

专·论·与·综·述

光折变聚合物*

陈厚全 展爽 叶成**

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 光折变聚合物是90年代出现的一种新型功能高分子。本文简述了光折变效应的基本概念, 综述了光折变聚合物的研究现状, 初步分析了存在的问题, 展望了今后的研究课题。

关键词 光折变聚合物, 掺杂体系, 全功能(单组分)体系

1 前言

光折变(photorefractive effect, 简称PR)是光致折射率变化的缩称, 它是一种很有意义的非线性光学(NLO)现象。这种现象从1967年被发现以来^[1], 由于其在光放大、高密度数据存储、相共轭、全息图象加工、神经网络及协同记忆的模拟、畸变图象复原以及程序互连等许多重要激光与光电子技术中的潜在应用而日益受到人们的重视。去年以来已先后在《Science》^[2]和《Nature》^[3]等权威杂志上报道了光折变聚合物的研究进展, 更大大推动了这一领域的工作。

光折变效应可以在某些具有光电导性而且其折射率显示出电场依赖性的物质中发生。光折变效应大体可以分为4个过程: (1)首先是在非均匀光的照射下, 物质的见光区吸收了光能, 导致电子和空穴的分离而产生电荷载流子。就有机材料而言, 这个过程强烈地依赖于电磁场; (2)所形成的电荷载流子的输运过程。这里重要的是其中一种载流子(有机物中往往是空穴)必须比另一种更容易迁移。造成这种输运的机制有因电荷密度梯度引起的扩散或在外场作用下的漂移迁移两种, 但由于大多数聚合物是很好的绝缘体, 因此漂移迁移将是电荷输运的主要过程; (3)随着电荷载流子的分离, 通过

在输运过程中被存在于物质中的陷阱的俘获、再释放等一系列过程, 见光区中可被激发的电荷被耗尽且都转移到暗区中去了, 于是在物质中产生了一个电荷密度分布, 从而形成了一个空间电荷场; (4)在此空间电荷场的作用下, 物质的折射率发生变化。对电光物质来说, 这种折射率的空间调制的大小依赖于所形成的空间电荷场。根据静电泊松方程就可形成一个正弦变化的折射率光栅。当材料的厚度大于光的波长时, 光栅是全息的, 在满足布拉格条件时这种光栅就可被读出。显然, 对于一种物质, 它要能显示光折变效应就必须具有下列成分: 在光激发后能产生电荷载流子的光敏组分; 光生载流子的输运介质; 载流子俘获中心和具有电光特性的二阶非线性光学生色团。当然, 只是简单的含这些组分的物质经光照射后也并不一定必然形成由光折变效应导致的衍射光栅。

光折变效应必须通过在物质中写入光栅来证明, 尤其是必须证实这种光栅是源于光折变效应而不是其他的一些效应(诸如光致变色等)所造成的^[4]。对光折变聚合物来说, 这种光栅最常用的检测手段是可以了解光栅动力学行为



陈厚全 1990年毕业于华中理工大学化学系, 同年分配在济南炼油厂从事催化吸附装置的开发工作。于1993年考入中国科学院化学研究所有机固体实验室攻读硕士研究生, 现从事光折变聚合物的研究工作。

* 本工作得到中国科学院化学研究所有机固体开放实验室资助。

** 通讯联系人。

的四波混频(FWM)实验:由光折变效应引起的光栅其衍射效率依赖于外加电场以及在读出过程中 FWM 信号的偏振是各向异性的,这是确定光折变效应的重要依据之一。然而,只有这些还是不充分的。因为很多光化学反应也可能形成依赖于电场的衍射光栅,而且也还存在能偶然产生偏振各向异性信号的其他一些光栅形成机制。因此,在实际中对光折变效应的最终确认需要用两波耦合(2BC)实验。在 2BC 实验中,当两束写入光存在形成光栅时,分别记录每一束写入光通过物质后的发射光强度的变化。光栅使一束写入光在另一束光方向上部分衍射,衍射光与发射光将发生干涉。若两束写入光在进入样品前的强度相等的话,所观察到的一束写入光的发射强度的增加将总是伴随着另一束强度的相近减少。这种现象只有在一个对光强光栅有相移的折光指数光栅形成时才会出现,并且在高场下相移接近 90° ^[5]。这是光折变效应的一个强有力的证据。

