

Генерация второй гармоники лазерного излучения в нецентросимметричных полимерных системах

А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Р.В.Рихвальский, А.Т.Пономаренко

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

117071, Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–2428

Чалмерский технологический университет

S-41296 Гётеборг, Швеция, факс (31)772–3872

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, факс (095)420–2229

Обсуждены нелинейные оптические свойства второго порядка полимерных сред и механизмы генерации и релаксации второй гармоники поляризованного лазерного излучения. Рассмотрена связь химической структуры полимерных систем с характеристиками транспорта носителей заряда и проанализировано влияние захваченных зарядов на параметры релаксации второй гармоники. Показано, что для полимерных систем типа «гость – хозяин» кинетика релаксации второй гармоники полностью определяется кинетикой спада поверхностного потенциала. Библиография — 98 ссылок.

Оглавление

I. Введение	507
II. Связь между микро- и макроскопической поляризацией	508
III. Поляризуемость полимерных донорно-акцепторных систем	509
IV. Типичная схема эксперимента	511
V. Связь второй гармоники с характеристиками релаксации полимерной матрицы	511
VI. Влияние захваченных зарядов на характеристики генерации и релаксации второй гармоники	515
VII. Электрооптический коэффициент и нелинейный коэффициент второй гармоники	518
VIII. Заключение	521

I. Введение

Оптическая генерация второй гармоники (ГВГ) заключается в преобразовании среды двух фотонов с частотой ω в один фотон с частотой 2ω . Появление второй гармоники (ВГ) обусловлено рассеянием света в среде и происходит при действии поляризованного лазерного излучения, как пра-

вило, в спектральной области прозрачности полимера, в которой отсутствует одно- и многофотонное поглощение света средой. Эта область соответствует излучению лазеров ближнего ИК-диапазона. Подробное изложение физико-химических основ явления ГВГ приводится в ряде монографий^{1–4}, обзоров^{5–8}, а также в многочисленных статьях. Для формирования полимерных систем с нелинейными оптическими свойствами, используемых для ГВГ, в первую очередь, необходимо образование ориентированной молекулярной структуры. Такие структуры образуются под действием внешнего электрического поля. Заряды, остающиеся в образце после выключения поля, в некоторых случаях определяют кинетические характеристики ГВГ.

Обзор посвящен исследованию влияния захваченных зарядов в полимерах на характеристики релаксации ВГ. В начале статьи приведены некоторые общие сведения о механизмах генерации и релаксации ВГ в полимерных средах.

Явление ГВГ обусловлено нелинейной поляризуемостью сопряженных молекул, содержащих в пара-положении донорные и акцепторные заместители, при приложении электрического поля. Известно, что при помещении молекулы в электрическое поле E индуцируется дипольный момент

$$\vec{p} = e x = \alpha E \cos \theta, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, x — смещение связанного электрона в электрическом поле, α — поляризуемость, θ — угол между направлениями электрического поля и индуцированного

А.В.Ванников. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимии полимерных систем и радиационной электрохимии ИЭЛ РАН. Телефон: (095)952–2428, e-mail: vanlab@glas.apc.org

Область научных интересов: химия высоких энергий.

А.Д.Гришина. Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электрохимии полимерных систем того же института. Область научных интересов: оптические свойства полимерных донорно-акцепторных систем.

Р.В.Рихвальский. Профессор кафедры полимерных материалов Чалмерского технологического университета.

Область научных интересов: физическое старение, механические и оптические свойства полимеров.

А.Т.Пономаренко. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрофизических свойств полимерных материалов ИСПМ РАН.

Область научных интересов: электрические свойства полимерных композитов.

Дата поступления 25 сентября 1997 г.

дипольного момента. В прямоугольной системе координат проекции вектора $\vec{p}$ равны

$$p_i = \alpha_{ix}E_x + \alpha_{iy}E_y + \alpha_{iz}E_z, \quad i = x, y, z, \quad (1a)$$

где α_{ij} — коэффициент линейной поляризации вдоль оси i при действии электрического поля E вдоль оси j является тензором второго ранга, или тензором линейной поляризуемости.

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Макроскопическая поляризация (P) единицы объема вещества, содержащего N молекул, вдоль направления приложенного поля складывается из суммы проекций дипольных моментов каждой индивидуальной молекулы на это направление в условиях диполь-дипольного взаимодействия. При действии лазерного излучения на донорно-акцепторные среды наряду с линейной зависимостью $P = \chi^{(1)}E$ проявляются нелинейные эффекты

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (2)$$

Здесь $\chi^{(1)}E$, $\chi^{(2)}EE$ и $\chi^{(3)}EEE$ — поляризации и $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ — восприимчивости первого, второго и третьего порядка соответственно. Нелинейные члены $\chi^{(2)}EE$ и $\chi^{(3)}EEE$ называют также гиперполяризуемостями первого и второго порядка.

Под воздействием монохроматической электромагнитной волны $E(\omega) = E_1 \cos(\omega t) = 0.5E_1(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ возникают диполи, осциллирующие с частотой ω в малых полях, когда $P(\omega) \approx \omega^{(1)}E_1 \cos(\omega t)$. Обсуждаемые ниже донорно-акцепторные среды дают нелинейный отклик на действие лазерного излучения, обусловленный нелинейной электронной поляризацией

$$P(\omega) = \chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(2)}E(\omega)E(\omega) + \chi^{(3)}E(\omega)E(\omega)E(\omega) + \dots \quad (3)$$

или

$$P(\omega) = \chi^{(1)}E_1 \cos(\omega t) + 0.5\chi^{(2)}E_1^2 \cos(2\omega t) + \quad (3a)$$

$$+ 0.5\chi^{(2)}E_1^2 + \frac{\chi^{(3)}}{4}E_1^3 [\cos(3\omega t) + 3\cos(\omega t)] + \dots$$

Выражения для нелинейной поляризации в средах с симметричной поляризуемостью относительно центра инверсии, в которых $P(+E) = -P(-E)$, не могут содержать члены с четными показателями степени, т.е. в уравнениях (3) и (3a) $\chi^{(2)} = 0$. В таких средах нелинейные эффекты обусловлены поляризацией третьего порядка. Поляризация второго порядка индуцируется в нецентросимметричных средах, для которых $P(+E) \neq -P(-E)$. В соответствии с формулой (3) нелинейный отклик центросимметричной среды обуславливает генерацию третьей гармоники (3ω) основной частоты лазерного излучения, а в нецентросимметричной среде спектр излучения ансамбля осциллирующих диполей содержит вторую гармонику, обусловленную нелинейной поляризацией второго порядка

$$P(2\omega) = 0.5\chi^{(2)}E_1^2 \cos(2\omega t). \quad (3b)$$

Рисунок 1 иллюстрирует ангармонический характер поляризации, индуцированной поляризованным светом $E(\omega)$.^{1,8} Поляризация вдоль донорно-акцепторной молекулы Д—М—А (Д — донорный фрагмент, М — мостиковая пространственная группа с системой сопряженных π -связей, А — акцепторный фрагмент) обусловлена тем, что смещение заряда от А к Д значительно слабее, чем в противоположном направлении. В этом случае выражение для поляризации можно представить в виде ряда Фурье. Члены ряда имеют частоты $\omega, 2\omega \dots 0$ (см. рис. 1)

$$P = P(\omega) + aP(2\omega) + \dots + \omega P(0).$$

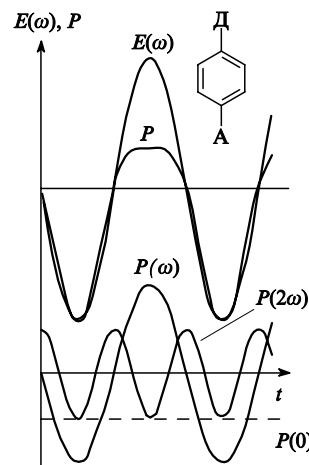


Рис. 1. Поляризация (P) в молекуле Д—М—А, индуцированная вдоль направления от А к Д электрическим полем $E(\omega)$ световой волны (верхняя ось абсцисс) и разложение $P(\omega)$ в ряд Фурье с частотами 2ω , ω и 0 (нижняя ось).

Колебания диполей с частотой 2ω (второй член ряда) вызывают излучение второй гармоники 2ω под воздействием основной частоты ω .

II. Связь между микро- и макроскопической поляризацией

Дипольную поляризацию изолированной хромофорной молекулы в линейной области можно записать (см. формулу (1a)) в следующем виде:

$$p_i(\omega) = \alpha_{ij}(\omega)E_j(\omega).$$

Здесь i и j — молекулярные координаты, фиксирующие ориентацию индуцированного дипольного момента $p_i(\omega)$ и направление электрического поля $E_j(\omega)$ соответственно. В области проявления нелинейных эффектов выражение для дипольной поляризации имеет вид

$$p_i(\omega) = \alpha_{ij}(\omega)E_j(\omega) + \beta_{ijj}(-2\omega, \omega, \omega)E_j(\omega)E_j(\omega) + \quad (4)$$

$$+ \gamma_{ijjj}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)E_j(\omega)E_j(\omega)E_j(\omega) + \dots$$

Здесь $\beta_{ijj}(-2\omega, \omega, \omega)$ и $\gamma_{ijjj}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ — поляризуемости второго и третьего порядка или гиперполяризуемости первого и второго порядка (коэффициенты β_{ijj} и γ_{ijjj} — тензоры третьего и четвертого рангов) соответственно.

В макроскопических координатах XYZ макроскопическая поляризация диэлектрика, например в направлении Z , определяется локальным внутренним полем $F_Z(\omega)$, которое связано с внешним полем соотношением

$$F_Z(\omega) = E_Z(\omega) + \frac{4\pi}{A}P_Z(\omega) = E_Z(\omega) \left[1 + \frac{4\pi}{A}\chi_{ZZ}^{(1)}(\omega) \right],$$

где A — коэффициент, зависящий от геометрии системы: для сферы $A = 3$, для эллипсоидов вращения поляризуемости этот фактор табулирован и приводится в справочниках. Используя соотношение между диэлектрической постоянной $\epsilon_Z(\omega)$ и восприимчивостью

$$\epsilon_Z(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{ZZ}^{(1)}(\omega),$$

выражение в квадратных скобках можно записать в форме⁵

$$f_Z(\omega) = 1 + \left[\frac{\varepsilon_Z(\omega) - 1}{A} \right] \quad (5)$$

и

$$F_Z(\omega) = f_Z(\omega)E_Z(\omega). \quad (5a)$$

Если $A = 3$, то

$$f_Z(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_Z(\omega) + 2}{3} \right), \quad (5b)$$

где $\varepsilon_Z(\omega) = n^2(\omega)$, $n(\omega)$ — показатель преломления света основной частоты. Отсюда, линейная поляризация может быть представлена соотношением (см. также формулу (1))

$$P_Z(\omega) = N\alpha_{ij}f_Z(\omega)E_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle.$$

Таким образом, восприимчивость первого порядка связана с линейной поляризуемостью отдельной молекулы α_{ij} соотношением

$$\chi_{ZZ}^{(1)}(\omega) = N\alpha_{ij}f_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle. \quad (6)$$

Соответственно макроскопическая поляризация второго порядка связана с β_{ijj} соотношением

$$P_Z(2\omega) = N\beta_{ijj}E_Z(\omega)f_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle E_Z(\omega)f_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle f_Z(2\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle,$$

$f_Z(2\omega)$ определяется по формуле (5b) при частоте 2ω .

Поляризуемость второго порядка в направлении макроскопической оси Z , усредненная по всем ориентациям индивидуальных молекул Д—М—А определяется выражением

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \left[\sum (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \right].$$

Молекулы Д—М—А являются хромофорами: они поглощают в видимой области, поскольку содержат донорные и акцепторные группы и цепь сопряжения. Ниже мы называем эти молекулы нелинейными оптическими хромофорами или просто хромофорами.

