

# 聚合物薄膜中生色团分子间的相互作用对其宏观二阶非线性的影响<sup>\*</sup>

史 伟<sup>1)</sup> 房昌水<sup>1)</sup> 徐志凌<sup>2)</sup> 潘奇伟<sup>1)</sup> 赵 显<sup>1)</sup> 顾庆天<sup>1)</sup> 许 东<sup>1)</sup> 余金中<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

<sup>2)</sup> 复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

<sup>3)</sup> 中国科学院半导体研究所光电子国家重点实验室, 北京 100083)

(1999 年 8 月 16 日收到; 1999 年 10 月 3 日收到修改稿)

制备了 3-(1,4-二氰基噻吩)-1-苯-4,5-二羟基-H-噻唑(DCNP)与聚醚醚酮(PEK-c)组成的主客掺杂聚合物薄膜,用 Maker 条纹法测量了不同掺杂浓度下薄膜的二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$ . 实验结果表明,聚合物中生色团的含量高到一定程度,其宏观二阶非线性随生色团含量的增加反而下降. 本文在考虑聚合物中生色团分子相互作用的情况下,修正了聚合物宏观二阶非线性与生色团的含量之间的关系,此时聚合物宏观二阶非线性与生色团的含量已非简单的正比关系. 讨论了生色团分子间的相互作用对聚合物宏观二阶非线性的影响,从微观上解释了生色团分子在较高含量下其相互作用对聚合物宏观二阶非线性的衰减.

PACC: 4265; 4270; 7866; 6860

## 1 引 言

有机聚合物材料由于具有快的响应、可修饰性、可加工性、可集成性以及介电常数小等特点,使聚合物薄膜对于集成光电子器件的研究制备有极大的吸引力<sup>[1-3]</sup>. 特别是近几年来 WDM 全光通信网的迅速研究和发展,使聚合物材料的特点更为突出,该材料已成为 WDM 全光通信网研究和发展中关键器件的关键材料. 所以聚合物材料从分子设计到材料制备发展很快. 目前,对二阶非线性聚合物材料的研究主要集中在以下三点:一是聚合物宏观二阶非线性的大幅度提高<sup>[4-6]</sup>;二是聚合物材料的时间稳定性和温度稳定性的提高<sup>[3,7-9]</sup>;三是聚合物材料光损耗的降低<sup>[10,11]</sup>. 其中聚合物宏观二阶非线性的大幅度提高,主要是通过设计合成出更大  $\mu\beta$  (或  $\mu\beta/M_w$ ) 值的生色团分子( $\mu$ ,  $\beta$  分别为生色团分子的固有偶极矩和一阶超极化率,  $M_w$  为其分子量),以及以较高含量把生色团分子引入到聚合物体系之中. 新的大  $\mu\beta$  值的生色团化合物的设计组装,主要考虑芳香性的开发,如在受主一端引入巴比土酸和氰

基以及用噻吩和噻唑取代苯环<sup>[3-5]</sup>, Dalton 等人已合成出  $\mu\beta/M_w$  值达 27.7,  $\mu\beta$  值达  $1800 \times 10^{-48}$  esu 生色团分子<sup>[1]</sup>. 生色团分子引入到聚合物体系中的情况分两大类,一类是主客掺杂的形式,此形式生色团分子的引入量决定于主客体的相溶性(或共混性). 另一类是主客一体形式,即生色团分子以主链或侧链的形式引入到聚合物体系之中. 通过以较高含量引入大  $\mu\beta$  值的生色团分子虽然聚合物体系的宏观二阶非线性系数可得到一定程度的提高,但问题是,实验结果表明,在以较高含量引入大  $\mu\beta$  值的生色团分子时,往往得不到所期望的大的宏观二阶非线性系数. 本文认为,一般的聚合物理理论给出的宏观二阶非线性系数  $\chi^{(2)} \propto N\mu\beta E_p$  的线性关系( $E_p$  为极化电场)<sup>[12]</sup>,仅适用于偶极矩较小、聚合物体系中生色团分子含量较少的情况. 当分子极性较大、体系中生色团分子含量较大时,必须考虑生色团分子间的相互作用对生色团分子取向度的影响,因为分子间的相互作用势数量级为  $10^{-20}$  焦(每摩尔为数千焦),作用距离为几埃到十几埃<sup>[13]</sup>. 而当生色团分子在聚合物中的数密度达到  $10^{27} \text{ m}^{-3}$  的量级时,其中心间的间距约为 1 nm,极化温度下  $kT$  ( $k$  为玻尔

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 69990540)资助的课题.

