

综 述

共轭型聚合物三阶非线性光学材料的研究进展*

赵雄燕** 周其庠

(清华大学化工系高分子所, 北京, 100084)

何元康 陈慧英

(北京大学化学与分子工程学院, 北京, 100871)

提要 综述了近10年共轭型聚合物三阶非线性光学材料取得的新进展。主要包括聚二乙炔及其衍生物、聚乙炔及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚苯乙炔及其衍生物、聚苯腈及其衍生物以及聚苯胺类等。同时还简要介绍了共轭型聚合物三阶非线性光学材料的结构特点及分子设计。

关键词 共轭聚合物, 非线性光学材料, 三阶非线性光学系数, 分子二阶超极化率

引言

微电子学的发展,使人类社会进入了信息时代。半个世纪以来,电子器件的发展趋势是集成度越来越高,元件的尺寸越来越小,超大规模集成电路已使电子元件的尺寸进入 μm 和亚 μm 量级^[1],然而在持续发展面向更多、更快、更复杂的通讯、信息处理与各种系统的现代社会中,现代中心技术的电子技术(电子工程学)方面越来越显得力不从心,已开始看到极限。据预测,本世纪末和下世纪初的10年左右的时间里,光电工程学和光子工程学将成为信息材料发展的技术主流,而具有特殊信息处理功能和超快响应的光电材料将成为信息材料发展的主体。实现这一宏伟蓝图的关键是创造出位于其中心部分的具有超快响应的光电材料及其外围技术。因此研制响应速度快,性能优异的新型光电材料是当今世界上最热门的研究课题之一^[2,3]。具体说信息材料的发展将主要集中于以下两方面:(A)研制对于光具有频率,折射率及穿透强度等非线性超快响应的高性能非线性光学材料;(B)开发有力支持日益庞大的信息所需要的光模式记录的超高速-超高密度光记录介质。因此,为了迎接即将到来的高信息量的二十一世纪,具有超快响应的非线性光学材料的

研制和开发势在必行。

近年,聚合物非线性光学材料的研究越来越受到人们的青睐。因为与无机和有机非线性光学材料相比,聚合物非线性光学材料具有其得天独厚的优势,它除继承了有机非线性光学材料的非线性光学系数大、响应速度快、直流介电常数低等优点外,由于其分子链以共价键连接,因此材料的机械强度高、化学稳定性好、加工性能优良、同时可根据使用要求制成各种形状,如膜、片、纤维等。尤其是1988年用极化聚合物膜制成波导电光调制器件等方面取得的初步成功更给这一领域的研究注入了新的动力,引起了世界各国科学家的普遍关注。80年代末美国科学家的一次调研发现,聚合物非线性光



赵雄燕 1964年生,1986年毕业于河北工业大学,1989年在该校获工学硕士学位。1993年考入北京大学化学系,1996年获北京大学理学博士学位。同年进入清华大学化工系博士后流动站从事博士后研究工作。目前已在国内外发表论文近30篇。

* 国家自然科学基金资助项目;

** 通信联系人。

学材料将有可能在光通讯用的调制器件、光计算用的神经网络、空间光调制器、光开关器件以及全光串行处理元件等许多方面得以应用^[4]。

1 共轭聚合物三阶非线性光学材料的结构特点与分子设计

聚合物单分子二阶超极化率($\chi^{(2)}$ 在材料中相应量为 $\chi^{(3)}$)一般为非零张量,即对分子的对称性并无专门的要求。一般来讲,三阶非线性光学响应与体系的离域 π 电子结构有关,而且离域长度增加会明显地提高 χ 的值,研究进展也确实证实了这一点^[5,6]。因此,为使分子具有较大的 χ 值,关键是设法提高体系的共轭程度,通常只有较大 π 电子共轭体系的聚合物分子才会有大的宏观非线性光学响应,而且随 π 电子的共轭程度提高,电子的离域范围扩大,宏观非线性光学效应也相应地增强。因此,从具有离域 π 电子的单体分子,多个单体分子聚合成的共轭齐聚物分子,到共轭型聚合物的非线性光学效应逐渐增强。所以,共轭高分子在理论上是非线性光学材料的理想候选材料。Saukret 等^[7]用一维电位模型解释了共轭型聚合物体系的大 π 电子对 $\chi^{(3)}$ 的贡献。在此模型中,共轭聚合物的单分子二阶超极化率是沿聚合物链方向(Z)最大。其最大值为:

$$\chi_{zzzz} \propto \frac{e^{10}}{\sigma} \left(\frac{\alpha}{d} \right)^3 \frac{1}{E_g^6}$$

- 式中 α ——玻尔半径;
 d ——平均的 C—C 原子间距离;
 σ ——每个链的横截面积;
 E_g ——禁带宽度。

由上式看出,有效的 π 电子共轭程度越大和禁带宽度越小,则引起的 χ_{zzzz} 值就越大。轨道转移模型的分析表明, π 电子轨道对共轭的 π 电子体系的聚合物的 $\chi^{(3)}$ 的贡献是主要的。如表 1 所示,随着有效共轭程度的增加, χ_{zzzz} 也增加。同时,计算结果表明 χ_{zzzz} 是高度各向异性的,其最大的分量是沿链方向,其值随链长的增加而增加。

表 1 炔 χ_{zzzz} 值与 炔电子共轭程度之间的关系^[8]