过去,光折变材料的研究集中在无机晶体范围内。然而由于无机晶体的生长及样品制备方面的困难明显限制了它的发展。1990 年第一次报道了有机体系中的光折变效应^[6]。这是一种掺杂了有机电子受体 7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(TCNQ)的二阶光学非线性活性分子 2-环辛氨基-5-硝基吡啶(COANP)的共晶体 COANP-TCNQ。对于有机体系而言,由于在生长过程中掺杂进去的物质可能被排出或挥发,难以得到高质量的晶体,所以人们很快把工作转移到聚合物的研究上来了。

自从 1991 年第一次在聚合物薄膜中观察到光折变效应后,立刻引起了人们极大的兴趣。聚合物的光折变效应有着不同于无机晶体的特征,在聚合物中,光生载流子的量子效率、电荷迁移率都依赖于电场,而无机晶体的量子效率则与电场无关。在未来的研究开发方面,聚合物具有明显的优点,比如具有大的非线性光学系数、高的光学损伤阈值、低的直流介电常数、低成本,在分子结构设计上有很大的灵活性,并且

可以利用掺杂不同增感剂来选择不同的工作波段,易于加工成各种形状的薄膜和波导器件而使之与集成光学相匹配等。本文将对聚合物光折变材料的研究进展作一简单的总结。

2 目前研究现状

由前面所述,光折变聚合物应含有载流子产生体、输运体、俘获中心、电光活性基团 4 种基本组分,其中俘获中心一般可由材料内部的缺陷来充当,而且光学活性基团往往也是电荷产生体。目前所研究的光折变聚合物大体分为掺杂体系和全功能共聚物两类,以掺杂体系研究的较多。

2.1 掺杂体系

一般由两种途径进行掺杂。一是以主链或侧链含电光活性生色团的聚合物为主体,掺入足够浓度的低分子电荷输运体。电荷产生体及俘获中心除可以由电光聚合物本身来充当外,也可通过掺入其他物质来提供或改善。另一途径是以电荷输运聚合物为主体,再掺入尽量高浓度的二阶非线性光学生色团分子。

2.1.1 以电光聚合物为主体的掺杂体系 目前采用的聚合物主要有线性环氧类、交联环氧类和甲基丙烯酸甲酯共聚物等 3 种类型。它们的一些掺杂体系及有关参数见表 1。图 1 给出了相应物质的结构式。

A 交联环氧类主体 在这类体系中非线性生色团通过与环氧链上的活性基团反应而接到高分子骨架上,然后再掺杂进电荷输运体等而使其显示光折变效应。

1991 年第一个观察到光折变效应的聚合物体系 bisA-NPDA;DEH^[3]属于这种类型。主体聚合物是由双酚 A-二缩水甘油醚与含有三官能团的非线性生色团分子 4-硝基-1,2-苯二胺反应得到的。掺进 DEH 作为电荷输运体。在两片铟锡氧化物(ITO)导电玻璃之间制备成薄膜试样,厚度为 $350\mu\text{m}$ 。FWM 试验表明,随电场强度 E_0 增加,稳态衍射效率也增加,在 $E_0 = 12.6\text{V}/\mu\text{m}$ 时效率达到 2×10^{-5} ,而

表 1 以电光聚合物为主体的一些掺杂体系的光学性质

NLO 聚合物	电荷输运体	增感剂	λ , nm	α , cm ⁻¹	η_{ss}	τ , s	Γ , cm ⁻¹
bisA - NPDA	DEH		647	10	5×10^{-5}	100	0.33
bisA - NPDA	DENH		647	10	1×10^{-5}		
bisA - NPDA	DECH		647	10	9×10^{-6}		
NNDN - NAN	DEH		647		1×10^{-3}		
PMMA - PNA	DEH		568	5.9	1×10^{-5}	2	0.23
PMMA - PNA	DEH		647	1.1	4.9×10^{-6}	7	0.11
PMMA - MSAB	TTA	BDK	633	75	3.2×10^{-5}		
PMMA - PNA	DEH	C ₆₀	647	3.4	4.8×10^{-5}	0.25	0.6
PMMA - PNA	DEH	TNF	647	3.2	1.1×10^{-5}	10	
PMMA - PNA	DEH	四方 铕	647	12	1.8×10^{-5}	28	
PMMA - PNA	DEH	葱 - TCNQ	647	25	3.3×10^{-5}	2.3	
PMMA - PNA	DEH	P - DCI	647	2.0	6.7×10^{-5}	9.0	
			647	40	8×10^{-6}	0.16	2.2
bisA - NAT	DEH		676	18			1.8
			753	2.4			1.2
bisA - NAT	DEH		650	118	1.1×10^{-2}		