兹曼常数,  $T$  为温度) 值的数量级为  $10^{-20}$  焦, 所以在用玻尔兹曼分布处理生色团分子极化取向时, 生色团分子间的相互作用须加以考虑, 相应的聚合物理论也要考虑分子间的相互作用。

## 2 实验结果

用生色团 DCNP 为客体和以 PEK-c 为聚合物主体, 制备了掺杂浓度分别为 20%、25%、30%、35%、40%、45%、50% (重量百分比) 的聚合物薄膜。首先将 DCNP 和 PEK-c 分别溶入 1,2-二氯乙烷中, 待完全溶解后混合在一起, 溶液经过滤后 (用  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  或  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  针筒过滤器), 用旋涂法在 ITO 玻璃上制成薄膜。各聚合物薄膜在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中干燥 3—5 天 (排除薄膜中残存的溶剂 (温度过高时, 高掺杂的薄膜中的 DCNP 易形成微晶或聚集)。用带有栅网的电晕极化装置 (COPET) 在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对各样品进行极化, 栅网电压为 300—500 V, 电晕针电压为 8—10 kV。然后用 Maker 条纹法测量其宏观二阶非线性系数<sup>[14]</sup>。测量装置如图 1 所示, 调 QNd:YAG 激光器所产生的激光波长为  $1.064\text{ }\mu\text{m}$ , 脉宽为 10 ns, 重复率为 10 Hz。激光经格兰棱镜和  $\lambda/2$  波片成为  $P$  偏振光, 再由  $L_1$  和  $L_2$  聚焦准直入射到极化聚合物薄膜上。所产生的波长为  $0.532\text{ }\mu\text{m}$  的倍频光 (SHG) 经干涉光片由光电倍增管探测, 然后经 Box-car 处理送入微机记录。

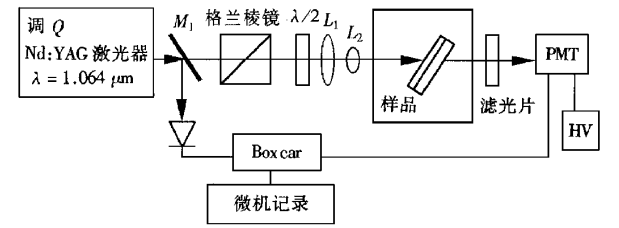


图1 Make 条纹法测量聚合物薄膜宏观二阶非线性系数的实验装置

所测二次谐波的功率  $P_{2\omega}$  可表示为<sup>[14,15]</sup>

$$P_{2\omega} = \frac{512\pi^3}{A} (\chi^{(2)})^2 P_{\omega}^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega} P^2(\theta) \cdot \left[ \frac{1}{n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2} \right]^2 \sin^2 \psi, \quad (1)$$

其中  $\omega$ 、 $2\omega$ 、 $n_{\omega}$ 、 $n_{2\omega}$  分别为基频和倍频光的频率和折射率,  $P_{\omega}$  为基频光的光强,  $\chi^{(2)}$  为相应的二阶非线性系数,  $t_{\omega}$  和  $T_{2\omega}$  为传输因子,  $P(\theta)$  为二阶非线性

极化率张量在基频光电矢量坐标的投影因子,  $\psi$  可表示为

$$\psi = \frac{\pi L}{2} \frac{4}{\lambda} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}), \quad (2)$$