共轭分子	χ_{zzzz}/esu
C ₂ H ₄	-4.2×10^{-38}
C ₄ H ₆	2.9×10^{-38}
C ₆ H ₈	2.6×10^{-36}
C ₈ H ₁₀	9.0×10^{-36}
C ₁₀ H ₁₂	2.8×10^{-35}

由以上分析不难看出,提高共轭聚合物三阶非线性光学效应的最行之有效的办法是增加聚合物分子的共轭程度,加大 π 电子的离域程度。但也并不是说分子的共轭程度越高越好,因为当重复单元大于某一值后,会出现饱和现象^[9],即 χ 不再随共轭程度增加而增大。此外,有机聚合物分子的主链结构、链的构象和取向、取代基的种类等因素对 χ 也均有不同程度的影响。最新研究结果表明^[10],在共轭 π 电子系高分子侧链上导入给电子基团(D)和受电子基团(A),亦可使 χ 值变大。如图 1 所示。由于在共轭 π 电子系高分子侧链上导入的给电子基团和受电子基团之间的短距离电荷转移,使其部分能隙(ΔE)缩小,形成量子阱结构,通过调节该量子阱的宽度、深度或重复单元数,增大 χ 值。

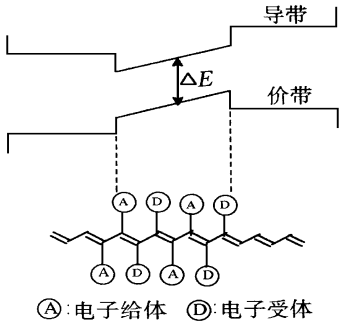


图 1 π 电子共轭聚合物的量子阱结构

2 共轭型聚合物三阶非线性光学材料的研究进展

具有丰富 π 电子共轭的高分子体系,由于其 π 电子的离域化而易于极化,因此建立电荷

移动而形成电偶极极化所需的时间很短,而且由于大 π 电子的畸变,三阶非线性光学系数很大,因此,这一体系已成为非线性光学材料研究的热点之一。目前,共轭型聚合物三阶非线性光学材料的研究主要集中于下列几种聚合物,现分别叙述如下。

2.1 聚二乙炔(PDA)及其衍生物类^[11~38]

由于此种聚合物是一种由单体直接聚合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,是已测得 $\chi^{(3)}$ 值最大的体系之一,其非线性光学响应时间为 10^{-15} s 量级;再加之改变侧链取代基可得到大量不同的晶型以及可用分子设计选择合适的取代基并经过化学修饰(包括晶体生长技术)来合成特定的单体,因此,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。特别是在波导方面的研究进展预示着其将有可能在超快串行光处理器件方面的应用以后,对其响应速度和器件特性的评估的研究工作就更为盛行^[13]。

自从 Sauteret^[14]等首次发现 PDA 具有非线性光学性能以来,人们展开了许多研究,包括 PDA 的制造方法(如溶液结晶、LB 成膜、薄膜化及形状控制)、PDA 非线性光学的机理及测试手段、不同取代基对 PDA 非线性光学性能的影响等。Carfer 等^[15,16]用溶液中生长的厚度为 $1\sim 11\mu\text{m}$ 的优质 PTS 单晶进行了简并四波混频(DFWM)实验,测定了其激发态寿命 T_1 ,结果表明,在入射光为共振条件下的 652nm 时, $T_1 = 1.8 \pm 0.5\text{ps}$,而在非共振的 700nm 时,响应时间要比所用的脉冲宽度还短。Chollet 等报道了 R 为 $(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$ 和 R' 为 $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 结构的 PDA LB 膜研究结果,其 $\chi^{(3)}$ 为 $5 \times 10^{-11}\text{esu}$ 。此外,可溶性 PDA 三阶非线性光学效应的研究也有不少报道。如 Dennis^[17]用 DFWM 法很清楚地观察到光学位相共轭, $\chi^{(3)}$ 为 $7 \times 10^{-12}\text{esu}$,而衰减时间小于 80ps ,故可推测脉冲重复频率超过 5GHz 似乎是可能的。另外, Cong^[18]、Ho^[19] 以及 Blau^[20] 等人也分别对可溶性 PDA 的短脉冲简并四波混频、光学

Kerr 效应以及溶液中的双稳态进行了研究。

同时,在实现形状控制、薄膜化等方面也取得了不少进展。如美国的 GTE 公司制成了 PDA 单晶薄膜^[13]。竹田^[21]采用取代基: $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$ 的 PDA 单体在室温下,填入所期望之空间,然后冷冻聚合,制得了任意形状的 PDA 晶体薄膜。Tomaru^[22]利用 BCMU (3-butoxycarbonylmethylurethane) 衍生物经控制取向真空镀膜得到优异二色性的微晶薄膜,尽管报道的 BCMU 衍生物的 $\chi^{(3)}$ 仅为 $1.4 \times 10^{-11}\text{esu}$,但是最近已提到如果选择合适的化合物和蒸发条件就有可能得到接近 PTS 的 $\chi^{(3)}$ 值。Kobayashi^[23]采用飞秒瞬态吸收光谱,对通过外延生长法生长在 KCl 基片上的 PDA-3BCMU 单晶薄膜的超快非线性响应机理及松弛动力学进行了系统研究,如图 2 所示。发现其超快非线性响应是由 4 部分组成:瞬态非线性响应、自由激子、STE S 和三重态激子。此外,为进一步改善 PDA 的非线性光学活性,主链侧链共轭型 PDA 的合成已经进行。Carito 等合成了二苯乙烯基二乙炔衍生物^[24],但由于晶体中分子平面部分重叠形成平行堆砌而不能聚合,只能在液晶态下聚合,得到的很可能是无定型聚合物。中西八郎等进行了主链-侧链共轭型 PDA 的分子取向设计,制备了多种不对称 PDA,如把卟啉环直接键接到 PDA 的主链上的 PDA 衍生物^[25]和电子给体和受体取代的二苯基 PDA 衍生物^[26]等。