λ —工作波长; η_{ss} —稳态衍射效率; α —吸收系数; τ —响应时间; Γ —2BC 增益系数。

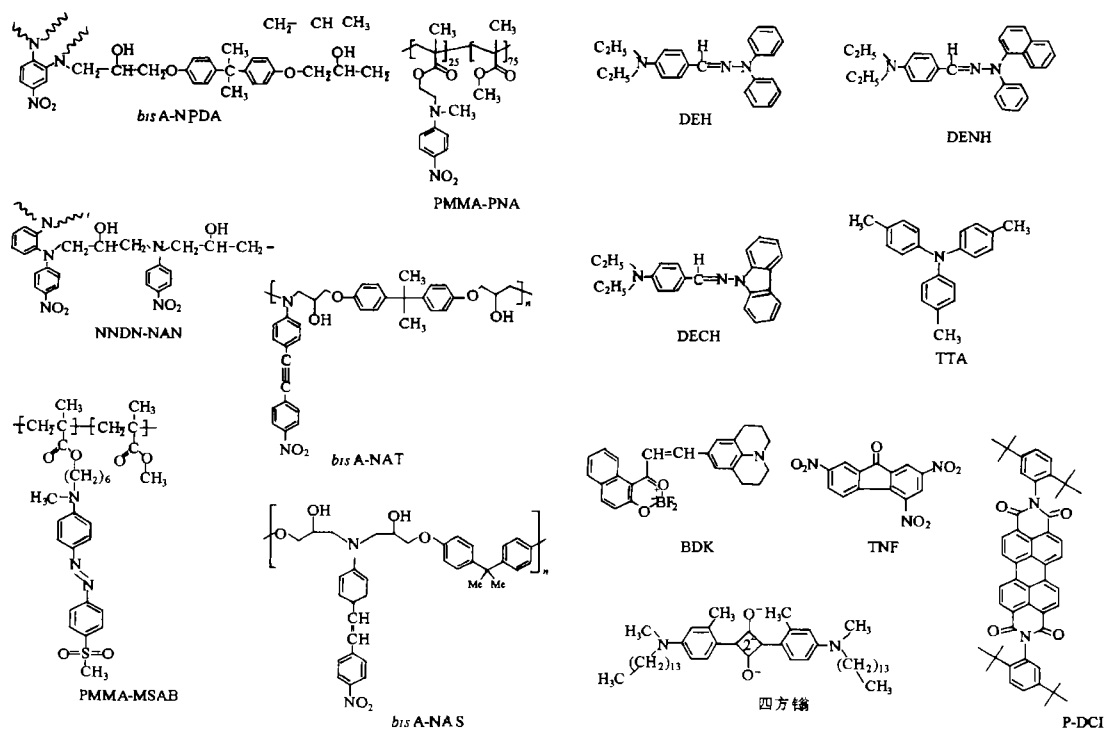


图 1 已报道的电光聚合物为主体的掺杂体系中的有关物质的结构式

且稳态衍射效率与有效非线性系数平方的比值正比于空间电荷场的平方,衍射信号的各向异性为 6 ± 2 ,这些都与由标准的光折变理论的预测相符。2BC 实验得到在高场下折光指数光栅的相移近 90° ,因此证实了它的光折变特性。

B 甲基丙烯酸甲酯共聚物主体 在这类体系中,非线性生色团是作为侧基存在的。最早报道的是以甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚物为主体的同时兼具光电导和电光效应的薄膜^[8],不过由于缺乏该材料的光折变光栅形成的检

测,所以它是否是光折变聚合物尚待确定。

第一个光折变效应已得到证实的以 MMA 为骨架的共聚物掺杂体系是 PMMA - PNA: DEH^[9,10]。它是侧基含非线性光学活性生色团对硝基苯胺的甲基丙烯酸酯类共聚物,其中掺杂了 30(wt)% 的 DEH 以提供光生载流子的传输网络,两波耦合实验表明所产生的折光指数光栅有 90°相移,而且 FWM 实验测得的光栅与空间电荷场的动力学关系也符合于标准的形成光折变光栅的单电荷载流子模型。这个体系的光栅生长时标要比前面提到的 *bisA* - NPDA: DEH 快两个量级,说明它的电荷产生量子效率有了明显的增加。

PMMA - MSAB: TTA: BDK^[11] 是这类体系的另一个例子,其优点在于非线性生色团含量更高,它的电荷产生量子效率已达到 1.14%, 100 μm 样品的电场依赖光栅的峰值衍射效率为 3×10^{-5} , 不过要真正确认它的光折变特性还有待于 2BC 的实验。