其中  $L$  为聚合物薄膜的厚度。对于所产生的二次谐波为  $P$  偏振光时, 若令  $\chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)}$ , 有

$$t_{\omega} = \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}}, \quad (3)$$

$$T_{2\omega} = 2n_{2\omega} \times \frac{(n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega})(n_{2\omega} \cos \theta_{\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^2}, \quad (4)$$

$$P(\theta) = \left( \frac{\cos^2 \theta_{\omega}}{3} + \sin^2 \theta \right) \sin \theta_{2\omega} + \frac{2}{3} \cos \theta_{\omega} \sin \theta_{\omega} \cos \theta_{2\omega}. \quad (5)$$

实验中以标准的石英样品为参考, 即可测得各样品的二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$ 。其中聚合物薄膜折射率和厚度的测量采用的是准波导法和椭圆偏振法<sup>[16]</sup>。所测各种掺杂浓度下聚合物薄膜的二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  如图 2 所示, 其中  $N$  为生色团 DCNP 在聚合

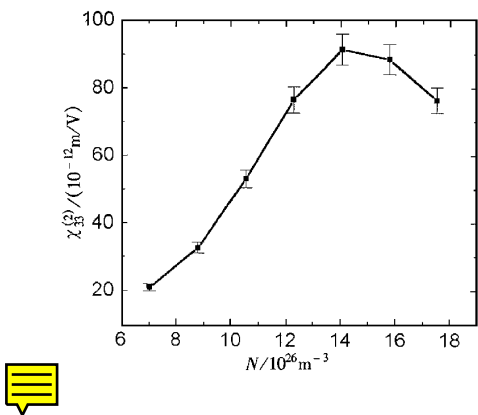


图2 极化聚合物体系 DCNP/PEK-c 的宏观二阶非线性系数与体系中所含生色团分子数密度的关系

物薄膜中的分子数密度, 与生色团在聚合物中的重量百分比  $\phi$  的关系为<sup>[17]</sup>

$$N = \frac{\Phi A \rho_c \rho_p}{M_w [\rho_c - \Phi(\rho_c - \rho_p)]}, \quad (6)$$

其中  $A$  是阿伏伽德罗常数,  $M_w$  是 DCNP 的分子量,  $\rho_c$  和  $\rho_p$  分别为 DCNP 和 PEK-c 的密度。由图 2 可见, 当  $N < 14.1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$  时, 该聚合物体系的  $\chi_{33}^{(2)}$  基本上随  $N$  的增加而线性增加, 但当  $N > 14.1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$  时,  $\chi_{33}^{(2)}$  却随  $N$  的增加而下降。  $\chi_{33}^{(2)}$  在  $N = 14.1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$  时有最大值  $91.4 \times$

$10^{-12} \text{m/V}$ .

聚合物的实际应用要求有大的宏观二阶非线性系数或线性电光系数,近年来这方面的研究进行的非常多.但由于受线性极化聚合物理论  $\chi^{(2)} \propto N\mu\beta E_p$  的指导,多数研究只是围绕着设计合成大  $\mu\beta$  值的生色团分子及提高聚合物中生色团含量来进行的,而很多研究者的实验结果也已体现出了宏观二阶非线性系数与生色团含量的非线性关系.如 Sohn 等人用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和生色团 DCV 所做的主客掺杂和主客一体体系<sup>[18]</sup>,以及 Watanable 等人所做的对硝基苯胺(PNA)和聚氧乙烯(POE)主客体系<sup>[19]</sup>,也都出现了体系中生色团含量增加到一定地步,其宏观二阶非线性随生色团含量的增加反而下降.