目前,尽管有关 PDA 及其衍生物非线性光学性能的报道较多,但研究方法多限于时间分辨(time-resolved)非线性光谱法,包括简并四波混频法^[27,28]、相关拉曼散射法^[29]、反拉曼光谱法^[30]、光克尔效应法^[19,31]、诱导拉曼光克尔效应法^[32]及饱和吸收法^[33~35]等。上述研究方法仅限于较小的波长范围,对于在整个可见区和近红外区的非线性光学响应则采用飞秒泵浦-探测光谱法和超快非线性光学效应法^[36~38]。

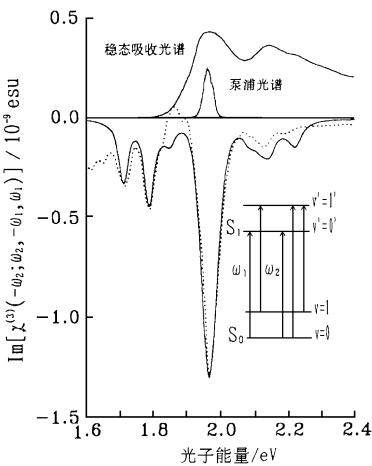


图 2 PDA-3BCMU 单晶的飞秒瞬态吸收光谱
 ω —泵浦光频率; ω —探测光频率; V_0 —振动基态; V_1 —第一激发态; S_0 —基态; S_1 —激发态

2.2 聚乙炔(PA)及其衍生物类^[39~52]

尽管迄今多数工作集中于 PDA 体系上,但近年来有关 PA 非线性光学性能的报道也日趋增多,认为具有一维共轭结构的聚乙炔(PA)也是一种理想的 NLO 候选材料^[39,40]。

Heeger 等^[41]用 1.06 μm 的激光测定了厚度为 100 nm 的无规反式 PA 的三次谐波(THG),发现其主链方向上的 $\chi^{(3)}$ 比 PDA 还大。最近他们^[42]又报道了反式 PA 的 $\chi^{(3)}$ 的各向异性,得出反式异构体的 $\chi^{(3)}$ 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。Kajzar 等^[43]报道了在 $h\nu = 0.65 \sim 1.5 \text{ eV}$ 之间的反式 PA 的 THG 测定结果,并且于 0.91 eV 处观察到了双光子吸收峰,在 0.65 eV 处观察到了整个测定范围内最大的 $\chi^{(3)} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ esu}$ (共振值)。

Heflin^[44]等的研究表明,PA 的 $\chi^{(3)}$ 与 PDA 相当,其二阶分子超级化率(γ)随共轭长度的增加而增加,且 $\gamma \propto n^{5.5}$,并发现重复单元大于 25 后, $\chi^{(3)}$ 不再增加。同时他们认为,减少活化能和增加自旋相互作用有利于提高 γ 值。最近, Schrof^[45]等采用旋涂制膜技术,用下列 3 种不同的方法制备了 3 种全反式 PA 薄膜:

(A) 用 Ziegler-Natta 为催化剂在玻璃基片上进行气相聚合旋涂成膜; (B) 聚乙炔通过 Lut-tinger 型分散(dispersion)进行旋涂成膜; (C) 首先用可溶性聚苯基乙烯基亚砷(PPVS)的预聚物(precursor)进行旋涂成膜,然后再加热使之转变为聚乙炔。最后采用 DFWM 和 THG 两种方法对上述薄膜的非线性光学性能进行测定,结果如图 3 和表 2 所示。

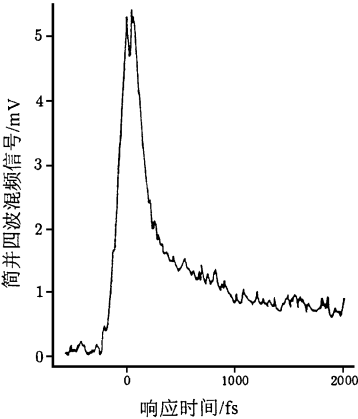


图 3 分散旋涂 PA 薄膜的超快松弛行为

表 2 PA 薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值、松弛时间(炔及吸收常数(炔

聚乙炔薄膜 的制备方法	$\chi^{(3)}$ /esu	$\chi^{(3)} / \alpha$ esu · cm	τ
Ziegler-Natta	4×10^{-8} (DFWM) ($\alpha = 47000 \text{ cm}^{-1}$)	8×10^{-13}	$< 100 \text{ fs}, 1.5 \text{ ps}$
PA-Dispersion	9.9×10^{-8} (DFWM) ($\alpha = 92000 \text{ cm}^{-1}$)	1.1×10^{-12}	$< 100 \text{ fs}, 1.5 \text{ ps}$
	4.8×10^{-9} (DFWM) ($\alpha = 3300 \text{ cm}^{-1}$)	1.4×10^{-12}	$< 100 \text{ fs}, 1.5 \text{ ps}$
PPVS Precursor	1.7×10^{-10} (THG)	—	—