Составляющая восприимчивости второго порядка вдоль направления Z определяется поляризуемостью β_i в соответствии с соотношением

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = N\beta_i(-2\omega, \omega, \omega)f_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle f_Z(\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle f_Z(2\omega)\langle\cos\theta_{Zi}\rangle,$$

т.е. в квазиодномерной молекуле (в которой дипольный момент направлен вдоль оси симметрии и β_{iii} доминирует)

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = N\beta_{iii}(-2\omega, \omega, \omega)f_Z^2(\omega)f_Z(2\omega)\langle\cos^3\theta_{Zi}\rangle, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \chi_{ZZX}^{(2)} &= \chi_{ZYZ}^{(2)} = \\ &= \frac{1}{2}N\beta_{iii}(-2\omega, \omega, \omega)f_Z^2(\omega)f_Z(2\omega)(\langle\cos\theta_{Zi}\rangle - \langle\cos^3\theta_{Zi}\rangle). \end{aligned} \quad (7a)$$

III. Поляризуемость полимерных донорно-акцепторных систем

Впервые удвоение частоты лазерного излучения обнаружено авторами работы⁹ на кристаллах кварца ($d_{33} = 0.5$ пм·В⁻¹).[†] В настоящее время известно большое число неорганических кристаллов — генераторов ВГ основной частоты лазерного излучения, однако особый интерес вызывают органические

[†] В качестве характеристики ГВГ в уравнениях (3a) и (3b) часто используют нелинейный коэффициент второй гармоники $d_{ZZ} = 0.5\chi_{ZZZ}^{(2)}$. В работах практической направленности для обозначения координат нелинейного коэффициента используют, как правило, обозначения 123 вместо XYZ; т.е. $d_{ZZ} \equiv d_{33}$.

полимерные среды, так как максимальные интенсивности ВГ, соответствующие $d_{33} = 200$ пм·В⁻¹, получены именно в этих средах. Органические полимеры являются технологичными в изготовлении и хорошо вписываются в пленочные системы интегральной оптики.

К полимерным средам, включающим хромофоры Д—М—А, относятся полимерные матрицы, содержащие низкомолекулярные хромофоры, а также полимеры, содержащие хромофоры в боковых группах или в основной цепи.^{1,5} Существенно, что эти молекулы обладают дипольным моментом в основном состоянии. Как правило, исходные полимерные пленки являются неупорядоченными и, следовательно, centrosymmetrichnymi системами. Интенсивное изучение генерации второй гармоники в полимерных донорно-акцепторных системах начато после 1979 г.,^{10–12} когда к полимерам был применен разработанный ранее (см. библиографию в работе⁶) достаточно простой метод преобразования centrosymmetrichnykh систем в неcentrosymmetrichnykh за счет преимущественного ориентирования дипольных молекул хромофора под действием постоянного электрического поля при температурах стеклования T_g . Для снижения температуры такой ориентационной поляризации в постоянном поле до 20°С и ниже полимерный слой пластифицируют введением СО₂ при высоком давлении. После поляризации СО₂ откачивается и полимер возвращается в исходное стеклообразное, но уже поляризованное состояние.¹³

Потенциальная энергия молекулы с дипольным моментом μ изменяется при приложении постоянного поля E на величину

$$U(\theta) = -\mu F \cos \theta,$$

где $F = Ef(0)$, $f(0) = (1/3)(\varepsilon + 2)$ (см. формулы (5a) и (5b)) и ε — диэлектрическая проницаемость полимерной матрицы. Согласно закону распределения Больцмана число частиц, ориентированных под углом θ к направлению поля E , пропорционально $\exp(-U(\theta)/kT)$ и средние значения $\langle\cos^n\theta\rangle$ определяются по формуле

$$\langle\cos^n\theta\rangle \equiv L_n\left(\frac{\mu F}{kT}\right) = \frac{\int_0^\pi \{\exp[(-\mu F \cos \theta)/kT] \cos^n \theta \cdot \sin \theta\} d\theta}{\int_0^\pi \{\exp[(-\mu F \cos \theta)/kT] \sin \theta\} d\theta},$$

представляющей функции Ланжевена $L_n(\mu F/kT) \equiv L_n(u)$. При расчете средних значений $\langle\cos^n\theta\rangle$ используют¹ представление этой функции в виде полинома Лежандра $L_n(u)$, где $u = \mu F/kT$. Для $n = 1$

$$L_1(u) = \frac{u}{3} - \frac{u^3}{45} + \dots \approx \frac{u}{3},$$

следовательно, в первом приближении в соотношении (6) $\langle\cos\theta\rangle \approx \mu F/3kT$. Для $n = 3$

$$\begin{aligned} L_3(u) &= \left(1 + \frac{6}{u^2}\right)L_1(u) - \frac{2}{u} + \dots = \\ &= \left(1 + \frac{6}{u^2}\right)\left(\frac{u}{3} - \frac{u^3}{45} + \dots\right) - \frac{2}{u} + \dots \approx \frac{u}{5}, \end{aligned}$$

т.е. в соотношении (7) $\langle\cos^3\theta\rangle \approx \mu F/5kT$.

Таким образом,

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = N\beta_{iii}(-2\omega, \omega, \omega)f_Z^2(\omega)f_Z(2\omega)f_Z(0)\frac{\mu E}{5kT} \quad (7b)$$

и

$$\chi_{ZZX}^{(2)} = \chi_{ZYZ}^{(2)} = \frac{1}{3}\chi_{ZZZ}^{(2)}.$$

Если действует постоянное электрическое поле E , то вторая гармоника может содержать вклад от нелинейности третьего порядка

$$\Delta P(2\omega) = N\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)f_Z(2\omega)f_Z^2(\omega)f(0),$$

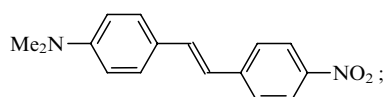
где $N\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)f_Z(2\omega)f_Z^2(\omega)f(0)$ — вклад восприимчивости третьего порядка.

В этом случае постоянное поле E оказывает не ориентирующее влияние, а возбуждает молекулу. Таким образом,¹⁴

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} = NEzf(0)f_Z(2\omega)f_Z^2(\omega)[\beta_{iii}(-2\omega, \omega, \omega)\frac{\mu E}{5kT} + \gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)]. \quad (7c)$$

Вклад нелинейности третьего порядка, выраженный слагаемым $\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0)$, возникает и исчезает одновременно с включением и выключением постоянного поля E независимо от степени ориентации хромофоров.

Большое внимание уделяется таким Д—М—А-хромофорам как *para*-замещенные стильбены, где $M = -C_6H_4-CH=CH-C_6H_4$, например, 4-диметиламино-4'-нитростильбен (DANS)



ариламины, в которых $M = -C_6H_4$, полисопряженные системы в $M = C_6H_4-(CH=CH)_n-C_6H_4$ ($n \geq 2$), $C_6H_4-N=CH-C_6H_4$ или $C_6H_4-N=N-C_6H_4$ и др.

Эффективными хромофорами являются также *J*-агрегаты красителей.¹⁵

Для молекул Д—М—А установлено,^{16,17} что поляризуемость второго порядка β может быть представлена в виде двух слагаемых

$$\beta = \beta_{ad} + \beta_{ct},$$

где β_{ad} — аддитивная часть, обусловленная взаимодействием между заместителями и системой сопряженных связей, а β_{ct} — вклад, за который ответственно донорно-акцепторное взаимодействие. Поскольку строение молекулы в случае полного смещения заряда от Д к А соответствует строению возбужденной молекулы, то согласно представлениям, развитым в работах^{5-8, 16-24}

$$\beta_{ct} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} \frac{W}{[W^2 - (2\hbar\omega)^2][W^2 - (\hbar\omega)^2]} f\Delta\mu_{ex}, \quad (8)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, m — масса электрона, W — разность энергий основного и первого возбужденного уровней внутримолекулярного ДА-комплекса, ω — основ-

ная частота лазерного излучения, f — сила осциллятора перехода из основного в возбужденное состояние, $\Delta\mu_{ex} = \mu_e - \mu_g$ — разность между дипольными моментами ДА-комплекса в возбужденном и основном состояниях соответственно.

Из формулы (8) следует, что наибольшую нелинейность должны проявлять слабые ($\mu_e \gg \mu_g$) и слабые «обратные» ($\mu_e \ll \mu_g$) комплексы, в которых возможен перенос электрона только в одном направлении: от Д к А или от $A^- \cdot$ к $D^+ \cdot$ соответственно. Следует ожидать ослабления нелинейных характеристик при переходе к молекулам $D^+\delta A^{-\delta}$ со степенью переноса $\delta \simeq 0.5$, $\mu_e \approx \mu_g$, в которых при приложении электрического поля возможно смещение заряда в обоих направлениях. Действительно, при замене слабых комплексов ($\mu_g < \mu_e$) молекулами, имеющими близкие значения μ_e и μ_g , вклад β_{ct} резко уменьшается, а при переходе к «обратным» комплексам ($\mu_g > \mu_e$) значительно увеличивается (табл. 1).

Сила осциллятора f пропорциональна $(eRV_{01})^2/W$, где R — расстояние между группами Д и А, V_{01} — энергия обменного взаимодействия между Д и $A^- \cdot$: $V_{01} = V(R_0)\exp[-(R-R_0)/\zeta]$, R_0 — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Д и $A^- \cdot$, ζ — параметр затухания волновых функций.^{20,21} С учетом этого формула (8) может быть представлена в виде

$$\beta \propto (eRV_{01})^2 \frac{\Delta\mu_{ex}}{W^2}$$

(в статическом приближении $\hbar\omega = 0$ (см.⁸)). Параметр ζ уменьшается, если делокализованные π -электроны мостиковой группы М в молекуле Д—М—А принимают участие в обменном взаимодействии

$$V_{01} = V_{01}(D, M^- \cdot) V_{01}(M^- \cdot, A^- \cdot).$$

Параметр ζ определяется строением мостиковой группы. Ослабление обменного взаимодействия при больших расстояниях разделения групп Д и А приводит к снижению β_{ct} .

Из формулы (8) видно, что вклад β_{ct} увеличивается при уменьшении разности энергий основного и возбужденного уровней, определяющей длинноволновое оптическое поглощение внутримолекулярного ДА-комплекса. В работе⁸ приведены экспериментальные данные, показывающие линейный рост $\lg\beta_{ct}$ с увеличением длины волны оптического поглощения *para*-замещенных бензолов и стильбенов.

Смещение заряда от Д к А в молекулах Д—М—А в основном состоянии определяется разностью констант Гаммета (σ_x), например, для *para*-замещенных π -сопряженных молекул⁸

$$\sigma_n = \sigma_{n,a} - \sigma_{n,d},$$

где σ_n — эмпирическая константа Гаммета, $\sigma_n = \lg K_X - \lg K_H$, где K_X и K_H — константы ионизации *para*-замещенной и

Таблица 1. Значения β для хромофоров с различным соотношением μ_e и μ_g .

Хромофор	Соотношение μ_e и μ_g	μ_g , Д	μ_e , Д	β_{ct} , 10^{-30} см ⁵ ·Кл ⁻¹
	$\mu_e > \mu_g$	+ 9.85	+ 23.5	+ 73
	$\mu_e \simeq \mu_g$	+ 7.84	- 10.5	- 12
	$\mu_e < \mu_g$	+ 22.6	+ 13.7	- 100

Примечание. Знаки «+» и «-» означают направление векторов $\vec{\mu}$ и $\vec{\beta}$ в хромофоре.⁸

незамещенной бензойной кислоты соответственно. Константы Гаммета положительны для акцепторов ($\sigma_{n,a}$ (NO_2) = 0.778) и отрицательны для доноров ($\sigma_{n,d}$ (NH_2) = -0.66).²⁵ В работах^{8,26} показано, что β_j линейно возрастает от ~ 4 до $40 \cdot 10^{-30} \text{ см}^5 \cdot \text{Кл}^{-1}$) при $h\nu = 0.65 \text{ эВ}$ с увеличением σ_n от 0.4 до 1.5 для моно- и дзамещенных стильбенов (ось Z направлена вдоль дипольного момента молекулы).