### 3 理论计算和讨论

为了解释聚合物中生色团的含量高到一定程度,其宏观二阶非线性随生色团含量的增加反而下降这一实验事实,为了从深层次探讨大幅度提高聚合物的宏观二阶非线性和电光系数的途径,本文在考虑聚合物中生色团分子相互作用的情况下,计算了聚合物宏观二阶非线性与生色团的含量之间的关系.为计算方便,这里仅考虑主客掺杂体系,且认为生色团分子均匀分布在聚合物主体之中,暂不考虑生色团分子聚集的情况.本文所研究的 DCNP/PEK-c 各掺杂浓度下的样品,在  $50^\circ\text{C}$  的热处理温度和极化温度下,显微观察表明没有出现明显的聚集或微晶.宏观实验室坐标系和微观分子坐标系分别表示为  $(1, 2, 3)$  和  $(x, y, z)$ .另外对生色团的一阶超极化率  $\beta_{ijk}$ ,认为只有  $\beta_{zzz}$  是主要的(或不为零),令  $\beta_{zzz} = \beta$ ,且其固有偶极矩沿  $z$  轴方向.在此假设下,聚合物宏观二阶非线性系数可表示为<sup>[12]</sup>

$$\begin{aligned} \chi_{33}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) &= N f(2\omega) f^2(\omega) \beta \\ &\cdot \int \cos^3 \theta G(\Omega) d\Omega \\ &= N f(2\omega) f^2(\omega) \beta \langle \cos^3 \theta \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\theta$  为  $\beta_{zzz}$  与极化电场方向( $z$  方向)的夹角,  $\Omega$  为立体角,  $G(\Omega)$  为 Gibbs 分布函数

$$G(\Omega) = \exp(-U/kT) / \int d\Omega \exp(-U/kT), \quad (8)$$

$U$  为在极化电场作用下聚合物薄膜中的生色团分子的总势能.

(7)式中的  $f$  为局域场因子,对光频有洛伦兹表达式

$$f(\omega) = (1/3)(n_o^2 + 2), \quad (9)$$

对低频(电光及极化电场)有翁沙格(Onsager)表达式

$$f(0) = \epsilon(n_o^2 + 2)(n_o^2 + 2\epsilon), \quad (10)$$

其中  $n_o$  和  $n_\infty$  为光频折射率,  $\epsilon$  为静介电常数.

(8)式中的  $U$  应包括三部分,即  $U = U_1 + U_2 + U_3$ .  $U_1$  是局域场与生色团分子固有偶极矩的作用势

$$U_1 = -\mu f(0) E_p \cos \theta, \quad (11)$$

$U_2$  是局域场与生色团分子感应偶极矩的作用势,令生色团分子长轴和短轴方向的极化率分别为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ,其极化率各向异性参数记为  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ ,  $U_2$  可表示为<sup>[20]</sup>

$$U_2 = -(1/2)(\alpha_2 + \Delta\alpha \cos^2 \theta) f^2(0) E_p^2, \quad (12)$$

$U_3$  是生色团分子间的作用势<sup>[16]</sup>

$$U_3 = -(2/R^6)[(\mu^4/kT) + \alpha\mu^2 + (3/8)\alpha^2 I], \quad (13)$$

其中  $R$  为聚合物体系中生色团分子间的平均间距,  $I$  为生色团分子的电离能,  $\alpha$  为分子的一阶极化率(这里认为生色团分子的一阶极化率是各向同性的).(13)式  $U_3$  中的三项分子作用能(即范德化能)分别体现分子的取向力(或静电力)、诱导力及色散力,但这里  $U_3$  只是两生色团分子间的作用势,严格讲如果考虑所有生色团分子的相互作用,一个生色团分子所受作用势应为  $U_3$  再乘一个大于 1 的反映分子分布的结构因子<sup>[21]</sup>.

如果忽略了局域场与生色团分子感应偶极矩的作用势和生色团分子间的相互作用势,即  $U = U_1$ ,令  $u = \mu f(0) E_p / kT$ ,把  $u$  代入  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  中,得如下 Langvin 函数形式

$$\begin{aligned} \langle \cos^3 \theta \rangle &= L_3(u) = \left[ \int \cos^3 \theta \exp(u \cos \theta) d\theta \right] / \\ &\quad \left[ \int \exp(u \cos \theta) d\theta \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

$L_3(u)$  函数可展为幂级数形式,

$$\begin{aligned} L_3(u) &= \langle \cos^3 \theta \rangle = L_1(u) [1 - (6/u^2)] \\ &= (u/5) - (u^3/105) \dots \end{aligned} \quad (15)$$