由表 2 的实验结果可见,3 种不同的制膜方法制备的 PA 膜均有较大的三阶非线性光学系数,但由于上述结果均为共振值,吸收损失太大,给实际应用带来困难,使之无法器件化。此外,由图 3 的超快松弛曲线可看到,分散旋涂成膜法制备的 PA 膜的松弛曲线由两部分组成,一部分为瞬态弛豫过程,由激光的脉冲宽度决定;另一部分则为弛豫时间常数的 1.5 fs 量级

的弛豫过程。

近年,有关多烯类 NLO 性能的研究报道逐渐增多,特别是一些天然多烯类,由于其一般具有很大的 γ 值^[46~49],越来越引起人们的关注。Desce^[50~52]等研究了天然产物类胡萝卜素功能化后的三阶非线性光学性能,发现当类胡萝卜素分子中含有两个对称的电子受体或电子给体以及含有不对称推-拉电子基团时,其 γ 值随链长的增加,急剧增大。同时还发现了 γ 值与多烯分子中共轭双键数(n)之间的关系: $\gamma \propto n^\alpha$, 其中 α 取决于取代基的类型。

2.3 聚噻吩(PTh) 及其衍生物类^[53~58]

导电共轭高分子的非线性光学性能的发现,引起人们极大的兴趣,因为同时具有导电和光学特性的多功能材料将会给现代技术带来革命。Sugiyama^[53]采用 Maker 条纹的方法测得在 1.907 μm 基频下 PTh 的 $\chi^{(3)}$ 为 3.5×10^{-10} esu。Hess^[54]等研究结果表明,三位取代的聚噻吩的吸收带和光诱导发光带均随压力的增加而发生红移,并且发光效率随压力的增加而指数下降,这可能与压力引起的有序和链间的耦合有关。Vanlap 等^[55]采用 Kerr 效应法研究了 PTh 齐聚物的三阶非线性光学效应,结果发现 γ 值依赖于聚噻吩的共轭长度。其最大值可达 4.3×10^{-33} esu。

Burbridge^[56]等采用 DFWM 技术研究了 PTh 衍生物聚异硫茛(PITN) 的 NLO 性能。发现 PITN 具有极高的分子二阶超级化率(γ),其值要比聚噻吩高近一个数量级,且 γ 值的大小强烈地依赖于溶液的浓度,见表 3。Burbridge 认为这可能与聚集态效应有关。最近,Drury^[57]等制备了 PTh 的另一种衍生物聚叔丁基异硫茛(PTBITN)。经测定发现,其具有很高的 $\chi^{(3)}$ 值,并用图 4 所示的刚性共面的酞式结构理论对 PTBITN 具有高 $\chi^{(3)}$ 的原因进行了解释。

Callender 等^[58]采用三次谐波技术,研究了具有不同侧链取代基的聚噻吩的三阶非线性光学性能,结果如表 4 所示。实验结果表明,改变侧链取代基虽可使聚噻吩的 $\chi^{(3)}$ 值有不同程度

表 3 聚异硫茛与聚噻吩 γ 值大小的比较

聚噻吩及其衍生物	χ_e/m^5V^{-2}	$ \gamma _m/m^5V^{-2}$	$ \gamma /m^5V^{-2}$
PITN (低聚物)	-9×10^{-45}	6×10^{-45}	1×10^{-44}
PITN (高聚物)	-1×10^{-45}	3×10^{-45}	4×10^{-45}
PTh	-6×10^{-46}	1×10^{-45}	1×10^{-45}

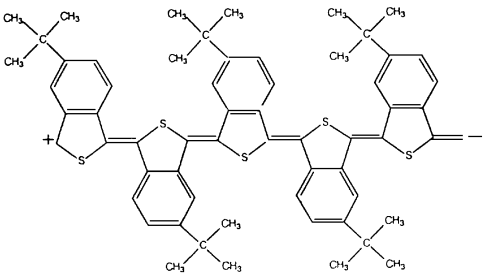


图 4 PTBITN 的酞式结构示意图

的增加,但提高的幅度不大,一般不超过一个数量级。因此,Callender 认为欲要大幅度提高共轭聚合物的三阶非线性光学系数,应设法改善共轭聚合物的主链结构。

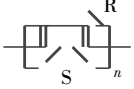
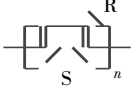
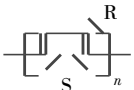
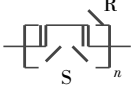
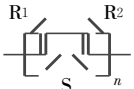
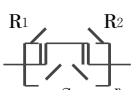
2.4 聚苯乙炔及其衍生物

有关聚苯乙炔及其衍生物的三阶非线性光学性能的研究文献^[56~61]均有报道。如 Vijaya 等^[59]采用四波混频技术对聚苯乙炔及其衍生物的三阶非线性光学性能进行了较系统的研究,详见表 5。