C 线性环氧体系 在这类体系中非线性生色团也是作为侧基存在的。体系有较大的饱和衍射效率。这类体系中的一个例子是 *bisA* - NAT: DEH^[12], 由于硝基氨基二苯乙炔(NAT)只有两个反应基团,所得聚合物是线性的,其玻璃化转变温度 T_g 高于 90°C, 经极化后非线性光学系数为 3.4pm/V 且至少稳定几个月。体系的稳态衍射效率为 6.6×10^{-6} , 偏振各向异性达 9.5 ± 1 , 与理论相符得很好。两波耦合实验观察到了近于 90°的相移, 不过并没有获得大于吸收系数的净增益。对这个体系已经提出了一个两种陷阱的理论模型^[13]。1994 年在《Science》上报道的 *bisA* - NAS: DEH^[23] 是这类体系的另一个例子, 它是一种由电光聚合物 *bisA* - NAS 与 29(wt)% DEH 组成的共混物。在镀有 ITO 及聚乙烯醇缓冲层的两片玻璃之间制成 145 μm 厚的薄膜试样, 在强电场下, 两波耦合增益系数最高可达 56 cm^{-1} (没有缓冲层的试样性能也相近)。在 34.5V/ μm 场强下于 650nm 测得衍射效率为 12%, 响应时间为 0.11s。这是

目前报道的最大增益系数体系之一。这些数据表明它的光折变效应有望可以达到甚至超过无机晶体。

实际上还有许多非线性光学活性的聚合物都可以作为掺杂体系的主体聚合物, 限于篇幅这里就不再一一列举了。

2.1.2 以电荷输运聚合物为主体的掺杂体系 不象前面所讨论的非线性聚合物, 电荷输运聚合物相对数目很少, 目前报道的只有聚乙烯吡啶(PVK)、聚硅烷的衍生物两种。在这类体系中非线性生色团及增感剂是作为掺杂组分存在的。这种类型的一些体系及相关参数见表 2, 图 2 给出了有关物质的结构式。

A PVK 体系 这是目前研究的较为广泛的一种体系。PVK 是一种常见的光导性聚合物的主要成分, 现举几例。

PVK: DEANST: C₆₀^[14] 是观察到光折变效应的第一个以 PVK 为主体的体系。该体系具有较高的电光系数(4pm/V)及大的电荷产生量子效率。用 FWM 观察到了依赖于电场的光栅衍射效率, 在 $E_0 = 50\text{V}/\mu\text{m}$ 时, 峰值为 2×10^{-5} 。最近 2BC 的测试进一步证实了它的光折变效应。

PVK: FDEANST: TNF^[15] 中所掺的 1.3 (wt)% 的 TNF 作为长波段光增感剂, 由于 FDEANST 及体系中残存溶剂的增塑作用, 薄膜试样的 T_g 大约只有 40°C。因而在室温下进行极化就可以得到非零的电光系数, 其光折变效应已由 FWM、2BC 证实。 $E_0 = 40\text{V}/\mu\text{m}$ 时 2BC 增益系数 $\Gamma = 8.6\text{cm}^{-1}$, 超过了物质的光吸收系数 $\alpha = 1.4\text{cm}^{-1}$, 因此它是有机材料中第一个得到净内部增益 ($\Gamma - \alpha > 0$) 的光折变体系。

偶氮染料分散红 I (DR I) 具有大的二阶非线性系数, 并且在光照射下可发生顺-反异构化。以分散红 I 为非线性生色团的体系 PVK: DR I: TNF^[16], 由光折变及光致异构化而形成双光栅。光折变效应形成的光栅强烈依赖于外加电场, 且有高的衍射效率和长的保存时间(达

表 2 以电荷输运聚合物为主体的掺杂体系的光学性质

聚合物	生色团	增感剂	λ, nm	α, cm^{-1}	η_{ss}	τ, s	Γ, cm^{-1}
PVK	DEANST	C ₆₀	633	205	2×10^{-5}		
PVK	FDEANST	TNF	647	32	8.5×10^{-3}	0.075	11.0
			676	17	1.3×10^{-2}	0.135	9.9
			753	1.4	1.0×10^{-3}	7.6	8.6
PVK	PDCST	TNF	753	2.3	3.7×10^{-3}		7.8
PVK	MBANP	TNF	753	0.9	1.7×10^{-4}		2.6
PVK	MTFNS	TNF	753	0.6	1.2×10^{-5}		1.2
PVK	DEAMNST	TNF	753	10	1.5×10^{-3}		8.0
PVK	DEANST	TNF	753	10	2.3×10^{-3}		5.0
PVK	DEACST	TNF	753	11	2.0×10^{-4}		2.1
PVK	DEABNB	TNF	753	40	9.9×10^{-5}		3.2
PVK	DTNBI	TNF	753	49	3.8×10^{-4}		5.4
PVK	FDEANST	P-DCI	753	<0.5	4.5×10^{-4}	23	2.3
PVK	FDEANST	C ₆₀	753	0.9	1.1×10^{-3}	3.0	9.0
PBPES	香豆素 153	C ₆₀	647	14	7.7×10^{-6}	0.09	0.25
PBPES	香豆素 153	TNF	647	7.4	5.2×10^{-6}		0.27
PBPES	FDEAMNST	C ₆₀	753	1	1.1×10^{-4}	0.04	1.7