当  $u \leq 1$  时,  $L_3(u) \approx (u/5)$ . 把  $L_3(u)$  近似值代入(7)式,可得如下线性关系[  $L_3(u)$  的近似本身并不

影响如下线性关系],

$$\chi_{33}^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)=[Nf(2\omega)f^2(\omega)f(0)\cdot\mu\beta E_p/(5kT)],\quad(16)$$

或

$$\chi_{33}^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)=[\Phi_0A_f(2\omega)f^2(\omega)f(0)\cdot E_p(\mu\beta/M_w)/(5kT)],\quad(17)$$

其中  $\rho$  为聚合物体系的密度.

若只忽略  $U$  中的  $U_3$ ,即  $U=U_1+U_2$ ,同样道理可得

$$\langle\cos^3\theta\rangle=(u/5)-(1/105)(u/5)^3+(8/5)\cdot[\Delta\alpha f^2(0)E_p^2/(kT)]\dots,\quad(18)$$

可见由于生色团分子的极化率各向异性参数  $\Delta\alpha$  所引起的修正项  $(8/5)[\Delta\alpha f^2(0)E_p^2/(kT)]$  是个小量,说明  $U_2$  的作用可以忽略.所以在后面的计算中为简单起见忽略  $U_2$ .

生色团分子间的取向关系,以及生色团的取向与极化电场(宏观实验室坐标系)间的关系,应表示为 Euler 旋转矩阵,但我们采用 London 近似下的取向关系(如图 3 所示),此时相应的 Euler 旋转矩阵分别简记为  $\theta$  和  $\phi$ .考虑到取向关系以及在忽略  $U_2$

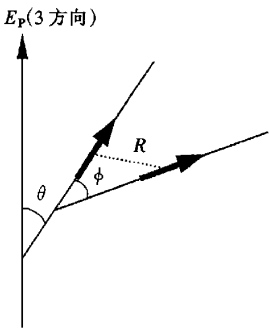


图 3 London 近似下生色团分子间以及与极化电场间的取向关系

的情况下,生色团分子在极化场中的势能为<sup>[22]</sup>

$$U=-\mu f(0)E_p\cos\theta-U_3\cos\phi.\quad(19)$$

考虑到以上两种取向的平均,由 Gibbs 分布函数和 Langevin 函数,在  $u\leq 1$  时可得到  $\langle\cos^3\theta\rangle$  为<sup>[23-24]</sup>

$$\langle\cos^3\theta\rangle=[\mu f(0)E_p/(5kT)][1-L^2(U_3/kT)],\quad(20)$$

其中  $L(U_3/kT)=\coth(U_3/kT)-(kT/U_3)$ , $\coth(U_3/kT)$  为双曲余切函数.衰减因子  $[1-L^2(U_3/kT)]$  在 (20) 式中体现了生色团分子间的相互作用对其取向的影响.(20) 式代入 (7) 式得

$$\chi_{33}^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)=[Nf(2\omega)f^2(\omega)f(0)\mu\beta E_p/(5kT)][1-L^2(U_3/kT)].\quad(21)$$

(21) 式即为考虑了生色团分子间的相互作用后聚合物的宏观二阶非线性系数.

为了给出生色团分子 DCNP 间的相互作用对生色团分子的取向度以及对聚合物宏观二阶非线性的影响的情况,利用 (13) 式和 Langevin 函数  $L(U_3/kT)$  可作衰减因子  $[1-L^2(U_3/kT)]$  与生色团分子间距  $R$  间的关系曲线.首先我们用 AM1 量化计算的方法对 DCNP 计算得到: $\alpha=5.1\times 10^{-23}\text{ cm}^3$ , $I=7.9\times 10^{-19}\text{ J}$ .而 DCNP 分子的固有偶极矩为  $\mu=7.0\text{ Debye}$  ( $1\text{ Debye}=10^{-18}\text{ cgs}=3.338\times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$ )<sup>[25]</sup>.所作的  $[1-L^2(U_3/kT)]$  与生色团分子间距  $R$  的关系曲线如图 4 所示.可见衰减因子