2.5 聚苯胺(PAn) 类

聚苯胺是一类公认的导电高分子,由于其具有可用相互转换的不同的电子结构态,再加之可用在分子水平上制备 PAn 的各种聚集态。因此,有关 PAn 三阶非线性光学性能的研究也开始逐渐增多^[62~67]。最近,Ando^[62]等采用化学氧化聚合法制备了聚苯胺,其浇铸膜的厚度为 0.08~0.14 μm 。考察了入射光波长和膜厚对 PAn 三阶非线性光学系数($\chi^{(3)}$) 的影响。结果发现,在入射光波长为 1.86 μm 时, $\chi^{(3)}$ 出现最大值, $\chi^{(3)} = 9.0 \times 10^{-11}$ esu, 如图 5 所示。同时发现, PAn 浇铸膜越薄,其 $\chi^{(3)}$ 值越大,这与 Bau-

表 4 不同取代基对聚噻吩三阶非线性光学性能的影响

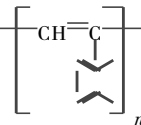
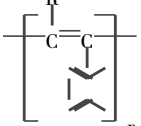
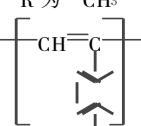
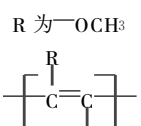
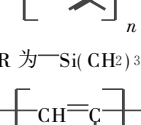
聚合物名称	结构式	$\chi^{(3)}$ / 10^{-12} esu	测量波长 / μm
PPOPT	 R 为 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	0.75	1.053
POOPT	 R 为 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	1.40	1.053
PFNT	 R 为 $-(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	2.30	1.053
PT14	 R 为 $-\text{C}_{11}\text{H}_{29}$	5.60	1.053
POMT	 R ₁ 为 $-\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O}$ R ₂ 为 $-\text{CH}_3$	6.00	1.053
PDBT	 R ₁ = R ₂ 为 $-\text{OC}_4\text{H}_9$	7.50	1.053

ment^[63]结果相一致。Mattes^[64]报道了 PAn 溶液及其在硅胶基质中的 $\chi^{(3)}$, 分别为 1.6×10^{-11} esu 和 4.8×10^{-13} esu。国内万梅香等^[8]用 Maker 条纹方法测得 PAn 中间态的 $\chi^{(3)}$ 值为 2.56×10^{-11} esu, 并用 DFWM 方法系统地研究了 PAn 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中的三阶非线性光学效应与溶液浓度、质子化程度、掺杂剂的性质以及碱处理等条件的关系。

2.6 聚苯腈及其衍生物

目前,国内外有关共轭聚腈高分子三阶非线性光学性能的研究报道极少。作者在这方面

表 5 聚苯乙炔及其衍生物三阶非线性光学系数

聚合物名称	结构式	$\chi^{(3)}$ / 10^{-11} esu	测量波长 / μm
PPA	 R 为 $-\text{CH}_3$	2.2	0.532
PMPA	 R 为 $-\text{OCH}_3$	1.3	0.532
PPMOPA	 R 为 $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	3.9	0.532
PTMSPA	 R 为 $-\text{OCH}_3$	12	0.532
POMOPA	 R 为 $-\text{OCH}_3$	16	0.532

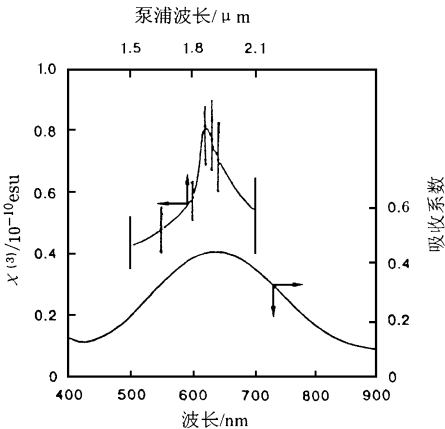


图 5 PAn 浇铸膜的吸收谱图及 $\chi^{(3)}$ 的大小

作了一些工作,并取得了一些结果^[68~72]。作者

分别采用化学和等离子体两种聚合方法,合成了通过腈基聚合的 3 种共轭聚腈:聚苯腈(PBN)、聚氨基苯腈(PABN)和聚硝基苯腈(PNBN)。采用飞秒染料激光器,首次测定了共轭聚腈高分子的 DMF 溶液及其等离子体膜的超快光克尔效应。结果如表 6 所示。

表 6 共轭聚苯腈及其衍生物的非线性光学特性			
共轭聚腈	$\chi^{(3)}/10^{-13}$ esu	$\gamma/10^{-31}$ esu	τ /fs
PBN 等离子体膜	30.0	—	<100
PBN 的 DMF 溶液	3.97	5.27	<100
PABN 等离子体膜	33.0	—	<100
PABN 的 DMF 溶液	5.70	7.20	<100
PABN 等离子体膜	38.0	—	<100
PABN 的 DMF 溶液	11.9	15.0	<100

结果表明,3 种共轭聚腈均具有较大的三阶非线性光学系数和极快的响应速度,其弛豫时间常数均小于 100fs,为理想的超快响应光电材料。此外,由研究结果还发现,在共轭聚苯腈的重复单元中引入推、拉电子基团后,均能使其三阶非线性光学系数提高,而文献上报道的只有供电子基团才能提高材料的三阶非线性光学系数(因为供电子基团能够增加共轭体系的电子云密度)。经分析认为,这是由于 NO₂ 为平面结构,与苯环发生共轭,形成 π^{10} 共轭体系,从而使 π 电子的离域程度加大造成的,即与 NO₂ 的吸电子效应相比, π 电子的共轭效应起了主导作用。