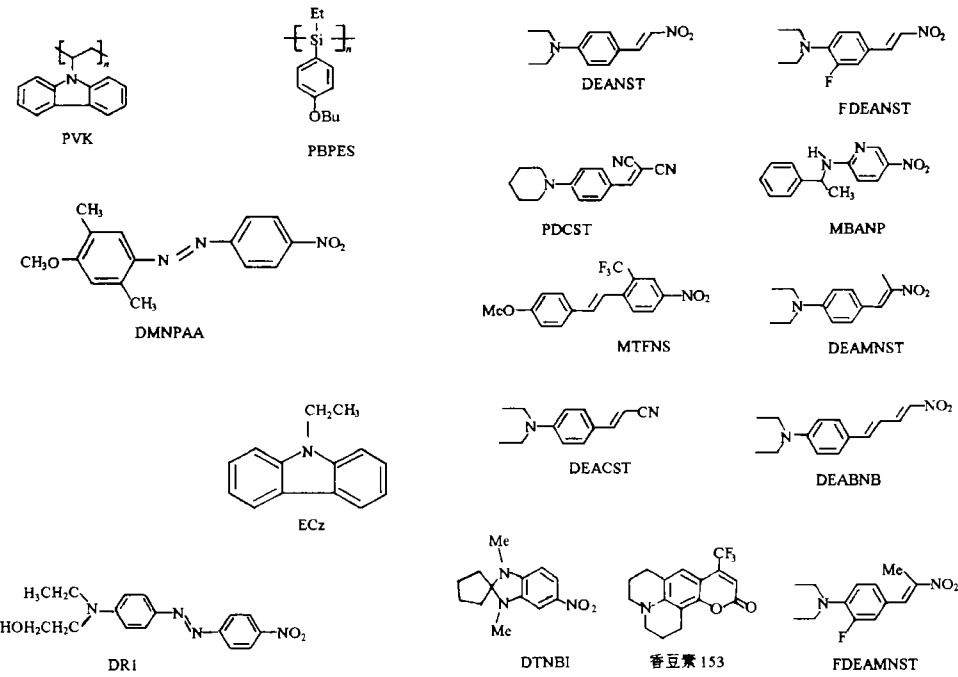


图 2 电荷输运聚合物为主体的掺杂体系的有关物质的结构式

数分钟);而异构化形成的光栅,在没有外加电场时衍射效率最大,加上电场后则有些下降。两种光栅均可以擦去并且可以通过写入光的不同偏振来选择这两种光栅。光致异构化可能增强光折变效应的初步结果表明偶氮染料类掺杂的聚合物在可逆光学储存方面有良好的前景。

去年报道的 PVK:DMNPAA:ECz:TNF 体系^[3]是一个突破性的新进展。体系中含有高达 50%含量的具有偶氮结构的非线性光学生色团,105 μm 薄膜在 90V/ μm 电场下的两波耦合净增益极大,为 207 cm^{-1} ,而且由简并四波混频 (DFWM) 实验得到的最大衍射效率高达 86%,经校正后可近乎 100%。《Nature》的评论指出,这个结果已大大超过了无机光折变晶体,而且它的新的机制将为今后的研究开拓更有效的途径,从而使光折变聚合物向实用化跨进了几大步。最近作者和中国科学院物理研究所合作对 PVK:TNF:DR1 体系的研究也已取得了较好的结果,2BC 的增益接近 100 cm^{-1} 。

B 聚硅烷体系 PBPEs 是一种高活性的电荷输运聚合物,用 FWM、2BC 证实了 3 种以 PBPEs 为主体的掺杂体系^[17]的光折变效应。PBPEs:FDEANET:C₆₀ 的稳态衍射效应为 10^{-4} (厚度为 175nm, $\lambda = 753\text{nm}$, $E_0 = 16\text{V}/\mu\text{m}$),并且有已见诸报道的光折变聚合物中最快的响应时间(39ms),其 2BC 净增益 ($\Gamma - \alpha$) $> 0.7\text{cm}^{-1}$ 。