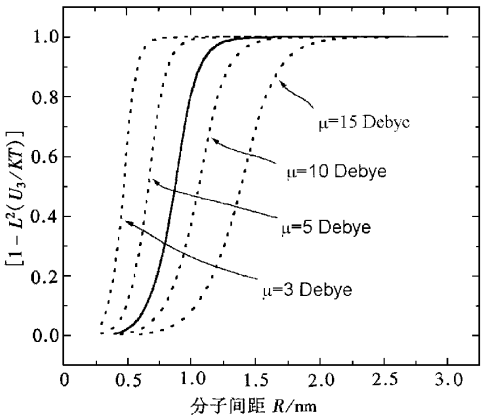


图 4 衰减因子  $[1-L^2(U_3/kT)]$  与聚合物体系中生色团分子间的平均间距  $R$  的关系曲线,实线为 DCNP/PEK-c 体系的情况,虚线表示假设生色团的  $\mu$  分别为 3, 5, 10, 15 Debye 时相应的关系曲线(其中  $\alpha=5.1\times 10^{-23}\text{ cm}^3$ ,  $I=7.9\times 10^{-19}\text{ J}$ )

$[1-L^2(U_3/kT)]$  随  $R$  的减小是减小的,且在某一很小范围内减小为零.这说明随着聚合物中生色团分子的平均间距的减小,即随着体系中生色团含量的增加,生色团分子间的相互作用将对其极化取向度产生强烈的削弱作用.另外图 4 中还作出了假设生色团的一阶极化率和电离能仍分别为  $\alpha=5.1\times 10^{-23}\text{ cm}^3$ ,  $I=7.9\times 10^{-19}\text{ J}$ ,而  $\mu$  分别为 3, 5, 10, 15 Debye 情况下衰减因子  $[1-L^2(U_3/kT)]$  与生色团分子间距  $R$  间的关系曲线(如图 4 中的几条虚线所示),可见衰减因子迅速减小的  $R$  取值范围随  $\mu$  值的增大(或分子间作用势的增大)而移向  $R$  增大

的方向.

生色团分子在聚合物中的分子数密度  $N$  与生色团分子间的距离  $R$  的关系可简单表示为  $N = \Gamma / R^3$  ( $\Gamma$  为与生色团分子在聚合物中的分布有关的常数) 再利用 (13) 和 (21) 式可得到极化聚合物归一化的宏观二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  与  $N$  的关系曲线 (如图 5 所示) 其中  $\alpha$ ,  $I$  和  $\mu$  的取值情况与图 4 相同.

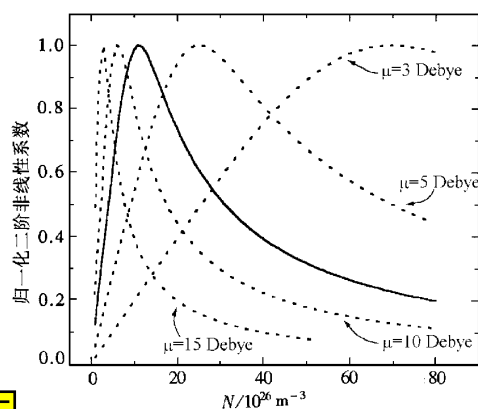


图 5 极化聚合物归一化宏观二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  与  $N$  的关系曲线 实线为 DCNP/PEK-c 体系的情况 虚线为假设生色团的  $\mu$  分别为 3, 5, 10, 15 Debye 时相应的关系曲线 (其中  $\alpha = 5.1 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ ,  $I = 7.9 \times 10^{-19} \text{ J}$ )

可见  $N$  的取值较小时, 极化聚合物宏观二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  随  $N$  是线性增大的;  $\chi_{33}^{(2)}$  在某一  $N$  之下取最大值, 然后随  $N$  的增大反而减小;  $\chi_{33}^{(2)}$  取最大值所对应的  $N$  值随  $\mu$  值增大 (或随分子作用势增大) 而减小. 由图 5 可知, 对 DCNP/PEK-c 体系  $\chi_{33}^{(2)}$  取最大值所对应的  $N = 11.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , 这与实验测试结果比较接近 (见图 2). 总之聚合物中生色团分子浓度大到一定地步, 由于生色团间的相互作用, 影响到生色团分子的极化取向度, 使聚合物宏观二阶非线性随  $N$  值的增加有一最大值, 而且生色团分子的相互作用越强, 最大值时对应的生色团浓度越低.