2.7 其它

Nalwa 等首次报道了聚吡嗪(polyazine)^[73]及其衍生物在三阶非线性光学特性,理论和实验结果均表明,随着主链 π 电子共轭程度的增加, $\chi^{(3)}$ 值显著提高,其三阶非线性光学系数和单分子二阶超极化率达 1.53×10^{-12} esu 和 1.75×10^{-34} esu。如表 7 所示。此外,实验中还发现,聚吡嗪类三阶非线性光学材料具有极好的环境稳定性、透光性和加工性。Nalwa 认为聚吡嗪之所以有如此好的综合性能,与 π 电子共

轭骨架中 N 原子的存在是分不开的。

表 7 聚吡嗪的线性和非线性光学性能				
重复单元数/ <i>n</i>	线性和非线性光学参数			
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\chi^{(3)}/10^{-12}$ esu	$\alpha/\text{Å}^3$	$\gamma/10^{-36}$ esu
1	263	0.139	7.9952	3.349
2	265,295	0.389	16.3253	19.537
3	270,300	0.867	25.6076	57.193
4	—	—	35.3083	112.033
5	270,304	1.53	45.1802	175.919

Lee^[74]等用带有柔性侧链的芳香族二元醌与芳香族二元胺反应,制备了全芳香型聚甲亚胺(PAM),经熔融成膜后制得了厚度为 80~125 μm 的自支撑膜,然后采用四波混频技术,用波长为 602nm、脉冲宽度为 400fs 的激光测定了此聚合物的非线性光学性能。发现此共轭聚合物具有较大的非共振三阶非线性光学系数,其 $\chi^{(3)}$ 值最高可达 2.4×10^{-12} esu。另外,有关其它共轭型聚合物三阶非线性光学性能的研究结果请参见表 8。

3 结束语

当前,高科技光电功能材料的研究和应用已成为信息材料发展的关键,也是衡量一个国家科技水平的主要标志之一。因为无论在通讯、计算技术、医学、航天还是国防等诸方面都需要容量大、响应速度快的非线性光学材料,以用于诸如全光学计算机、超高速开关及信息存储器件等的制备。目前已投入使用的无机非线性晶体材料无论是在容量上还是在响应速度上都受到了限制,而有机和高分子材料却能弥补无机材料的这些不足,尤其是高分子材料,因还具有易于加工成膜等优点更为引人注目。特别是近年,一些主链为 π 电子大共轭体系的聚合物的合成和应用的研究已成为非线性光学材料研究的热点。但总体来说,共轭聚合物三阶非线性光学材料的研究多数还属刚刚起步,今后工作的重点将是探索具有超快响应(在未吸收区)、低

表 8 炔电子共轭聚合物的三阶非线性光学性能

聚合物名称	$\chi^{(3)}/10^{-12}$ esu	测定方法	测量波长/ μm	参考文献
PMPAZ	8.0	THG	1.5	[73]
PPV	7.8	THG	1.85	[75]
PFPV	4.76	THG	1.907	[76]
PBO	8.1	THG	2.4	[77]
Polyquinoline	2.2	THG	2.38	[78]
ORy	0.48	THG	1.064	[79,80]
OPV	3.2	THG	1.440	[81]
PBZT	6.0	THG	2.4	[82]
PIMPV	3.7	THG	1.907	[83]
PPT	21.3	THG	1.064	[84]
BrMPPV	900	DFWM	0.602	[85]
BuMPPV	1000	DFWM	0.602	[85]
Polyazomethine	2.4	DFWM	0.602	[74]
Polypyrrole	3.0	DFWM	0.602	[86]
Polybenzothiazole	4.5	DFWM	0.602	[87]

PMPAZ—Poly (propylmethylpolyazine) ; PPV—Poly (*p*-phenylenevinyle) ; PFPV—Poly (2-fluoro-1, 4-phenylenevinylene) ; ORy—Oliorylene ; PBO—Poly (*p*-phenylenebenzobisoxazole) ; OPV—Oligo-*p*-phenylenevinylene ; PBZT—Poly (*p*-phenylenebenzobisthiazole) ; PIMPV—Poly (2-isopropoxy-5-methoxy-1, 4-phenylenevinylene) ; PPT—Poly (phenothiazinobisthiazole) ; BrMPPV—Poly (2-bromo-5-methoxy-*p*-phenylene vinylene) ; BuMPPV—Poly (2-methoxy-5-butoxy-*p*-phenylene-vinylene)

功耗、小尺寸、高对比度及室温下连续工作好的新体系,为材料的器件化做准备。材料器件化的关键是所用材料在光学透明区内应具有大的三阶非线性光学系数和好的加工性能。对聚合物而言,其加工性能较易得到满足;而欲在器件中真正应用,则要求其非共振的三阶非线性光学系数必须由目前的 10^{-9} esu 提高到 10^{-7} esu,同时在光学透明区内具有飞秒级的响应时间,且其光学传输损耗应尽量小。对于如此苛刻的条件,目前共轭型聚合物非线性光学材料尚难满足要求,然而,由于聚合物材料结构灵活,可以通过分子设计优化其非线性和材料性能,进而达到预期目的,如可通过改变共轭聚合物的骨架结构、分子链的构象和取向、侧链取代基的类