IV. Типичная схема эксперимента

Типичный процесс по ГВГ включает две стадии: первая — ориентационная поляризация полимера во внешнем электрическом поле, вторая — измерение интенсивности ВГ в ходе поляризации или после выключения электрического поля. Используют два способа наложения потенциала на полимерную пленку. Первый — контактный, когда разность потенциалов накладывается на прозрачные электроды, между которыми помещается полимерная пленка. В качестве прозрачных электродов используют $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (ITO) или полупрозрачную пленку металла, например золота. Второй — метод коронного разряда, когда вместо верхнего контактного электрода на свободную поверхность полимера осаждают заряды, полученные в результате коронного разряда (ионизация газа, находящегося в измерительной камере при высоком напряжении на коронирующем электроде). Этот метод хорошо разработан в электрофотографии.²⁷ На рис. 2 приведена принципиальная схема установки для генерации второй гармоники с нанесением потенциала методом коронного разряда.²⁸ Образец состоит из подложки прозрачного электрода из ITO и полимерного слоя, генерирующего вторую гармонику. Положительный или отрицательный заряд наносится на поверхность полимерного слоя методом коронного разряда. Поверхностный потенциал U регистрируется с помощью кольцевого электрода электрометром.

На образец воздействует линейно поляризованное лазерное излучение с основной длиной волны λ , как правило, ближнего ИК-диапазона — 1064 нм. С помощью фотоумножителя и цифрового вольтметра измеряется интенсивность второй гармоники $I(-2\omega)$, которая выделяется интерференционным светофильтром $\lambda/2$ нм, 532 нм. Для исключения эффектов, вызванных флуктуациями падающего излучения, интенсивность второй гармоники измеряется относительно интенсивности сигнала основной длины волны, выделяемого каналом сравнения (см. рис. 2).

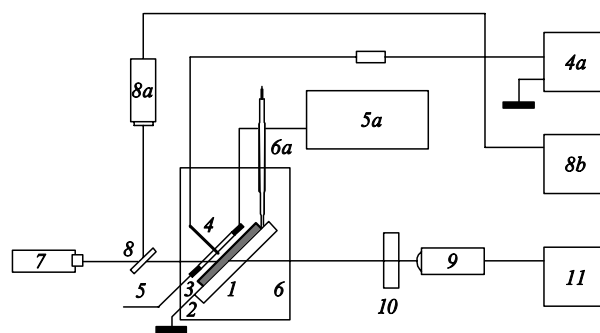


Рис. 2. Схема установки для генерации второй гармоники с нанесением потенциала методом коронного разряда.

1 — подложка, 2 — прозрачный электрод, 3 — полимерный слой, 4 — коронирующий электрод, 4a — источник стабилизированного напряжения, 5 — кольцевой электрод, 5a — электрометр, 6 — термостатированная камера, 6a — измеритель температуры, 7 — лазер, 8 — расщепитель лазерного луча, 8a, 9 — фотоумножители, 8b — импульсный вольтметр, 10 — интерференционный светофильтр на $532 \pm 10 \text{ нм}$, 11 — электрометр и самописец.

Интенсивность $I(-2\omega)$ связана с восприимчивостью второго порядка соотношением^{1,29}

$$[I(-2\omega)] \propto [\chi_{ZZZ}^{(2)} E(\omega) E(\omega)]^2. \quad (9)$$

V. Связь второй гармоники с характеристиками релаксации полимерной матрицы

Подробный анализ работ, выполненных до 1994 г. по генерации второй гармоники в полимерных системах, приведен в обзоре⁵. В обзоре отмечается, что одним из основных вопросов, возникающих при рассмотрении природы и генерации второй гармоники в полимерных материалах, является выяснение роли захваченных зарядов в стабилизации и кинетических характеристиках восприимчивости второго порядка.

Установлено²⁸ совпадение спадов интенсивности второй гармоники после выключения коронного разряда и поверхностного потенциала U в пленке поливинилацетата, содержащего 2 мас. % DO3 (табл. 2). Кривые $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$ (рис. 3) и зависимости $U(t)$ совпадают в течение всего времени измерения после выключения коронирующего электрода

Таблица 2. Относительный вклад нелинейности третьего порядка в $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ (см.³⁷).

Формула хромофора	Название	Обозначение	$\frac{\gamma}{\gamma + \beta\mu/5kT}$
<chem>CCN(C)C1=CC=C(C=C1)/C=C/C2=CC=C(C=C2)[N+](=O)[O-]</chem>	4-Диметиламино-4'-нитростильбен	DANS	0.2 ± 0.03
<chem>CCN(C)C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)[N+](=O)[O-]</chem>	4- <i>n</i> -Нитрофенилазо- <i>N</i> -этил- <i>N</i> -(2-гидроксиэтил)анилин, дисперсионный красный краситель 1	DR1	0.12 ± 0.02
<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	4-(<i>n</i> -Нитрофенилазо)анилин, дисперсионный оранжевый краситель 3	DO3	0.16 ± 0.03
<chem>CCN(C)C1=CC=C(C=C1)C(=C)C#N</chem>	4-(Диметиламино)бензилиден-малонодинитрил	DMN	0.06 ± 0.02

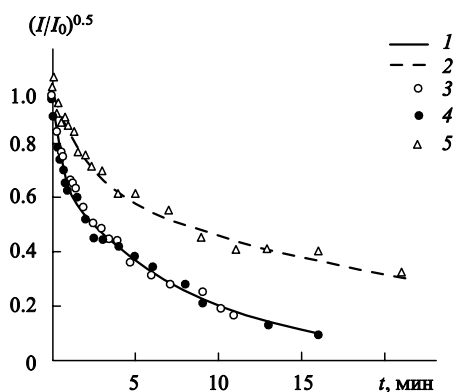


Рис. 3. Спад сигнала второй гармоники во времени после выключения коронного разряда для образца поливинилацетат + 5 мас.% DO3.

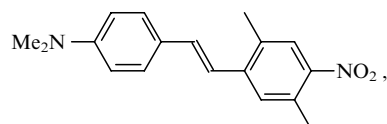
1 — по уравнению (19) с параметрами $\varphi = 0.33$, $\tau_1 = 0.52$ мин, $\tau_2 = 8.3$ мин; 2 — по уравнению (19) с параметрами $\varphi = 0.35$, $\tau_1 = 2.1$ мин, $\tau_2 = 28$ мин; 3 — выдерживание в течение 5 мин при 43°C , затем заряджение короной в течение 2 мин при 35°C , измерения при 35°C ; 4 — выдерживание в течение 5 мин при 43°C , затем заряджение короной в течение 2 мин при 43°C , затем заряджение в течение 2 мин при 35°C , измерения при 35°C ; 5 — выдерживание в течение 5 мин при 43°C , затем выдерживание в течение 4 ч при 35°C , затем заряджение короной в течение 2 мин при 35°C , измерения при 35°C .

(22 мин) и соответствуют биэкспоненциальной функции. Таким образом, восприимчивость $\chi^{(2)}$ полностью контролируется поверхностным потенциалом U . Биэкспоненциальный спад поверхностного заряда в полимерных пленках наблюдается для большого числа полимеров³⁰ и может быть связан с двумя процессами: с автолокализацией носителей заряда в полимерном диэлектрике, ответственной за начальный быстрый участок (τ_1), и с дрейфом носителей, ответственным за спад потенциала с постоянной времени τ_2 .

Лишь в небольшом числе работ^{31–35} для учета влияния захваченных зарядов при изучении релаксационных процессов были одновременно измерены кинетика спада восприимчивости $\chi^{(2)}$ и снижение остаточного электрического поля. Ранее предполагалось, что контактный метод полностью исключает влияние остаточного электрического поля после снятия разности потенциалов. Однако обнаружено протекание электрического тока сквозь ячейку с образцом из полиизобутилметакрилата (PIBMA) и хромофора DANS (1 мас.%), помещенным между двумя электродами из ИТО.^{32–34} Сделано заключение, что ИТО является инжектирующим электродом и ток обусловлен ионными примесями в полимерной матрице. В этом случае в образце сохраняется остаточный заряд, который может оказывать заметное влияние на характеристики релаксации ВГ. Сделана попытка исключить влияние захваченных электронов на релаксацию ВГ, используя изолирующую прослойку из SiO между анодом из ИТО и полимером.^{32–34}

Обнаружено влияние следов растворителя (хлороформа) на кинетику спада ВГ.³³ По мнению авторов, растворитель диффундирует из неполярного полимера в микроробъем, окружающий хромофор с большим дипольным моментом. Это приводит к изменению диэлектрической проницаемости, а также к значительному снижению вязкости в микроокружении хромофора и, как следствие, к снижению энергии активации ориентационной релаксации хромофора. Содержание следов растворителя трудно контролировать, поэтому экспериментальные результаты часто не воспроизводятся. В связи с этим следует обратить внимание на сухой процесс получения пленок с ориентированными хромофорами, заключающийся в напылении полимера на электрод.³⁶

В соответствии с формулой (7с) вторая гармоника содержит вклад нелинейности третьего порядка, которую необходимо учитывать при анализе релаксационных процессов. В работе³⁷ при 30°C измерены кривые спада $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ во времени после выключения постоянного электрического поля в полимерных матрицах (PMMA, полиэтилметакрилат — PEMA и PIBMA), содержащих хромофора (2 мас.%). В зависимости от природы хромофора (см. табл. 2) восприимчивость $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ за период 10^{-4} – 0.5 с снижается на 6–20%, а затем медленно спадает в течение 10^3 – 10^4 с. Быстрое снижение восприимчивости после выключения постоянного поля E авторы связывают с исчезновением вклада нелинейности третьего порядка. Относительная величина этого вклада $\gamma/(\gamma + \beta\mu/5kT)$ для различных донорно-акцепторных молекул также приведена в табл. 2. Значение вклада слабо зависит от природы полимерной матрицы: в PEMA или PIBMA, содержащих 2 мас.% 4-(трициановинил)-*N*-(2-гидроксиэтил)-*N*-этиланилина, он составил 4% при 30°C .³⁸ В работе³⁹ в полиамиде (РА) состава $[-\text{COHN}-\text{X}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_n-]_n$, где хромофор X имеет следующее строение:



начальный быстрый спад интенсивности второй гармоники $(I(-2\omega, t)/I(0))^{0.5}$ до 25% от исходного значения также объяснен исчезновением вклада молекулярной восприимчивости третьего порядка γ . Здесь $I(0) \equiv I(-2\omega, 0)$ — интенсивность второй гармоники в момент выключения поляризующего поля. Этот спад продолжается ~ 20 с после выключения постоянного электрического поля. Возможно, такая задержка обусловлена постепенным стеканием поверхностного заряда, нанесенного коронным разрядом.⁴⁰

Скорость спада интенсивности второй гармоники после реального снятия электрического поля обусловлена ориентационной релаксацией хромофора и определяется его строением, характером связи с полимером, свободным объемом полимера. Изучение кинетики такого процесса — информативный метод анализа полимерной динамики. Измерения ВГ после выключения постоянного поля могут длиться от ~ 0.5 с до сколь угодно продолжительного времени. При измерении фиксируют различные механизмы релаксации системы хромофор–полимер.

Изучение релаксации второй гармоники, как правило, основано на представлении о том, что эти процессы обусловлены вращательной диффузией хромофора и при действии внешнего электрического поля в рамках модели Смолуховского описываются уравнением^{5, 31, 41}

$$\frac{\partial G(\theta, t)}{\partial t} = D_{\text{rot}} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left[\frac{\partial}{\partial \theta} G(\theta, t) + \frac{G(\theta, t)}{kT} \frac{\partial}{\partial \theta} V(\theta, t) \right] \right\}, \quad (10)$$

где $G(\theta, t)$ — функция распределения ориентаций хромофора по телесному углу θ в момент t ; θ — угол между макроскопической осью Z , перпендикулярной поверхности пленки и совпадающей с направлением вдоль постоянного поля E , и длинной осью хромофора, $D_{\text{rot}} = \langle [\theta(t) - \theta(0)]^2 \rangle / 4\tau$ — коэффициент вращательной диффузии хромофора, τ — время релаксации, $V(\theta, t) = -\mu E \cos \theta$ — потенциальная энергия хромофора. Изменение ориентации хромофора после выключения постоянного поля в момент $t = 0$

$$\frac{\partial G(\theta, t)}{\partial t} = D_{\text{rot}} \frac{\partial G(\theta, t)}{\partial (\sin \theta d\theta)^2} \quad (11)$$

(второй закон Фика) определяет спад восприимчивости второго порядка во времени по соотношению^{5, 40–42}

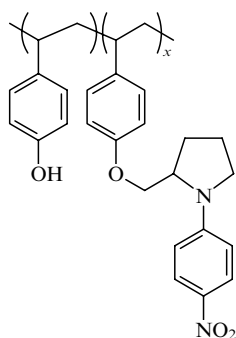
$$\frac{\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega, t)}{\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)} = A \exp(-2D_{\text{rot}}t) + B \exp(-12D_{\text{rot}}t). \quad (12)$$

Здесь (см. уравнение (7))

$$\frac{\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega, t)}{\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)} \equiv \left(\frac{I(-2\omega, t)}{I(0)} \right)^{0.5} \equiv \frac{\langle \cos^3 \theta, t \rangle}{\langle \cos^3 \theta, 0 \rangle}.$$

При расчетах применяется представление функции $G(\theta, t)$ в виде полинома Лежандра и предполагается одинаковое D_{rot} для всех хромофоров. Последнее условие более характерно для температур, превышающих T_g .