如果聚合物中生色团分子有聚集, 生色团分子间的相互作用势会更大, 所带来的聚合物宏观二阶非线性的衰减也会更大. 对主客一体的情况, 虽然生色团分子是以主链或侧链的形式与聚合物主体连在一起, 但生色团分子间的相互作用同样存在, 且情况相似, 则生色团分子间的相互作用对聚合物宏观二阶非线性的衰减作用应与主客掺杂的情况相同. 所

以真正大幅度提高聚合物宏观二阶非线性, 不能只考虑生色团有大  $\mu$  (或  $\mu\beta/M_w$ ) 值和提高  $N$  值, 还要从聚合物整体考虑引入生色团后的效果, 如通过基团修饰等手段来降低生色团分子间的相互作用势和减小对称中心的出现, 使生色团分子的大的非线性在聚合物中从宏观上体现出来.

## 4 结 论

(1) 通过测量所制备的从低浓度到高浓度掺杂的 DCNP/PEK-c 薄膜的  $\chi_{33}^{(2)}$ , 发现  $N$  的取值较小时, 极化聚合物宏观二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  随  $N$  基本上是线性增大的,  $\chi_{33}^{(2)}$  在某一  $N$  值下取最大值, 然后其宏观二阶非线性系数  $\chi_{33}^{(2)}$  随  $N$  的增大反而减小.

(2) 得到了生色团分子间的相互作用对聚合物宏观二阶非线性的衰减因子  $[1 - L^2(U_3/kT)]$ , 及生色团较高含量下聚合物宏观二阶非线性系数的微观表达式.

(3) 聚合物中生色团含量较高时, 由于生色团间的相互作用, 影响到生色团分子的极化取向度, 使聚合物宏观二阶非线性随生色团含量的增加有一最大值, 生色团分子的相互作用越强, 最大值时对应的生色团浓度越低.

(4) 聚合物中生色团分子的设计组装, 不仅要考虑大  $\mu$  (或  $\mu\beta/M_w$ ) 值, 还要考虑通过基团修饰等手段来降低生色团分子间的相互作用势和避免相互作用后 (聚集) 对称中心的出现, 从而真正大幅度提高聚合物宏观二阶非线性.

- [1] L. R. Dalton, *Chemistry & Industry*, **7** (1997) 510.
- [2] H. Krgal, R. Hohmann, C. Marheine *et al.*, *Electronics Letters*, **34** (1998) 1396.
- [3] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen *et al.*, *Nature*, **388** (1997) 845.
- [4] M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth *et al.*, *Science*, **271** (1996) 335.
- [5] S. R. Marder, J. W. Perry, *Science*, **263** (1994) 1706.
- [6] A. K. Y. Jen, Yong-ming Cai, Peter V. Bedworth *et al.*, *Advanced Materials*, **9** (1997) 132.
- [7] J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 225.
- [8] Y. M. Cai, A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995), 299.

[ 9 ]   H. Jiang , A. K. Kakkar , *Advanced Materials* , **10**( 1998 ) , 1093.

[ 10 ]   J. Kobagashi , T. Matsuura , S. Sasaki *et al.* , *Applied Optics* , **37**( 1998 ) ,1032.

[ 11 ]   J. P. D. Cook , G. O. Este , F. R. Shepherd *et al.* , *Applied Optics* , **37**( 1998 ) ,1220.

[ 12 ]   K. D. Singer , M. G. Knzyk , J. E. Sohn , *J. Opt. Soc. Am.* , **B4**( 1987 ) 968.