2.1.3 其他掺杂体系(半掺杂体系) 已报道了一种同时具有光电导及电光效应的共聚物与 TNF 掺杂而构成的由光诱导发生折光指数变化的光导性聚合物体系:先合成了具有电光特性的 DCVANMA 及具有光电导的 CzETMA 单体,然后与甲基丙烯酸乙酯(EA)(3 种单体的结构见图 3)一起共聚^[18]。所得聚合物的 $T_g = 117^\circ\text{C}$,在掺杂了 TNF 后观察到 10^{-6} 以上且不依赖于电场的衍射效率,折光指数的变化是可逆的。

2.1.4 增感剂 如上所述,在体系中掺杂某些增感剂可以提高体系的电荷产生数量进而增强

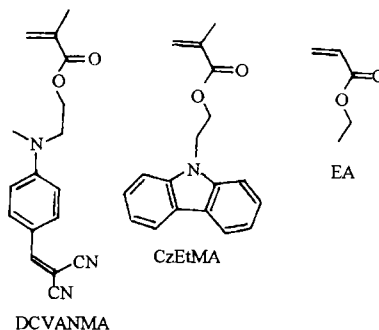


图 3 各单体结构式

其光折变效应。研究过的增感剂种类不少,如 TNF、C₆₀、蒽-TCNQ 电荷转移复合物、可溶性四方烯染料类和 *N,N*-双(2,5-二叔丁基苯基)-3,4,9,10-北双(二羰亚胺)(*p*-dci)等等,其中以 TNF 和 C₆₀ 的研究为较多。文献中以前面提到的 PMMA-PNA:DEH 体系为例讨论了增感剂的作用^[10,12],实验发现光栅形成速率及稳态衍射效率和一些其他光折变性质都是增感剂的函数,当加入 0.2(wt)%C₆₀ 后,体系的直流光电导、光栅形成速率、稳态衍射效率都增大了约 20 倍,并且增感剂的加入也改变了它们对写入光强度及外加电场的依赖关系。这是由于增感剂的加入不但提高了物质的光吸收系数而且提高了电荷产生的量子效率及浅陷阱的浓度。

对掺杂体系而言,所掺杂的低分子物质应该有一定的分子量并且都必须是非离子化的,以免在制膜过程中挥发和在极化时发生迁移。另外,非线性生色团分子的尺寸不能太大,否则分子的活动性降低;当加上电场时分子取向困难,响应较慢。

2.2 全功能(单组分)聚合物

单组分光折变聚合物的结构可示意为图

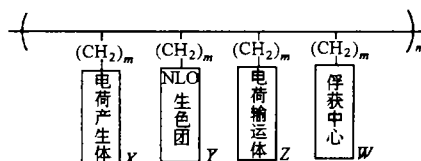


图 4 单组分聚合物的结构示意图

$$X + Y + Z + W = n$$

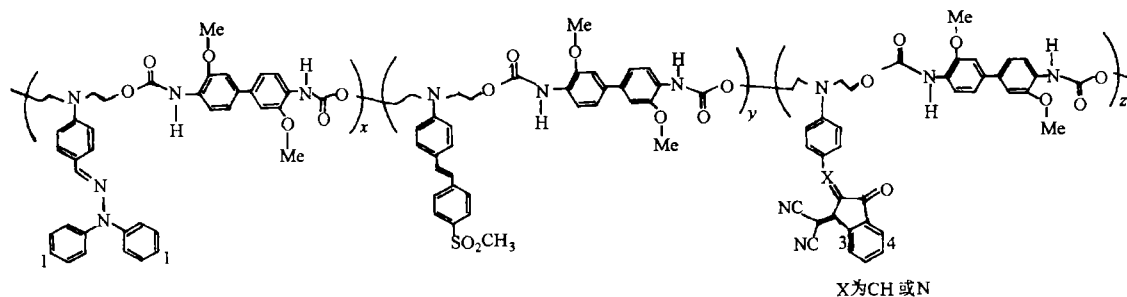


图 5 第一个单组分光折变聚合物的结构

4. 选用合适的主链,各功能基可以通过不同长度的 CH_2 与其键接, $(\text{CH}_2)_m$ 作为柔链使功能基能在主链周围合理排列。一般情况下,材料内部存在的缺陷、微量杂质与无序结构可以起到俘获中心的作用,而部分非线性生色团可兼具电荷产生体的功能。