Кинетические кривые спада интенсивности второй гармоники ($\lambda/2 = 532$ нм) в полимерах с боковыми хромофорными группами изучены в работах^{40–42}. Объектом исследования служил полигидроксистирол (PHS), в котором часть гидроксильных групп (x) замещена на N -(4-нитрофенил)-(S)-пропилокси группы ((S)-NPP)



Кинетические кривые измерялись в широком диапазоне температур вблизи T_g полимера, которая зависит от степени замещения x и снижается от 146°C при $x = 12$ до 134 и 96°C при $x = 36$ и 90% соответственно.⁴¹

Расчеты показали,^{5, 40} что в уравнении (12) соотношение между предэкспоненциальными множителями зависит от напряженности поляризующего поля и при $E = 2.5 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ (при $D_{\text{rot}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ радиан²·с⁻¹) кинетика спада $\chi_{\text{ZZZ}}^{(2)}$ характеризуется в основном замедленной экспонентой: $A \approx 1$, $B \approx 1.5 \cdot 10^{-5}$ при 130°C. Если поляризующее поле увеличивается на порядок, вклад быстрой экспоненты возрастает до $B = 0.0712$. Таким образом, следует ожидать моноэкспоненциальной ориентационной релаксации хромофоров после выключения постоянного поля. Экспериментально измеренный спад интенсивности второй гармоники $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$ в (S)-NPP-PHS с $x = 36\%$ при температурах выше T_g для данного полимера (134°C) после выключения поля $E = 1.1 \cdot 10^6$ В·см⁻¹ характеризуется в основном быстрой экспонентой только при температуре 153°C: $B = 0.998$, $A \approx 0.0016$, и $D_{\text{rot}} = 9.7 \cdot 10^{-3}$ радиан²·с⁻¹ (или в уравнении (12) время релаксации $\tau_2 = (1/12)D_{\text{rot}} = 8.6$ с). Вклад медленной релаксации возрастает по мере снижения температуры измерения: при 149°C $B = 0.88$, $A \approx 0.12$ и $D_{\text{rot}} = 8.7 \cdot 10^{-3}$ радиан²·с⁻¹ ($\tau_2 = 9.6$ с) и при 134°C $B = 0.52$, $A \approx 0.43$ и $D_{\text{rot}} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ радиан²·с⁻¹ ($\tau_2 = 36.2$ с). Обнаружение биэкспоненциальной релаксации вместо рассчитанного моноэкспоненциального процесса может свидетельствовать, по мнению авторов работ^{40–42}, о наличии двух фракций в структуре полимера — жидкой, ответственной за быструю релаксацию, и стеклообразной, обуславливающей медленную ориентационную релаксацию хромофоров.

Вклад жидкой фракции растет при увеличении температуры и преобладает при температуре $T_g + 19^\circ\text{C}$. Одновременно авторы отмечают, что в таком двухфракционном

рассмотрении, возможно, нет необходимости, так как сама модель вращательной диффузии предсказывает биэкспоненциальную релаксацию по соотношению (12).

Температурная зависимость ориентационной релаксации хромофоров в области выше T_g не подчиняется закону Аррениуса и хорошо описывается формулой Вильямса–Лэндела–Ферри

$$\lg \left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \right) = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}, \quad (13)$$

где C_1 и C_2 — эмпирические коэффициенты, τ — время релаксации. Для полимеров характерны значения $C_1 = 17.44$ и $C_2 = 51.6^\circ\text{C}$. При измерении кинетики спада $\chi_{\text{ZZZ}}^{(2)}$ при различных температурах эти коэффициенты равны $C_1 = 1.94$ и $C_2 = 39.1^\circ\text{C}$, т.е. в отличие от универсальной макроскопической релаксации при измерении второй гармоники получают информацию о релаксации в локальном микроокружении хромофора.^{40, 42}

В вязких средах индивидуальные хромофоры различаются по временам ориентационной релаксации, и распределение релаксационных процессов может быть представлено эмпирической функцией Кольрауша–Вильямса–Уоттса (KWW)⁴²

$$\frac{\chi^{(2)}(t)}{\chi^{(2)}(0)} \equiv \left(\frac{I(-2\omega, t)}{I(0)} \right)^{0.5} \equiv G(t) = \exp \left(- \frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^b, \quad (14)$$

где τ_{KWW} — среднее время релаксации (время, отсчитанное от момента выключения поля, в течение которого функция распределения $G(t)$ снижается в 2.7 раз), параметр b характеризует ширину распределения хромофоров по временам ориентационной релаксации. Значения коэффициента b изменяются в интервале от 0 до 1. При температурах выше температуры стеклования $b \approx 1$, т.е. все хромофоры характеризуются одинаковым τ_{KWW} . Уменьшение b по мере снижения температуры свидетельствует о возрастающем отклонении времени релаксации индивидуального хромофора от среднего значения. В ряде работ (см., например,¹³) отмечаются трудности в приведении экспериментальных результатов к виду функции (14) с использованием одного среднего значения τ_{KWW} . Чтобы избежать затруднений, предлагается использовать бимодальное представление в виде

$$G(t) = \varphi_1 \exp \left(- \frac{t}{\tau_{1,\text{KWW}}} \right)^{b_1} + \varphi_2 \exp \left(- \frac{t}{\tau_{2,\text{KWW}}} \right)^{b_2}. \quad (14a)$$

Здесь параметры $\tau_{1,\text{KWW}}$, b_1 и $\tau_{2,\text{KWW}}$, b_2 свидетельствуют о наличии в полимере областей с быстрой и медленной релаксациями, распределенными по энергиям.

Соотношения типа (14a) малоинформативны, так как содержат большое число параметров и, естественно, позволяют описать любую экспериментальную зависимость.

Процесс ориентации хромофоров сразу после включения поляризующего постоянного поля может быть представлен модифицированной функцией KWW

$$[I(-2\omega, t)]^{0.5} = 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^b. \quad (14b)$$

Выше отмечалось, что моноэкспоненциальная зависимость, соответствующая $b = 1$ в уравнении (14), обнаруживается в (S)-NPP-PHS с $x = 36\%$ при температуре $T_g + 19^\circ\text{C}$.⁴⁰ При снижении температуры b постепенно уменьшается, что свидетельствует об отклонении времени релаксации индивидуальных хромофоров от среднего значения. Эмпирические функции (14) и (14b) хорошо описывают процессы деполяризации/поляризации при температурах ниже T_g . Спад интенсивности второй гармоники, измеренный после выключения поляризующего поля

($E = 1.25 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, время поляризации 20 мин), при $T_g = 134^\circ\text{C}$ соответствует (см. уравнение (14)) значениям $\tau_{\text{KWW}} = 63 \text{ с}$, $b = 0.61$, а при 120°C — $\tau_{\text{KWW}} = 972 \text{ с}$ и $b = 0.5$. Нарастание $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$ при включении поля соответствует зависимости (14b) с параметрами $\tau_{\text{KWW}} = 79.8 \text{ с}$, $b = 1$ при T_g и $\tau_{\text{KWW}} = 3126 \text{ с}$, $b = 0.41$ при 120°C .⁴² Уменьшение коэффициента b при снижении температуры, т.е. уширение функции распределения хромофоров по временам ориентационной релаксации, и увеличение средней продолжительности релаксации τ_{KWW} в обоих процессах (поляризации и деполяризации) свидетельствует о гетерогенном распределении размеров микрообластей при температурах ниже T_g .

В области ниже T_g установлена^{40, 42} аррениусовская температурная зависимость ориентационных процессов

$$\lg\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{E_a}{kT}, \quad (15)$$

где τ_0 — постоянная, E_a — энергия активации. В образцах (S)-NPP-PHS с $x = 36\%$ $E_a = 24.7 \pm 2.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ как при нарастании, так и при спаде $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$, т.е. при включении и выключении поляризующего поля.

Согласно представлениям, развитым в работах^{43–45}, диффузия молекул определяется свободным объемом полимера. Перемещение молекулы в аморфных средах становится возможным в том случае, если в результате термического перераспределения свободного объема вблизи диффундирующей молекулы возникает микрополость, объем которой превышает некоторую критическую величину $V' \simeq V_m$ (V_m — объем диффундирующей молекулы).⁴⁴ В этом случае коэффициент диффузии (D) пропорционален вероятности перераспределения свободного объема и определяется соотношением

$$D \propto \tau^{-1} \propto \exp\left(-\frac{cN_A V'}{V_f(T)}\right), \quad (16)$$

где $c \simeq 0.5–1$ — фактор перекрывания микрополостей, $V_f(T) = [V(T) - V_c]$ — молярный свободный объем повторяющегося звена полимера, $V(T)$ — объем 1 моля полимера при данной температуре и V_c — ван-дер-ваальсов объем 1 моля повторяющегося звена.

Анализ кинетики спада, проведенный в работах^{40–42}, продемонстрировал связь характеристик второй гармоники с релаксационными процессами в полимерах. Однако авторы отмечают, что несоответствие между теоретически предсказанной на основе диффузионной модели моноэкспоненциальной зависимостью ориентационной релаксации хромофоров и измеренной биэкспоненциальной зависимостью спада восприимчивости $\chi_{\text{ZZZ}}^{(2)}$ объяснить не удалось. По мнению авторов, проведенное теоретическое рассмотрение является упрощенным, так как не учитывает различные специфические эффекты, например, такие как взаимодействие хромофорных диполей с полимерной матрицей или между собой.

При анализе релаксационных процессов получено³⁵ хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов расчетов с использованием модели, в которой принимается нормальное распределение энергии активации E_a (см.^{32–34}) или временная зависимость согласно уравнению (15)

$$\Phi(t) = \left(\frac{I(-2\omega, t)}{I(0)}\right)^{0.5} = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau = \quad (17)$$

$$= \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_G}\right)e^{-\sigma_G u}\right] du.$$

Здесь $\Gamma(\ln \tau) = (\pi\sigma_G^2)^{-1/2} \exp(-u^2)$ — гауссовское распределение $\ln \tau$, $u^2 = (\ln \tau - \ln \tau_G)^2 / \sigma_G^2$, σ_G — полуширина функции распределения при $\Gamma_{\text{max}}/2.7$, τ_G — наиболее вероятное время релаксации. Авторы статьи³⁵ использовали теорию абсолютных скоростей реакций Эйринга, согласно которой

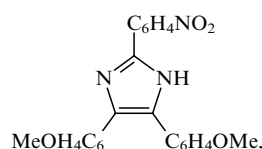
$$\ln \tau = \ln \frac{2\pi h}{kT} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT},$$

где R — газовая постоянная, ΔS и ΔH — соответственно энтропия и энтальпия активации. Поэтому тепловые характеристики процессов оцениваются по зависимости

$$\ln(\tau T) = \ln \frac{2\pi h}{k} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}.$$

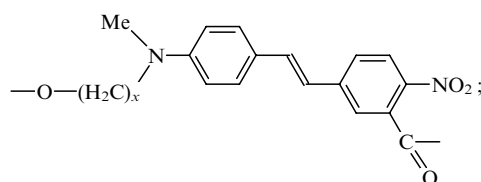
Основываясь на том, что $E_a = \Delta H + RT$ и в большинстве случаев $\Delta H \gg RT$, авторы полагают $E_a \simeq \Delta H$.