[ 13 ]   P. W. Atkins , *Physics Chemistry* ( New York , W. H. Freeman and Company , 1982 ) ,766.

[ 14 ]   P. D. Maker , R. W. Terhune , M. Nissenoff *et al.* , *Phys. Rew. Lett.* , **8**( 1962 ) 21.

[ 15 ]   J. Jerphanon , S. K. Kurtz , *J. Appl. Phys.* , **41**( 1970 ) ,1667.

[ 16 ]   B. P. Singh , P. N. Prasad , *J. Opt. Soc. Am.* , **B5**( 1998 ) , 453.

[ 17 ]   P. Pretre , L. M. Wu , A. Knoesen *et al.* , *J. Opt. Soc. Am.* , **B15**( 1998 ) 359.

[ 18 ]   J. E. Sohn , K. D. Singer , M. G. Kuzyk *et al.* , Orientationally ordered nonlinear optical polymer films. Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers. J. Messier *et al.* Eds. Kluwer Academic Publishers ( 1989 ) 291.

[ 19 ]   T. Watanable , S. Miyata , Effect of crystallization process on the second harmonic generation of poly( oxyethene ) /p-nitroaniline systems. Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II , H. R. Schlossbery eds. ( 1989 ) ,Proc. SPIE 1147 :101-107

[ 20 ]   R. Coelho , *Physics of Dielectric for Engineer* ( Paris , Elsevier Scientific Publishing Company , 1979 ) ,20.

[ 21 ]   C. Kittol , *Introduction to Solid State Physics.* ( New York , John Wiley & Sons Inc. ,1976 ) ,100.

[ 22 ]   J. W. Wu , *J. Opt. Soc. Am.* , **B8**( 1991 ) ,142.

[ 23 ]   A. W. Harper , S. Sun , L. R. Dalton *et al.* , *J. Opt. Soc. Am.* , **B15**( 1998 ) 329.

[ 24 ]   J. P. Hansen , I. R. Mcdonald. *Theory of Simple Liquids* ( London , Academic , 1976 ) 395.

[ 25 ]   S. Allen , T. D. Mclean , P. F. Gordon *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **64**( 1988 ) 2583.

# EFFECT OF THE ELECTROSTATIC INTERACTIONS OF CHROMOPHORES ON THE MACROSCOPIC SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF THE POLYMER FILMS<sup>\*</sup>

SHI WEI<sup>1)</sup> FANG CHANG-SHUI<sup>1)</sup> XU ZHI-LING<sup>2)</sup> PAN QI-WEI<sup>1)</sup>

ZHAO XIAN<sup>1)</sup> GU QIN-TIAN<sup>1)</sup> XU DONG<sup>1)</sup> YU JIN-ZHONG<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*

<sup>2)</sup> *State Key Lab. For Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*

<sup>3)</sup> *State Key Laboratory of Optical Electronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China*

(Received 16 August 1999; revised manuscript received 3 October 1999)

## ABSTRACT

The polyetherketone (PEK-c) guest-host system thin films doped with 3-(1,1-dicyanophenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (DCNP) were prepared. Their second-order nonlinear optical (NLO) coefficients  $\chi_{33}^{(2)}$  were measured by using Maker fringe method for the polymer films doped with different weight percents of DCNP. Experimental results indicate that the second-order NLO properties of the poled polymer films could decrease with the chromophore loading increasing when the chromophore loading reaches a fairly high level. In this paper, the relationship between the macroscopic second-order NLO coefficient and the chromophore number density was modified under considering the role of the electrostatic interactions of chromophores in the polymer film. According to the modified relationship, the macroscopic second-order NLO coefficient is no longer in direct proportion with the chromophore number density in the polymer film. The effect of the electrostatic interactions of chromophores on second-order NLO properties was discussed. The attenuation of the macroscopic second-order NLO activity can be demonstrated by the role of the chromophore electrostatic interactions at high loading of chromophore in the polymer systems.

**PACC** : 4265 ; 4270 ; 7866 ; 6860

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69990540).