型、聚合过程以及聚集态结构等多种途径来增加 π 电子的共轭长度,提高材料的非线性光学性能。因此,尽管对于共轭型聚合物非线性光学材料器件化所必须的各种特性与性能诸多要求还属未知,但可以肯定,一个精心设计的共轭聚合物体系完全可以满足上述要求。材料与器件的研究并举,且日益活跃,人们殷切期望不久的将来在此领域的研究获得突破性进展。

4 参考文献

1 Roberts G·Adv Phys,1985,34(4) :475

2 Mastragostino M·In:Scrosati B,ed·Application of Electroactive Polymers·London:Chapman & Hall Publishers,1993:223

3 Kobayashi T, Ajzar F, et al· eds· Nonlinear Optics· France:Gordon and Breach Publisher,1995,10:439

4 Ulrich D R·Mol Cryst Liq Cryst,1988,160:1

5 Zyss J·ed·Molecular Nonlinear Optics:Materials,Physics and Devices, Boston:Academic Press,1993

6 Lindle J R, Bartoli F J, et al· Appl Phys Lett,1990,56:712

7 Saukret C,et al·Phys Rev Lett,1976,36:956

8 万梅香·物理,1993,21(5) :267

9 Heflin J R,et al·Mol Cryst Liq Cryst,1988,160:37

10 Bubeck C, In: Kobayashi T· eds· Nonlinear Optics, France:Gordon and Breach Publishers,1995,10:16

11 叶成,方世璧·高分子通报,1990,2:95

12 方世璧,王云普,叶成,李福绵等译校·高分子络合物的电子功能,北京:北京大学出版社,1992,293

13 Carter G M,Chem Y J,et al·Opt Engin,1985,24:609

14 Sauteret C,Hermann J P,et al·Phys Rev Lett,1976,36:956

15 Thakur M,Meyler S·Macromolecules,1985,18:2341

16 Carter G M,Hryniewicz J V,et al·Appl Phys Lett,1986,48:998

17 Blau W,Dennis W M·Opt Commun,1986,57:371

18 Cong P,Pang Y,et al·J Chem Phys,1986,85:1077

19 Ho P P,Yang N L,et al·J Opt Soc Am,1987,B4:1025

20 Blau W·Opt·Commun,1987,64(1) :85

21 竹田研雨,石川·日本化学会第 53 秋季年会予稿集,1986:15

22 Tomaru S,Kubodera K·Electron Lett,1987,23:595

23 Kobayashi T,et al·eds·Nonlinear Optics·France:Cordon and Breach Publishers,1995,10:207

- 24 Carito A F, Teng C C, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1984, 106;219
- 25 Chollet P A, Kajzar F, et al. Thin Solid Films, 1985, 1; 132
- 26 Nakanishi H. Macromolecules, 1988, 21;1238
- 27 Carter G M, Hryniewicz J V, et al. Appl Phys Lett, 1986, 49;998
- 28 Hottori T, Kobayashi T. Chem Phys Lett, 1987, 133;230
- 29 Swiatkiewicz J, Mi X, et al. J Chem Phys, 1987, 87;1882
- 30 Blauchard G J, Herifage J P. J Chem Phys, 1990, 93;4377
- 31 Charra F, Nunzi J M. In: Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, Messier J, et al, eds. Dordrecht: Kluwer, 1991, 359
- 32 Kobayashi T, Yoshizawa M. Synth Met, 1991, 41;3129
- 33 Kajzar F, Rothberg I, et al. Opt Commun, 1988, 66;55
- 34 Sinclair M, Mebranch D, et al. Appl Phys Lett, 1988, 53; 2374
- 35 Greene B I, Orenstein J. Science, 1990, 247;679
- 36 Yoshizawa M, Taiji M, et al. J. Quantum Electron, 1989, 25;2532
- 37 Kobayashi T, Yoshizawa M, et al. J Opt Soc Am, 1990, B7;1558
- 38 Yoshizawa M, Yasuda A. Appl Phys, 1991, B53;296
- 39 Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, New York: Wiley, 1991
- 40 Bredas J L, Silbey R, eds. Conjugated Polymers. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991;3
- 41 Heeger A J, Moses D, Sinclair M. Synth Met, 1987, 17; 343
- 42 Sinclair M, Moses D. Phys Rev, 1988, B38;1072
- 43 Kajzar A, Etemal S, Baker G J. Synth Met, 1987, 17;563
- 44 Heflin J R. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 160;37
- 45 Schrof W, Wunsch J R, et al. In: Kobayashi T, et al, eds. Nonlinear Optics. France: Cordon and Breach Publishers, 1995, 10;69
- 46 Van J B, Kajzar F. J Chem Phys, 1991, 95;6400
- 47 Heflin J R, Cai Y M and Garito A F. J Opt Soc Am, 1991, B8;2132
- 48 Amaraki S, Toruellas W, et al. Opt Commun, 1991, 85; 527
- 49 Van J B, Kajzar F, Albrecht A C. Chem Phys, 1992, 161; 229
- 50 Desce M B, Lehn J M, et al. In: Kobayashi T, et al, eds. Nonlinear Optics. France: Cordon and Breach Publishers, 1995, 10;23
- 51 Messier J, Kajzar F, et al. Nonlinear Optics, 1992, 2;53
- 52 Craig G S, Cohen R E, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115; 860
- 53 Sugiyama T, et al. Synth Met, 1989, 28;323
- 54 Hess B C. Bull Am Phys Soc, 1990, 35;712
- 55 Vanlap D, Rentsch S. In: Kobayashi T, et al, eds. Nonlinear Optics. France: Gordon and Breach Publishers, 1995, 10;79