Функция распределения (17) и эмпирическая функция KWW (14) характеризуются двумя параметрами — τ_G , σ_G и τ_{KWW} , b соответственно. В работе³⁵ параметры нормального распределения τ_G и σ_G сопоставлены с коэффициентами τ_{KWW} и b для кривых спада $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$, измеренных при разных температурах в полиэфиримиде, содержащем хромофор лонин 1 (L1)

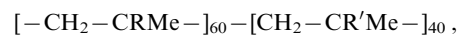


а также в PMMA, содержащем краситель DR1 (см. табл. 2). Показано, что при повышении температуры возрастание b от 0.2 до 1 соответствует уменьшению σ_G от 10 до 0. В области $\sigma_G = 0–2$ значение $\ln(\tau_{\text{KWW}}/\tau_G)$ равно нулю, а затем линейно снижается до -1.3 при увеличении σ_G до 10.

В работе⁴⁶ изучены характеристики ориентационной релаксации хромофоров в сополимерах, состоящих из повторяющегося звена (P1, $x = 2, 6$) строения



и полимеров, включающих DANS, донорный фрагмент которого введен в основную цепь (P2), а также содержащих DR1 (см. табл. 2) в боковой цепи (P3)



где $R = -\text{C(O)} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - R''$ (R'' — карбозолил) и хромофор $R' = -\text{C(O)} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NEt} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2$ — боковые заместители. Восприимчивость измерялась в условиях, когда постоянное электрическое поле включалось при комнатной температуре, температура постепенно повышалась до T_g и не изменялась до установления постоянного значения $\chi^{(2)}$, и вновь снижалась до 20°C . Снижение сопровождалось, в соответствии с соотношением (7a), возрастанием восприимчивости до предельной величины $\chi_{\text{max}}^{(2)}$, которая достигается в результате продолжительной поляризации при температурах в области T_g . Затем поляризующее электрическое поле выключалось. Установлено, что при 20°C во всех полимерах $\chi^{(2)}$ за 30 с увеличивается до 60% от $\chi_{\text{max}}^{(2)}$. Поскольку это значение превышает возможный вклад восприимчивости третьего порядка (20%, см. табл. 2), авторы статьи⁴⁶ связали быстрый рост $\chi^{(2)}$ с

локальным движением хромофора в свободном объеме полимера. Обнаружено, что при выключении электрического поля в образцах, охлажденных до комнатной температуры, величина быстрого спада меньше 60% от $\chi_{\text{max}}^{(2)}$, а для полимера P1 она составляет ~20%. Такое уменьшение вклада быстрой составляющей $\chi^{(2)}$ обусловлено, по мнению авторов, уменьшением свободного объема в результате поляризации при T_g . «Эффект памяти»[‡] в P1BMA, содержащем DANS, объяснен³⁴ снижением свободного объема т.е. увеличением продолжительности спада интенсивности второй гармоники τ при повторении циклов включения/выключения поляризующего поля при $T = T_g + 27^\circ$ (соотношение между τ и V_{fr} , см. уравнение (16)). С уменьшением локального свободного объема связывают постепенное увеличение $\tau_{\text{кww}}$ при выдерживании полимерной композиции из полиариленаэфира, допированного 10 мас.% хромофора DANS ($T_g = 185^\circ\text{C}$), в постоянном электрическом поле при 45°C (т.е. $T_g - 140^\circ\text{C}$).⁴⁷ Композиция была предварительно поляризована в течение 25 мин при 190°C (т.е. $T_g + 5^\circ\text{C}$). Показано, что при увеличении продолжительности выдерживания при 45°C от 0 до 31 ч $\tau_{\text{кww}}$ возрастает от 0.27 до 4.06 ч.

Синтезированы полимеры (с $T_g = 82.7^\circ\text{C}$), содержащие в основной цепи донорные карбазольные группы, в 2,3-положение которых введены акцепторные заместители.⁴⁸ В отличие от большинства полимерных систем с квазиодномерными хромофорами в этих полимерах направление вектора дипольного момента не совпадает с направлением переноса заряда, вследствие чего увеличен вклад недиагонального коэффициента второй гармоники d_{zx} . Авторы статьи⁴⁸ предполагают, что биэкспоненциальный спад $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$ после выключения постоянного электрического поля, измеренный при температурах от комнатной до 100°C ($T_g + 17.3^\circ\text{C}$), обусловлен двумя эффектами: быстрый спад определяется движением хромофора в локальном свободном объеме, а медленный связан с гибелью инжектированных зарядов.

В работах^{49, 50} сопоставлены величины $\tau_{\text{кww}}$ и b уравнения (14), полученные при измерении спада второй гармоники и анализе электрохромной релаксации при $85\text{--}105^\circ\text{C}$ системы, состоящей из PMMA и 1 мас.% нитроаминотильбена (NAS) ($T_g = 117^\circ\text{C}$). Эти композиции обладают электрохромными свойствами, т.е. при наложении поляризующего поля обратимо снижается плотность оптического поглощения хромофора. Установлено,⁵⁰ что время релаксации хромофоров NAS после выключения электрического поля (τ), оцененное по спаду интенсивности второй гармоники, совпадает со временем электрохромной релаксации. Для таких полимеров как PMMA, поливинилхлорид (PVC) и поликарбонат (PC) в области T_g время τ возрастает на порядок при переходе от PVC к PMMA в ряду $\text{PVC} < \text{PC} < \text{PMMA}$. Авторы работы⁵⁰ полагают, что это возрастание обусловлено снижением свободного объема полимеров (см. соотношение (16)). Такое заключение вызывает возражение, так как при переходе от PVC к PMMA свободный объем не снижается, а возрастает и составляет при 20°C соответственно 18.56 и 23.17 см³·моль⁻¹ (см.⁵¹). Поскольку коэффициенты объемного температурного расширения этих полимеров близки ($2.7\text{--}2.9 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$) (см.⁵²), а $T_g(\text{PVC} + \text{NAS}) = 59^\circ\text{C}$ (см.⁴⁹) почти вдвое меньше $T_g(\text{PMMA} + \text{NAS}) = 117^\circ\text{C}$, то соотношение $V_{\text{fr}}(\text{PVC}) < V_{\text{fr}}(\text{PMMA})$ сохраняется и при повышенных температурах. Возможно, захваченные заряды определяют значительное увеличение времени релаксации при переходе от PVC к PMMA. Именно с накоплением захваченных зарядов в ходе

поляризации авторы статьи⁵⁰ связывают «эффект памяти» в этих композициях.

При высокотемпературной поляризации коронным разрядом после резкого начального возрастания обнаружен постепенный спад $I(-2\omega, t)^{0.5}$ как в полимерах с хромофорами в основной цепи,⁵³ так и в допированных полимерах.³¹ Такой ход кривых поляризации может быть обусловлен уменьшением поверхностного потенциала в равновесных условиях за счет проникновения наносимого заряда в объем полимера и увеличения электропроводности пленок в постоянном поле за счет термического повышения кристалличности материалов.

В работе⁵⁴ исследована динамика дипольной переориентации при различных температурах в чистых, не допированных хромофорами, полимерах PMMA, PC и полиимиде (PI, $T_g = 207^\circ\text{C}$). Сопоставлены характеристики, полученные измерением генерации и спада второй гармоники (532 нм) и методом диэлектрической релаксации. Величины $\chi^{(2)}$ оказались небольшими, но тем не менее установлено, что кривые спада $[I(-2\omega, t)]^{0.5}$ могут быть представлены зависимостью (14). Обнаружены два эффекта. Первый заключается в том, что измеренное в PI время спада второй гармоники $\tau_{\text{кww}}$ увеличивается на порядок при повторном цикле поляризация/выключение поля. Температурная зависимость времени спада интенсивности второй гармоники $\tau(\text{ВГ})$ и диэлектрической релаксации $\tau(\text{ДР})$ при температурах выше T_g для всех полимеров соответствует уравнению (13). Второй эффект, проиллюстрированный на примере PVC, заключается в том, что $\tau(\text{ВГ})$ на 5 порядков превышает $\tau(\text{ДР})$ при $T_g + 23^\circ$. Это различие постепенно уменьшается по мере снижения температуры, $\tau(\text{ВГ}) \approx \tau(\text{ДР})$ при T_g . Оба эффекта объяснены влиянием захваченных зарядов на время спада $I(-2\omega, t)^{0.5}$ после выключения постоянного электрического поля. По мнению авторов статьи⁵⁴, значительное различие во временах релаксации обусловлено тем, что при температурах выше T_g полимерные цепи подвижны и только захваченные заряды удерживают диполи в ориентированном состоянии и тем самым замедляют время ориентационной релаксации $\tau(\text{ВГ})$. При T_g , когда подвижность полимерных цепей ограничена, ослабляется роль захваченных зарядов в стабилизации ориентированных диполей.

К сожалению, как правило, в приведенных выше работах одновременно с релаксацией не измерялся спад потенциала, поэтому предположения о влиянии захваченных зарядов на характеристики релаксационных процессов являются достаточно обоснованными, но не доказанными.

VI. Влияние захваченных зарядов на характеристики генерации и релаксации второй гармоники

Из проведенного выше анализа нелинейных оптических характеристик полимерных материалов следует, что для получения нецентросимметричных структур в оптически прозрачных однородных полимерных пленках требуется преимущественная ориентация дипольных хромофоров. Последние могут быть введены в полимерную цепь или присутствовать в качестве боковых заместителей макромолекулы, а также участвовать в формировании системы «хозяин-гость» в качестве низкомолекулярной добавки в полимерной матрице. Ориентация хромофорных групп достигается наложением электрического поля на полимерную пленку в направлении, перпендикулярном ее поверхности.

Обычно предполагается, что контактный метод поляризации позволяет выделить нелинейные эффекты в «чистом» виде, т.е. без влияния остаточного заряда после выключения внешнего поля. В действительности же, при электродной поляризации через пленку течет ток (даже если, как отмечалось выше, дополнительно между анодом и полимером

‡ Эффект заключается в том, что при повторении циклов поляризации/выключения электрического поля возрастает время электрохромной релаксации, а также в том, что оптическая плотность не восстанавливается до исходного значения.⁵⁰

наносится диэлектрический слой SiO). Это однозначно свидетельствует о проникновении зарядов в пленку.³³ Даже в отсутствие внешней разности потенциалов на поверхность полимерной диэлектрической пленки при ее контакте с металлом наносится поверхностный заряд до $\sim 10^{-8} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$ за счет контактного заряжения.^{55, 56}

Показано,³³ что характеристики ГВГ не зависят от проводимости пленки, правда, если концентрация носителей заряда на несколько порядков меньше концентрации молекул хромофора. Например, для пленки P1BMA + 1 мас.% DANS для хромофора это соотношение $10^{10} - 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Кроме того, остаточный растворитель (хлороформ) даже после тщательного удаления остается в пленке в концентрации 5 молекул хлороформа на 1 молекулу DANS, что сильно влияет на кинетические характеристики спада ВГ. Если в качестве растворителя берется неполярный толуол, то эффект следов растворителя в пленке на характеристики ГВГ проявляется в значительно меньшей степени. Предполагается, что полярный растворитель сильно влияет на фактор локального поля, которое часто оценивается по уравнению Лоренца

$$f(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3}$$

или в более точном приближении через уравнение Онзагера

$$f(\omega) = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon(\omega)}.$$

Эти выражения справедливы строго для сферической симметрии и континуального приближения для диэлектрической среды, окружающей молекулу хромофора. Таким образом, уменьшение интенсивности ВГ необязательно связано с изменением средней ориентации молекул хромофора (см. уравнение (7)). Однако последняя может также меняться из-за изменений в локальном поляризующем поле вследствие молекулярной неомогенности.³³ Все это отличается от представлений, согласно которым уменьшение интенсивности ВГ после выключения поляризующего поля (обычно именно так проводится эксперимент) связано только с изменением средней ориентации хромофора. Вывод авторов статьи³³ сделан на том основании, что в эксперименте наблюдалось уменьшение интенсивности ВГ, когда поляризующее поле не выключалось.