由于电荷产生体、输运体、非线性生色团同时存在于一种聚合物中,因此与掺杂体系相比明显的优点在于它避免了小分子物质的挥发及因各组分的相容性限制所造成的相分离,使体系的组成比较稳定,更易制成光学质量优异的膜。共聚物有较高的 T_g ,极化后生色团的取向衰减较慢而使体系的电光系数较稳定。从光折变聚合物作为一种新的光电子功能材料应用的角度出发,尤其对制成波导的要求,单组分体系更有利。尽管这种聚合物的合成是很困难的,各功能组分的随机分布也可能造成电荷传输的中断,合宜的分子设计将是至为关键的。需要强调的是,单组分的光折变聚合物的研究在今年已取得很大的进展^[19,20],可以预期今后它必将受到更大的重视。

第一个单组分光折变聚合物^[21,22]的结构如图 5 所示,聚合物中电荷产生体(含二氰乙烯的侧基)在可见光区(550~600nm)有强吸收,其他组分的吸收则在 400nm 以下,从而避免了与电荷产生体光谱的重叠。聚合物表现出相当大的电光效应(12~13pm/V),光电流为 1.2μA,响应时间为 100ms。两波耦合实验表明折光指数光栅有 90°的相移,从而证实了它的

光折变效应。

另一个例子是咪唑单体与 MMA 的共聚物,其中部分咪唑单元已三氰基乙烯化^[23,24]。这种聚合物同时具有光电导和电光特性,其光电导为 $9.8 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,电光系数为 6.1 pm/V 。在 $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下的衍射效率为 6×10^{-8} ,电荷产生量子效率为 3×10^{-8} 。

再一个实例是 1:1 的侧链含 DANS 的甲基丙烯酸酯与 MMA 的共聚物^[25]。聚合物本身有一定的光导性〔不同场强下为 $4 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} / (\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$ 〕。在不加入其他光导成分情况下, $8\mu\text{m}$ 的薄膜样品在写入光强 $55\text{mW}/\text{cm}^2$ 、外场 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 时 FWM 实验得到量子效率 $10^{-5} \sim 10^{-4}$, 光栅的上升和下降时间分别为 $1.5 \sim 2.5$ 和 $2 \sim 3$ 分钟, 电光系数为 $20\text{pm}/\text{V}$ 。

利用光合作用电荷转移模型化合物设计原理合成的含卟啉类电子受体与对硝基氨基芪电光生色团的多功能聚酰亚胺^[20]是最近报道的一种新型单组分光折变聚合物。在 150V/ μm 外场,用波长 690nm 光强 5.6mW/ cm^2 的二极管激光器为光源,测得聚合物的光电导率为 $1.1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,经电晕极化后膜显示巨大的二次谐波产生系数 d_{33} (约 110pm/V, 1064nm) 与优异的高温取向稳定性(150℃下经 100 小时无明显衰减)。两波耦合实验完全确证了它的光折变特性,在零场条件下光学增益系数高达 22.2 cm^{-1} 。这篇报道为我们今后进一步进行单组分光折变聚合物的设计和合成提供了

十分重要的启示:由于体系的均匀光学质量、极大的耐电击穿强度、高温取向稳定性,聚酰亚胺不仅在当今电光聚合物而且在光折变聚合物的研究中也是应给予高度重视的体系。

3 展望

光折变聚合物的研究才刚刚起步,还存在很多问题需要解决。从宏观上讲,相分离、光散射、光致变色、光致异构、光化学反应、极化取向稳定性及材料厚度与透明性的剪裁等问题必须克服和区分;各组分的要求、母体聚合物主链的选用、溶剂的作用等一系列的基本问题都还不太清楚,有待继续通过大量的实验来了解。微观上的光生载流子的漂移迁移率、响应时间和反复读写的循环次数与寿命都还有待提高,测试方法及相关机制的研究需要深入。另外,为得到厚的样品也需求找到更有效的制备工艺。这些问题解决的前提是开发更多的新体系以累积大量的实验数据。因此,在未来几年的工作大体有:

(1) 在不断开发新的高性能掺杂体系的同时注意对掺杂型光折变聚合物的组分与性能关系的探讨,以搞清各组分的主要作用及其彼此间的影响,深入了解其机制为分子设计提供所必须的依据;

(2) 从优化分子设计和简化合成方法为重点开展单组分光折变聚合物的工作;

(3) 各类型光折变聚合物的参数的表征理论与方法的建立与完善,提高所得结果的可比性等。

尽管光折变聚合物的研究目前还存在许多问题,这个领域的发展还是极快的并已取得了许多重要的结果,不少体系的衍射效率、响应时间、灵敏度、两波耦合的增益等性能已接近甚至达到了一些优异的无机光折变晶体的水平。结合聚合物材料的低成本、高灵活性等独特化学和物理特性,可以预期,作为一类新的重要的光电功能高分子材料,它的研究必将得到更大的重视和更快的发展。