- 56 Burbridge S J, Page H. In: Kobayashi T, et al, eds. Nonlinear Optics. France: Gordon and Breach Publishers, 1995, 10;139
- 57 Drury A, Duvey A P. In: Kobayashi T, et al, eds. Nonlinear Optics. France: Gordon and Breach Publishers, 1995, 10;167
- 58 Callender C L, Robitaille L, et al. Opt Eng, 1993, 32;2246
- 59 Vijaya R, Murti Y V. Opt & Quan Electron, 1993, 25;723
- 60 Neher D, Wolf A, et al. Chem Phys Lett, 1989, 163;116
- 61 Neher D, Kaltbeitzel A, Wolf A. J Phys D, Appl Phys, 1991, 24;1193
- 62 Ando M, Matsuda H. Polym J, 1993, 25(4);417
- 63 Baument J C, Bjorklund G C, et al. Appl Phys Lett, 1988, 53;1147
- 64 Mattes B R, Knobbe E T, et al. Synth Met, 1991, 41;3183
- 65 Wan M X, et al. Thin Solid Films, 1992, 208(1);1
- 66 Ginder J M, Epstein A J. Synth Met, 1989, 29;395
- 67 Santos M C, Bredas J L. Phys Rev Lett, 1989, 62;2499
- 68 Zhao X Y, Xu Q, He Y K, Chen H Y, et al. Fabrication and Characterization of Advanced Materials. Korea, 1995, 471~474
- 69 Zhao X Y, Xu Q, He Y K, Chen H Y, et al. Chin Chem Lett, 1996, 7(1);71~73
- 70 Wang C F, Zhao X Y, Zou Y H, He Y H, Chen H Y, et al. Appl Phys B Lasers and Optics, 1997, B64(1);45~48
- 71 Wang C F, Zou Y H, Zhao X Y, He Y H, Chen H Y, et al. International Conference on Nonlinear Optical Physics and Applications. HARBIN, 1995, 76~77
- 72 赵雄燕, 陈猛, 徐亲, 何元康, 陈慧英等. 材料研究学报(已接受)
- 73 Nalwa H S, Hamada T, et al. Jpn J Appl Phys, 1993, 32; 193
- 74 Lee K S, Samoc M, Polym Commun, 1991, 32(12);361
- 75 Kaino T, Kubodera K, et al. Electron Lett, 1987, 23;1095
- 76 Vanherzeele H, Meth J S, et al. J Opt Soc Am, 1992, B9; 524
- 77 Agrawal A K, Jenekhe S A, et al. Chem Mater, 1991, 3; 765
- 78 Jenekhe S A, Osaheni J A, et al. Chem Mater, 1992, 4;683

- 79 Schrader S, Koch K H, et al. Synth Met, 1991, 41, 3223
- 80 Schrader S, Koch K H, et al. Progr Colloid Polym Sci, 1991, 85, 143
- 81 Grund A, Kaltbeitzed A, et al. J Phys Chem, 1992, 96, 7450
- 82 Vanherzeele H, Meth T S. J Opt Soc Am, 1992, B9, 524
- 83 Boyd G T. SPIE's 32nd Annual Intern. Tech Symp on Optical and Optoelec Appl Sci and Engin, San Diego, USA. 1988, 8
- 84 Kistenmader A, Soezka T H, et al. Acta Polymerica, 1994, 45, 228
- 85 Nunzi J M, Charra F, et al. In: Kobayashi T, et al. eds. Nonlinear Optics, France: Cordon and Breach Publishers, 1995, 10, 279
- 86 Ghosal S K. Chem Phys Lett, 1989, 158, 65
- 87 Lee C Y, Swiatkiewicz J. Polymer, 1991, 32, 1195

Progress in the Conjugated Polymer Materials for Third-order Nonlinear Optics

Zhao Xiongyan, Zhou Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

He Yuankang, Chen Huiying

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University Beijing 100871)

Summary The paper reviewed the recent progress (about 10 years) in the conjugated polymer materials for third-order nonlinear optics including polydiacetylene (PDA), polyacetylene (PA), polythiophene (PTh), polyphenylacetylene (PPA), polybenzonitrile (PBN) and polyanilines (PAn) as well as their corresponding derivatives etc. In addition, the structural characteristics of conjugated polymer materials for third-order nonlinear optics and their molecular designs were also introduced.

Key words Conjugated polymer, Nonlinear optical materials, Third-order nonlinear optical susceptibility, Second-order hyperpolarizability

致谢 中国科学院化学所的叶成研究员曾对本文提出过宝贵意见, 在此深表谢意。

(上接第 87 页)

Associating Interpolymer for Drag Reduction in Oil Fluids

Sun Shoujia, Zheng Tong, Ma Yuxin

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Summary This paper summarizes the invention background and the development of associating interpolymer (AI) as a drag reducer in oil fluids. It gives a brief account of the mechanism of shear stability of AI and discusses the importance of AI's solubility in oil for the efficiency of drag reduction and for the stability in shear flows.

Key words Association, Interpolymer, Oil soluble, Drag reduction