Наиболее интересным представляется изучение спада интенсивности ВГ после выключения внешнего электрического поля. Характеристическое время спада ВГ определяет стабильность работы нелинейного оптического элемента. Особенности кинетики спада ВГ позволяют получить сведения о процессах релаксации полимерных цепей и низкомолекулярных добавок, ориентированных электрическим полем. Выше отмечалось, что в различных работах было обнаружено большое разнообразие закономерностей, которым подчиняется этот спад: экспоненциальная, с выходом на постоянное значение,³³ сумма двух экспонент (см. уравнение (12)),^{5, 40–42} замедленная экспонента, представленная эмпирической функцией (14), сумма двух замедленных экспонент (см. уравнение (14а))^{13, 57} и т.д.

Необходимо отметить, что все эффекты, связанные с ГВГ и наблюдаемые при многократном зарядении полимерной пленки, при изменении содержания растворителя в образце, после выключения поляризующего поля в значительной степени, а иногда и полностью, зависят от величины поверхностного заряда и кинетики его релаксации. Таким образом, для получения правильных выводов параллельно с измерением характеристик ВГ необходимо следить за изменением внешнего электрического поля, связанного с зарядами, захваченными на поверхности и в объеме полимерной пленки. Между поверхностным потенциалом, внешним электри-

ческим полем $E(t)$ и захваченным зарядом существует простая связь:

$$E(t) = \frac{U(t)}{d},$$

$$U(t) = \frac{d\sigma(t)}{\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^d (d-x)\rho(x,t)dx, \quad (18)$$

где d — толщина пленки, $\sigma(t)$ — плотность заряда на поверхности пленки, $\varepsilon\varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость полимерного образца, $\rho(x,t)$ — объемная плотность заряда одного знака в объеме полимера на расстоянии x от поверхности.

В работе³¹ впервые проведено одновременное измерение кинетики спада восприимчивости второго порядка и поверхностного потенциала пленки РММА, содержащей 4 мас.% DANS, после зарядения коронным разрядом. Установлено, что при температурах измерения выше и ниже T_g ($T_g = 88^\circ\text{C}$) изменения релаксации нормализованного поверхностного потенциала U/U_0 и восприимчивости χ/χ_0 аналогичны. Для объяснения экспериментальных результатов в изученной полимерной системе «хозяин–гость» использовалась динамическая модель, учитывающая броуновское движение хромофоров, влияние электрического поля и ограничения, накладываемые полимерной матрицей. Модель содержит четыре параметра: D_{rot} (коэффициент вращательной диффузии); $a = \mu E/kT$; $b = v(g_1 - g_2)(E^2/kT)$ и θ_0 (угол конуса, в котором колеблется молекула хромофора). Здесь μ — постоянный дипольный момент хромофора, $v(g_1 - g_2)$ — разность поляризуемостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси молекулы хромофора. Небольшие различия в кинетике падения U и $\chi^{(2)}$ авторы статьи³¹ объяснили тем, что изменение $\chi^{(2)}$ связано скорее не с поверхностным потенциалом, а со средним вращательным моментом $\langle T \rangle$, действующим на диполь хромофора во внешнем электрическом поле,

$$\langle T \rangle = \int_0^\pi T(\theta)p(\theta,t) \sin \theta d\theta,$$

где $T(\theta) = \mu E \sin \theta - E^2 \cos \theta \sin \theta v(g_1 - g_2)$.

Совпадению кривых спада $\chi^{(2)}$ и $\langle T \rangle$, вряд ли следует придавать большое значение, так как величина $v(g_1 - g_2)$ получена из экспериментальных значений $\chi^{(2)}$, а не из независимых данных. В любом случае, в рассматриваемых экспериментах кинетика спада $\chi^{(2)}$ определяется либо непосредственно, либо через $\langle T \rangle$ по уменьшению поверхностного потенциала. Вопросы о том, чем вызвано уменьшение U и каков механизм этого явления, в статье³¹, как, впрочем, и в других публикациях, не затрагиваются.

В практическом плане главными задачами рассмотренных работ было получение полимерных пленок с большими значениями $\chi^{(2)}$, максимально долго не изменяющимися со временем и под действием внешних факторов. Уменьшение $\chi^{(2)}$ (быстрое или затянущее для различных полимеров при комнатной температуре) свидетельствует о разном тепловом разупорядочивании ориентации хромофоров. Исходя из этого, можно ожидать, что электрическое поле вызывает ориентацию хромофоров не только при высоких T_g , но и при комнатной температуре, и в результате получить полимерные пленки с нелинейными характеристиками, которыми можно управлять, изменяя внешнее электрическое поле в обычных условиях. В работе⁵⁸ на простой системе РММА + 2-метил-4-нитроанилин (MNA) при подаче переменного напряжения различной частоты на образец, состоящий из пленки, нанесенной на подложку из стекла, и двух металлических электродов с зазором между ними 25 мкм, были зафиксированы две составляющие ответного сигнала

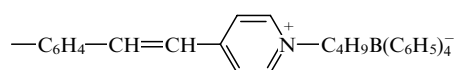
ГВГ при комнатной температуре. Первая составляющая, связанная с ориентацией молекул хромофора, — медленная, проявляется до $3 \cdot 10^2$ Гц, отстает по фазе и уменьшается по амплитуде с увеличением частоты синусоидального напряжения. Вторая составляющая, по-видимому, обусловленная вкладом в ГВГ восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$, — быстрая. Она характеризуется постоянной амплитудой до максимальной частоты переменного поля $2 \cdot 10^4$ Гц и совпадает с ней по фазе. Изменение медленной составляющей сигнала ВГ определяется временем вращательной релаксации ориентированных молекул хромофора в матрице РММА, которое составляет $\sim 10^{-2}$ с при комнатной температуре.

Полимерные пленки рассмотренного типа могут быть использованы для разработки быстродействующих нелинейных оптических устройств нового типа, управляемых внешним электрическим полем. Для получения устойчивой во времени ГВГ необходимо стабилизировать ориентированное состояние хромофоров, так как процесс электрической поляризации выводит систему из равновесного состояния и после выключения коронного разряда дипольные хромофоры стремятся разупорядочить свою ориентацию. Это неизбежно приводит к падению интенсивности второй гармоники, особенно если происходит быстрое уменьшение поверхностного потенциала. Предложено несколько способов, позволяющих минимизировать разупорядочивание хромофоров.

1. Синтез полимеров с высокой T_g и, следовательно, с небольшим свободным объемом при комнатной температуре. Это обеспечивает низкие подвижности заряженных частиц и длительное сохранение поверхностного потенциала и нелинейных свойств. В качестве примера можно назвать полиимиды, имеющие $T_g > 200^\circ\text{C}$. Однако необходимость использования высоких температур при поляризации приводит к улетучиванию хромофора в системах «хозяин–гость» на основе таких полимеров. Кроме того, в системах «хозяин–гость» концентрация хромофора ограничена, так как он кристаллизуется и пластифицирует полимер при высоких концентрациях.

2. Химическое или фотохимическое сшивание полимера, содержащего в макромолекуле соответствующие сшивающиеся группы, в процессе поляризации при T_g . Механизм влияния сшивания на изменение характеристик ГВГ тот же самый, что и в первом случае, однако этот метод приводит к увеличению оптических потерь за счет неравномерности протекания реакции сшивания в объеме полимера.

3. Синтез полимеров, макромолекулы которых содержат хромофоры, а также группы, обеспечивающие сильное межмолекулярное взаимодействие и соответственно большую жесткость системы. Параллельное исследование ГВГ и поверхностного потенциала в полимерной системе третьего типа было проведено в работе⁵⁹. Синтезирован полиуретан (PU) с гемецианинами в качестве боковых заместителей: $[-1,3-\text{C}_6\text{H}_3(4\text{-CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2)_2-\text{NR}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-]_n-$, где боковой заместитель R имеет строение



Высокая (68 мас.%) концентрация хромофорных групп обусловила высокие значения $\chi^{(2)}$ — до $200 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ ($d_{33} = 100 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$, см. табл. 3). Образование водородных связей между соседними макромолекулами способствует повышению твердости полимера и стабилизации нецентросимметричной структуры. При коронном разряде $\chi^{(2)}$ и U изменяются следующим образом: при комнатной температуре при включении разряда $\chi^{(2)}$ резко возрастает; $\chi^{(2)}$ и U остаются постоянными с увеличением температуры до 145°C

($T_g = 121^\circ\text{C}$), при которой наблюдается быстрое увеличение $\chi^{(2)}$. Дальнейшее нагревание до 190°C приводит к падению значений $\chi^{(2)}$ и U до нуля, при этом пленка становится электропроводящей. Последующее охлаждение пленки начиная со 170°C сопровождается значительным возрастанием величин $\chi^{(2)}$ и U вплоть до 145°C . В процессе охлаждения до комнатной температуры $\chi^{(2)}$ и U изменялись мало. При комнатной температуре после выключения коронного разряда происходило уменьшение поверхностного потенциала до нуля и увеличение $\chi^{(2)}$ на $\sim 20\%$. Последнее, возможно, связано с неколлинеарностью вектора дипольного момента (следующего за направлением электрического поля) и наибольшего компонента тензора β , который после выключения поля может занять положение, соответствующее увеличенному $\chi^{(2)}$. Такая обработка приводила к постоянству $\chi^{(2)}$ по меньшей мере в течение 33 дней. Следовательно, сильное межмолекулярное взаимодействие, обеспечивающее жесткость системы, обуславливает сохранение ориентации хромофорных групп в отсутствие внешнего электрического поля.

Связь между кинетическими параметрами поверхностного потенциала U и восприимчивости $\chi^{(2)}$ была изучена в пленках поливинилацетата (PVAc), допированных хромофором DO3.^{28, 60} Для этой системы показано,^{61–63} что при ступенчатом понижении температуры от $T_g = 41.5^\circ\text{C}$ до 35°C изотермическая релаксация удельного объема происходит в течение 4 ч. Рисунок 4 иллюстрирует спад нормализованного значения восприимчивости второго порядка после выключения коронного разряда сразу после температурного скачка и спустя 4 ч. Как видно, спад $\chi^{(2)}$ в обоих случаях хорошо аппроксимируется биэкспоненциальной функцией

$$\left(\frac{I(-2\omega, t)}{I(0)}\right)^{0.5} = \varphi \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \varphi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (19)$$

где $\varphi = 0.35$, $\tau_1 = 2.3$ мин и $\tau_2 = 116$ мин. Полная релаксация удельного объема приводит к значительному замедлению как быстрой, так и медленной составляющей: при 35°C в случае нерелаксированной пленки кинетические кривые спада $\chi^{(2)}$ характеризуются параметрами $\varphi = 0.35 \pm 0.05$, $\tau_1 = 0.6 \pm 0.1$ мин, $\tau_2 = 8 \pm 0.5$ мин, тогда как для релаксированной пленки $\varphi = 0.35 \pm 0.05$, $\tau_1 = 2.0 \pm 0.3$ мин, $\tau_2 = 28 \pm 2$ мин.

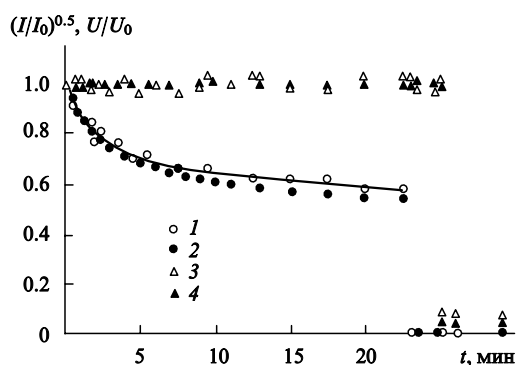


Рис. 4. Спад интенсивности второй гармоники и поверхностного потенциала во времени для образцов PVAc + 2 мас.% DO3 (1) и РММА + 5 мас.% DO3 (2).

1 — сигнал второй гармоники для PVAc + 2 мас.% DO3, выдерживание в течение 5 мин при 43°C , затем зарядка коронным разрядом в течение 2 мин при 23°C ; 2 — поверхностный потенциал для РММА + 5 мас.% DO3, зарядка коронным разрядом в течение 10 мин при 23°C , измерения при 23°C ; 3 — сигнал второй гармоники; 4 — поверхностный потенциал; кривая построена по уравнению (19) с параметрами $\varphi = 0.3$, $\tau_1 = 2.3$ мин, $\tau_2 = 115$ мин.

