & Ulrich, D. R., Plenum Press, New York, 1987, p41.

Polymeric Nonlinear Optical Materials

Ye Cheng and Fang Shibi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Interest in organic nonlinear optical materials has grown tremendously in recent years. Some polarable organic molecules exhibit larger second order susceptibility, but only small amount materials show bulk susceptibility due to the limitation of crystalline symmetry. Poled polymeric technology can make a statistical noncentrosymmetric environment. After a brief introduction to the principles of organic nonlinear optics and the procedures of poling, the progresses of polymeric second order nonlinear optical materials are reviewed. In addition, the researches of third order nonlinear optical effect of polymer are reviewed, too.

Key words Nonlinear Optics, Second Harmonic Generation(SHG), Third Harmonic Generation(THG), Poled Polymer