4 参考文献

- 1 Chen F S. *J Appl Phys*, 1976, 38: 3418
- 2 Liphardt M, Goonesekera A, Jones B E, Ducharme S, Jakacs J M, Zhang L. *Science*, 1994, 263: 367
- 3 Meerholz K, Volodin B L, Sandalphon B K, Peyghambarian N. *Nature*, 1994, 371: 497
- 4 Moerner W E, Scott M S. *Chem Rev*, 1994, 94: 127
- 5 Walsh C A, Moerner W E. *J Opt Soc Am, B*, 1992, 9: 1642
- 6 Sutter K, Gunter P J. *J Opt Soc Am, B*, 1990, 7: 2274
- 7 Ducharme S, Scott J C, Twieg R J, Moerner W E. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 1846
- 8 Schildkraut J S. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 340
- 9 Silence S M, Walsh C A, Scott J C, Matray T J, Twieg R J, Hache F, Bjorklund G C, Moerner W E. *Opt Lett*, 1992, 17: 1107
- 10 Silence S M, Walsh C A, Scott J C, Moerner W E. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2967
- 11 Cui Y P, Zhang Y, Prasad P N, Schildkraut J S, Williams D J. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2132
- 12 Silence S M, Hache F, Donckers M, Walsh C A, Burland D M, Bjorklund G C, Twieg R J, Moerner W E. *Proc Soc Photo - Opt Instrum Eng*, 1993, 1852: 253
- 13 Ducharme S, Jones B, Takacs J M, Zhang L. *Opt Lett*, 1993, 18: 152
- 14 Zhang Y, Cui Y P, Prasad P N. *Phys Rev, B*, 1992, 46: 9900
- 15 Donckers M C J M, Silence S M, Walsh C A, Hache F, Burland D M, Moerner W E, Twieg R J. *Opt Lett*, 1993, 18: 1044
- 16 Sandalphon B K, Peyghambarian N, Lyon S R, Padias A B, Hall J K Jr. *Opt Lett*, 1994, 19: 68
- 17 Silence S M, Scott J C, Hache F, Ginsburg E J, Jenkner P K, Miller R D, Twieg R J, Moerner W E. *J Opt Soc Am, B*, 1993, 10: 2306
- 18 Kawakami T, Sonoda N. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2167
- 19 Yu L P, Chen Y M, Chan W K, Peng Z H. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2489
- 20 Peng Z H, Bao Z A, Yu L P. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 6003
- 21 Yu L P, Chan W K, Bao Z A, Cao S X F. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 23: 1735
- 22 Yu L P, Chan W K, Bao Z A, Cao S X F. *Macromolecules*, 1993, 26: 2216
- 23 Tamura K, Padias A B, Hall H K Jr, Peyghambarian N. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 1803

- 24 Sandalphon B K, Tamura K, Peyghambarian N, Padias A B, Hall H K Jr. *J Appl Phys*, 1993, 74: 3617
- 25 Sansone M J, Teng C C, East A J, Kawiitek M S. *Opt Lett*, 1993, 18: 1400

Photorefractive Polymer

Chen Houquan, Zhan Shuang, Ye Cheng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary Photorefractive polymer is a novel functional polymer reported at beginning of 1990'. In this paper the principle of photorefractive effect is introduced briefly and the current status of doped and full - functionalized photorefractive polymers are presented, along with the works for future research.

Key words Photorefractive polymer, Doped system, Full - functionalized (single component) system

(上接第 144 页)

- 24 李二成, 朴爱植, 谢择民, 徐广智. 波谱杂志, 1984, 3(1): 19
- 25 李二成, 谢择民, 王金亭, 徐广智. 波谱杂志, 1984, 2(4): 353
- 26 陈本明, 谢择民, 王金亭. *Jie Gou Hua Xue (J Struct Chem)* 1984, 3(2): 113
- 27 Бондареская Б А, Журн Анал хим. 1980, 35(4): 755
- 28 郑春荣, 张连弟, 朱韵芬. 土壤, 1978(3): 109
- 29 谢择民, 王清正, 彭立兵, 郑军, 姚燕斌, 李光亮. 分析化学, 1993, 21(2): 206

Progress on the Study of Polysilazanes

Xie Zemin, Li Guangliang

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

Summary The recent progress on the study of polysilazanes used as ceramic precursor and silicone rubber modification agent as well as some analytical aspects of these compounds was reviewed.

Key words Ceramic precursor, Silicone rubber, Silazane - silicone rubber, Cross - linking agent, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, X ray diffraction