Измерения кинетических кривых падения $\chi^{(2)}$ и U при 23°C показали практически полную их идентичность, причем $\varphi = 0.3 \pm 0.05$, $\tau_1 = 2.1 \pm 0.3$ мин, $\tau_2 = 110 \pm 5$ мин. Следовательно, ГВГ в пленках PVAc + DO3 полностью управляется поверхностным потенциалом, т.е. нанесенными на пленку зарядами вследствие коронного разряда в интервале от T_g до 23°C. Прямое подтверждение данного вывода было получено при использовании эффективного метода удаления поверхностного заряда: пленка в течение 15 с погружалась в насыщенный водный раствор NaCl, это приводило к исчезновению ГВГ и поверхностного потенциала (см. рис. 3). Предварительные эксперименты показали,²⁹ что другие методы удаления поверхностного заряда, описанные в литературе, — выдерживание во влажной атмосфере, контакт с заземленным металлическим электродом и т.д. — неэффективны. На примере ненабухающей в воде пленки PMMA + DO3 было показано, что исчезновение поверхностного заряда не связано с набуханием и пластифицированием PVAc при кратковременном погружении в водный раствор. Поведение ГВГ в этой пленке при удалении поверхностного заряда аналогично поведению ГВГ в пленке PVAc + DO3 (см. рис. 3).⁶⁴ Для последней системы достаточно использовать просто дистиллированную воду, т.е. заряженные частицы растворяются в воде; циклы разряд-заряд можно проводить многократно без изменения нелинейных оптических и электрических характеристик; заряженная пленка сохраняет неизменным поверхностный потенциал и $\chi^{(2)}$ в течение нескольких месяцев (время наблюдения) при хранении в обычных условиях. На основании этих результатов можно сделать однозначный вывод, что весь заряд сосредоточен непосредственно на поверхности пленки. В таком случае поверхностный потенциал определяется первым членом уравнения (18).

При зарядении пленки отрицательным коронным разрядом на поверхность осаждаются преимущественно ионы CO_3^- (см.^{65,66}). Дальнейшая судьба осажденных ионов зависит от характеристик полимерной системы. Во-первых, нельзя предположить электронную проводимость в пленках. Даже если считать, что хромофоры могут быть электронными транспортными центрами, их концентрации 2–5 мас.% явно недостаточно для эффективного транспорта электронов (или дырок) через пленку, так как среднее расстояние между соседними транспортными центрами не должно превышать $\sim 15 \text{ \AA}$.⁶⁷ Кроме того, вероятно, нужно исключить проникновение ионов в объем пленки. В пользу этого говорит тот факт, что после обработки полимерной пленки в растворе электролита поверхностные заряды практически полностью удаляются (см. рис. 4).

Процесс уменьшения поверхностного потенциала, состоящий из относительно быстрой (сотни секунд) и медленной стадий, хорошо известен и наблюдался для различных полимерных пленок, не содержащих низкомолекулярных хромофоров, заряженных коронным разрядом (см. статью³⁰ и библиографию в ней). При этом для разных полимеров на быстрой стадии значение поверхностного потенциала меняется от нескольких до десятков процентов от начальной величины. Предполагается, что быстрый спад связан с дрейфом ионов и захватом их у поверхности пленки в поляризационные или структурные ловушки. Медленный экспоненциальный спад, по-видимому, связан со стоком захваченного заряда за счет собственной объемной электропроводности пленок. Скорость этого спада определяется временем максвелловской релаксации τ_M . Полимерные пленки всегда обладают большей или меньшей ионной проводимостью, обусловленной остаточным растворителем или ионной диссоциацией полярных групп макромолекул.^{30,68} Таким образом, спад поверхностного потенциала выражается уравнением

$$U = U_0 \left[\varphi \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + (1 - \varphi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right],$$

где $\tau = (v_l N \sigma)^{-1}$, $\tau_M = \varepsilon \varepsilon_0 / e n \mu$, v_l — термическая скорость ионов, N — концентрация центров захвата, σ — сечение захвата, e — заряд электрона, n и μ — соответственно концентрация и подвижность свободных носителей заряда в объеме полимера.

Замедление кинетики спада $\chi^{(2)}$ при физическом старении полимера может быть объяснено уменьшением свободного объема полимера. Коэффициент диффузии молекул D в аморфной фазе при $T < T_g$ связан со свободным объемом уравнением (16). Учитывая соотношение Эйнштейна

$$\frac{\mu_d}{D} = \frac{e}{kT},$$

где μ_d — подвижность, получаем, что уменьшение $V_{fr}(T)$ приводит к увеличению τ_M .

VII. Электрооптический коэффициент и нелинейный коэффициент второй гармоники

Идея использования света для передачи информации стала реальной после открытия в 50–60-х годах источников когерентного излучения в УФ-, видимом и ИК-диапазонах, так как они позволяют существенно увеличить емкость передающих оптических систем и многократно превзойти емкость систем миллиметрового диапазона. Однако, кроме когерентных световых источников необходимо было разработать передающие среды, активные оптические элементы, материалы для записи, хранения и воспроизведения оптической информации, которые были бы экономичны, технологичны, высокоэффективны и совместимы с современными микронными устройствами. Наиболее полно этим требованиям в настоящее время удовлетворяют органические полимерные материалы различного химического строения. Полимерные нелинейные оптические системы перспективны для использования в качестве модуляторов световых пучков, световолоконных переключателей, генераторов гармоник лазерного излучения для повышения емкости записи, фоторефрактивных сред для обратимой записи голограмм с дифракционной эффективностью, близкой к 100%, и т.д.^{69–71} Основным параметром, характеризующим электрооптический материал, является электрооптический коэффициент r . Например, для AsGa r составляет $1.43 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$, для LiNbO_3 — $30 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ и существенно (до $100 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$) увеличивается для полимеров.⁷⁰

С одной стороны, электрооптический коэффициент связывает изменение показателя преломления Δn полимера с величиной внешнего электрического поля E : $\Delta n = -0.5 n^3 r E$. С другой стороны, электрооптический коэффициент связан с восприимчивостью второго порядка, которая определяет интенсивность второй гармоники

$$r = -\frac{2\chi^{(2)}}{n^2 \varepsilon}, \quad (20)$$

Если r непосредственно характеризует эффекты модуляции и переключения световых потоков, а также эффективность записи голограмм на фоторефрактивных полимерных материалах, то $\chi^{(2)}$ определяет эффективность преобразования частоты лазерного излучения. В основном, для характеристики электрооптических свойств материала величины r и $\chi^{(2)}$ равноценны, однако в данном обзоре анализируются более многочисленные и детальные работы, связанные с изучением генерации второй гармоники. Кроме того, связь $\chi^{(2)}$ с молекулярными движениями в полимерной матрице непосредственная и более наглядная.

Таблица 3. Нелинейные коэффициенты второй гармоники (d_{ZX}) в различных средах, ориентированных при T_g . Измерения проведены после выключения постоянного электрического поля при установлении стационарных характеристик.

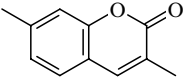
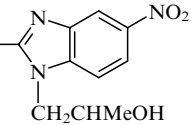
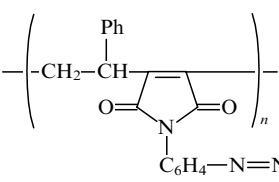
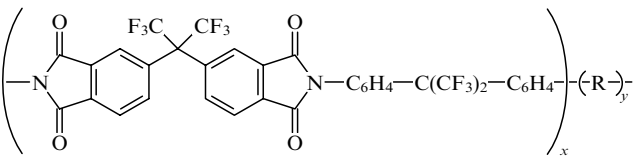
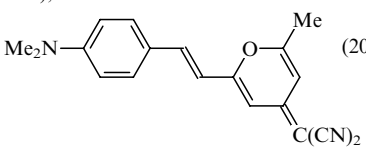
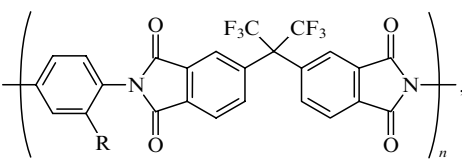
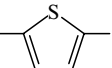
№	Соединение	λ , нм	d_{ZX} , пм·В ⁻¹	Ссылки
1	α -Кварц	1064	$d_{11} = 0.4 - 0.5$	5, 70, 72–74
2	BaTiO ₃	1064	$d_{51} = 17$	73
3	LiTaO ₃	1064	$d_{33} = 19$	73
4	LiNbO ₃	1064	41	73
5	Хозяин — PMMA, гость — DANS (2 мас.%)	1064	1	5
6	Хозяин — напыленный политетрафторэтилен, гость — DANS (10 мас.%)	1064	6.2	75
7	Хозяин — PMMA, гость — DO3	1064	5.8	5
8	Хозяин [–O–C(O)–3-C ₆ H ₃ (OH)–5-C(O)–(CH ₂) ₂ –NR–(CH ₂) ₂ –], где R = (C ₆ H ₄ SO ₂ (CF ₂) ₈ F; гость — хромофор NMePr–C ₆ H ₄ SO ₂ C ₈ X ₁₇ , где X = H ($T_g = 80^\circ\text{C}$), F ($T_g = 83^\circ\text{C}$)	1064	$d_{33} = 3.4$ 3.0	77
9	Хозяин — PMMA, гость — DR1	1064	$d_{33} = 9$	5
10	–[–CHR–CH ₂ –O–C ₆ H ₄ –CMe ₂ –C ₆ H ₄ –O–CH ₂ –CHR–CH ₂ – –NR'–CH ₂ –], где R = –O–C(O)–CH=CHPh — боковые группы, NR' — хромофор, R' = –C ₆ H ₄ CN	1064	4.2	76
11	–[–CH ₂ –CHPh–] _x –[CH ₂ –CRMe–] _y –, где хромофор R = –C(O)–O–(CH ₂) ₂ –C ₆ H ₄ –CH=N–C ₆ H ₄ –NMe ₂	1064	$d_{33} = 12.25$	78
12	Сополимер C(CO ₂ Me)Me=CH ₂ и хромофора Et ₂ N–X–C(O)–NH–(CH ₂) ₂ –O–C(O)–CMe=CH ₂ , где X = 	1064	$d_{33} = 13$	79
13	PA	1542	$d_{33} = 40$	39
14	–[CH ₂ –CRMe–] _n , где R = –C(O)–O–(CH ₂) ₂ –NEt–C ₆ H ₄ –N=N–C ₆ H ₄ –  ($T_g = 151^\circ\text{C}$)	1064	$d_{33} = 16.5$	80
15	(S)-NPP-PHS (см. текст), x, %: 36 48 62 75 90	1064	$d_{33} = 17.8$ 23.7 26.6 29.0 32.0	41
16	–[CH ₂ –CMeR–] _x –[CH ₂ –CMeR'–] _y –, где боковой хромофор R = –C(O)–O–(CH ₂) ₂ –NEt–C ₆ H ₄ –N=N–C ₆ H ₃ R''–NO ₂ , а) R'' = H; R' = –C(O)–OMe, x/y = 1; б) R'' = –COOH; R' = –C(O)–O–CH ₂ –CH–CH ₂ –, x, %: 8  17 30	1320	$d_{33} = 29$ 10.2 24.0 29.0	81
17	–CH ₂ –CMe ₂ –CRMe–C(O)–O–CH ₂ –CH–CH ₂ –, где боковой  хромофор R = C(O)–O–CH ₂ –NMe–C ₆ H ₄ –N=N–C ₆ H ₄ –NO ₂	1320	$d_{33} = 47$	82
18	–[CH ₂ –CMeR–] _{0.9} –[CH ₂ –CMe(COR')–] _{0.1} – R = –C(O)–O–(CH ₂) ₂ –NEt–C ₆ H ₄ –N=N–C ₆ H ₄ –NO ₂ , R' = –NH–C ₆ H ₃ –3-MeNO ₂	1064	$d_{33} = 60$	83
19	–[CH ₂ –CMe(CO ₂ Me)–] _x –[CH ₂ –CRMe–] _y –, где R = –C(O)–O–CH ₂ –C ₆ H ₄ –X=X–C ₆ H ₄ CN, –X=X– = –CH=CH–; y, %: 10.3 16.4 22.5 43.0 –X=X– = –N=N–; y, %: 11.9 16.4 31.5 44.0 49.0 71.7 100.0	1064	$d_{33} = 8.8$ 11.5 12.0 12.0 5.2 21.0 68.0 45.0 32.0 31.0 26.0	84
20	Хозяин — полиимид, гость — DANS или Et ₂ –C ₆ H ₄ –(CH ₂) ₂ –  –C(CN)=C(CN) ₂	1300	$d_{33} = 2.5$ 40	85

Таблица 3 (окончание).

№	Соединение	λ , нм	d_{ZZ} , пм · В ⁻¹	Ссылки
21	 $(T_g = 137^\circ\text{C})$	1338 1542	$d_{31} = 23$ 15	86
22	Хозяин —  (R — группа, которая подвергается сшиванию при фото- или термическом воздействии), гость —  (20 мас.%)	1064	$d_{33} = 13$	87, 88
23	P1 P2 P3 (см. текст)	1064	$d_{33} = 30$ 90 100	46
24	 где R = $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NEt}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Me}$ ($T_g = 240^\circ\text{C}$); $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NEt}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, где $-\text{X}- =$  ($T_g = 227^\circ\text{C}$) $-\text{X}- = -\text{CH}=\text{CH}-$ ($T_g = 229^\circ\text{C}$) $-\text{X}- = -\text{N}=\text{N}-$ ($T_g = 235^\circ\text{C}$)	1064	$d_{33} = 51$	89
25	Линейный полиуретан с хромофорами, направленными перпендикулярно основной цепи	1064	$d_{33} = 67$	92
26	PU (см. текст)	1064	100	59
27	Полиуретаны $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NR}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-]_n$, где R = $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}-\text{NO}_2)$	1064	140–223	93
28	Пленки Ленгмюра–Блоджетт скварилиевого красителя (C_4H_9) ₂ N–C ₆ H ₄ –C ₄ O ₂ –C ₆ N ₄ –N(C ₄ H ₉) ₂	1064	$d_{33} = 125$	94

Стационарные значения нелинейного коэффициента второй гармоники ($d_{33} = 0.5\chi_{ZZZ}^{(2)}$), измеренные (в основном при 20°C) после ориентирования хромофоров в постоянном поле при температуре стеклования для различных полимерных систем приведены в табл. 3. Несмотря на разные условия, соответствующие измерению этой характеристики, можно проследить некоторые общие закономерности. Как видно, системы «хозяин–гость», отличающиеся малыми временами вращательной диффузии, имеют низкие значения d_{33} . Нелинейный коэффициент в полиэфирах с хромофорами в боковых заместителях (№17–19) близок к значениям d_{33} в неорганических кристаллах и заметно возрастает при замене стильбенсодержащих хромофоров на диазогруппы. Как видно, в полимере №19 (в качестве $-\text{X}=\text{X}-$ выступает $-\text{N}=\text{N}-$) значение d_{33} при увеличении концентрации хромофорных групп сначала растёт, достигает максимума

(когда третья часть повторяющихся групп содержит хромофор) и затем постепенно убывает. Убыль связывается с изменением конформации полимера при высоком содержании хромофора. Заметное превышение d_{33} над значениями, измеренными в неорганических кристаллах, имеют полиимиды (№24), отличающиеся высокой температурой стеклования и, следовательно, низкой подвижностью полимерных цепей при комнатной температуре. Наиболее высокие значения $d_{33} \geq 200$ пм · В⁻¹ характерны для полиуретанов (№27), которые после ориентирования приобретают жесткую структуру, обусловленную наличием межмолекулярных водородных связей. Для создания жесткой полимерной сетки используют полиэферы,⁹⁵ в которых хромофорные боковые группы чередуются с циннаматными $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n-\text{R}$ (R — алкильный заместитель), и УФ-облучение.

Известно, что под воздействием УФ-света происходит $[2+2]$ -циклоприсоединение, обеспечивающее раскрытие двойных связей и сшивку соседних боковых групп. Полимеры №16 включают эпокси группы, которые сшиваются в ходе ориентирования в постоянном поле при температуре выше 70°C . Отсутствие влияния эпокси групп (см. №16а и 16б) объяснено тем, что сшивание опережает ориентирование, малоэффективное в жесткой сшитой матрице. Следует добавить, что в полидиацетиленях^{96,97} стабильное ориентированное состояние достигается и в отсутствие внешнего электрического поля, а именно в ходе радиационно-химического или термического синтеза из замещенного диацетилена и образования сшитой трехмерной структуры. При таком синтезе получено значение $d_{33} = 5.57 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$.

Все рассмотренные выше системы содержат хромофоры с внутримолекулярным переносом электрона, в то же время следует ожидать значительных эффектов в полимерных системах, включающих межмолекулярные донорно-акцепторные комплексы. Это заключение сделано на том основании, что в самоорганизованных пленках Ленгмюра–Блоджетт,⁹⁴ состоящих из центросимметричных молекул скварилиевого красителя $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ получено высокое значение восприимчивости второго порядка $\chi_{\text{ef}}^{(2)} = 250 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ ($d_{\text{ef}} = 125$, см. табл. 3, №28). Эффект обусловлен образованием нецентросимметричных межмолекулярных донорно-акцепторных комплексов «Т-формы», в которых донорная аминогруппа одной молекулы ориентирована на центральный четырехчленный акцепторный цикл $(-\text{C}_4\text{O}_2-)$ другой.

С точки зрения практического использования полимерных материалов со стабильными нелинейными характеристиками второго порядка, например в качестве оптических переключателей или модуляторов, существенное значение имеет отсутствие оптического поглощения на длине волны второй гармоники и фотохимическая устойчивость к кислороду воздуха хромофорных групп и молекул.⁹⁸ Первое достигается синтезом соответствующих химических структур, второе — введением в рабочий слой акцепторов кислорода, использованием защитных покрытий. Во всех случаях необходима низкая электропроводность полимерных нелинейных оптических систем.

VIII. Заключение

В полимерных нелинейных оптических системах типа «хозяин–гость» в обычных условиях (температура комнатная и выше — до T_g , диапазон изменения характеристических времен от ~ 0.1 с до ∞) кинетика спада интенсивности ВГ полностью определяется кинетикой изменения поверхностного потенциала. Это объясняется тем, что характеристические времена вращательной диффузии хромофоров меньше времен пролета заряженных частиц через полимерные пленки. Причины уменьшения поверхностного потенциала и особенности данного процесса до настоящего времени изучены недостаточно. В полимерных системах, в которых хромофоры химически связаны с полимерной цепью (боковыми заместителями) или являются фрагментами основной цепи, при температурах ниже T_g поведение ВГ определяется динамическими характеристиками полимерной матрицы. Например, образование полимерной сетки или сильное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей или присутствия заряженных групп определяют стабильную во времени ВГ, не связанную с наличием внешнего электрического поля.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 96-03-34315) и Королевскую шведскую академию наук (проект №1337) за финансовую поддержку.

Литература

1. P. Prasad, D. Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Wiley, New York, 1991. 307 p.
2. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. Т.1. (Под ред. Д.Шелмы, Ж.Зисса). Мир, Москва, 1989. 528 с.
3. *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers. Vol.162*. (Eds J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, D. Ulrich). Dodrecht, Netherlands, 1989. 396 p.
4. *Nonlinear Optical Materials and Devices for Application in Information Technology. Vol.289*. (Eds A. Miller, K. R. Welford, B. Diano). Dodrecht, Netherlands, 1995. 367 p.
5. D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh. *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994)
6. R. M. Corn, D. A. Higgins. *Chem. Rev.*, **94**, 107 (1994)
7. J. Zyss, I. Ledoux. *Chem. Rev.*, **94**, 77 (1994)
8. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994)
9. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961)
10. E. E. Havinga, P. Van Peit. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 816 (1979)
11. G. Meredith, J. Van Dusen, D. Williams. *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982)
12. A. Garito, K. Singer. *Laser Focus*, **80**, 59 (1982)
13. S. E. Barry, D. S. Soane. *Macromolecules*, **29**, 3565 (1996)
14. G. Puccetti. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6463 (1995)
15. Y. Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 209 (1986)
16. J. L. Oudar, D. S. Chemla. *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977)
17. J. L. Oudar. *J. Chem. Phys.*, **67**, 446 (1977)
18. D. P. Shelton, J. E. Rice. *Chem. Rev.*, **94**, 3 (1994)
19. Ж.Нику, П.Твиг. В кн. *Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов*. Т.1. Гл.4. (Под ред. Д.Шелмы, Ж.Зисса). Мир, Москва, 1989
20. J. V. Beitz, J. R. Miller. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4579 (1979)
21. J. R. Miller, J. V. Beitz. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6746 (1981)
22. H. Heitele, M. E. Miche-Beyerle, P. Finckh, W. Rettig. In *Tunneling. Vol.19*. (Eds J. Jortner, B. Pullman). Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1986. P.333
23. H. Heitele, M. E. Miche-Beyerle, P. Finckh. *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 273. (1987)
24. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи химии*, **48**, 2056 (1989)
25. А.Гордон, Р.Форд. В кн. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976. С.168
26. A. Ulman. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2385 (1988)
27. А.В.Ванников, С.Класон, Е.И.Мальцев, R. W. Rychwalski, В.В.Савельев. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 1038 (1997)
28. P. M. Borsenberger, D. S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems. Ch. 1*. Marcel Dekker, New York, 1993
29. G. T. Boyd, C. V. Francis, J. E. Trend, D. A. Ender. *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.*, **8**, 887 (1991)
30. D. K. Das-Gupta. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **25**, 503 (1990)
31. L.-Y. Liu, D. Ramkrishna, H. S. Lackritz. *Macromolecules*, **27**, 5987 (1994)
32. S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler. *Macromolecules*, **27**, 4318 (1994)
33. S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler. *Macromolecules*, **28**, 2429 (1995)
34. S. Schüssler, U. Albrecht, R. Richert, H. Bässler. *Macromolecules*, **29**, 1266 (1996)
35. T. Verbiest, D. M. Burland, C. A. Walsh. *Macromolecules*, **29**, 6310 (1996)
36. A. Kubono, T. Kitoh, K. Kajikawa, S. Umamoto, H. Takezoe, A. Fukuda, N. Okui. *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **31**, L1195 (1992)
37. A. Dhinojwaga, G. K. Wong, J. M. Torkelson. *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.*, **11**, 1549 (1994)
38. J. C. Hooker, J. M. Torkelson. *Macromolecules*, **28**, 7683 (1995)
39. C. Weder, P. Neuenschwander, U. W. Suter, P. Prêtre, P. Kaatz, P. Günter. *Macromolecules*, **28**, 2377 (1995)
40. M. A. Firestone, M. A. Ratner, T. J. Marks. *Macromolecules*, **28**, 6296 (1995)
41. M. A. Firestone, J. Park, N. Minami, M. A. Ratner, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong. *Macromolecules*, **28**, 2248 (1995)
42. M. A. Firestone, M. A. Ratner, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong. *Macromolecules*, **28**, 2260 (1995)
43. D. Turnbull, M. H. Cohen. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959)

44. D.Turnbull, M.H.Cohen. *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961)
45. А.Е.Чалых. *Диффузия в полимерных системах*. Химия, Москва, 1987. 312 с.
46. R.Hagen, O.Zobel, O.Sahr, M.Biber, M.Eckl, P.Strohriegel, C.-D.Eisenbach, D.Haarer. *J. Appl. Phys.*, **80**, 3162 (1996)
47. C.Y.S.Fu, H.S.Lackritz, D.B.Priddy, J.E.McGrath. *Macromolecules*, **29**, 3470 (1996)
48. Y.Zhang, L.Wang, T.Wada, H.Sasabe. *Macromolecules*, **29**, 1569 (1996)
49. O.K.Song, C.H.Wang, H.W.Guan. *J. Appl. Phys.*, **99**, 3540 (1995)
50. T.Goodson, C.H.Wang. *J. Appl. Phys.*, **100**, 13920 (1996)
51. А.Д.Гришина, А.А.Петрова, М.Г.Тедорадзе, С.В.Новиков, А.В.Ванников, В.А.Зверьков. *Хим. физика*, **7**, 499 (1988)
52. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Гл.3. Химия, Москва, 1983
53. L.-Y.Liu, H.S.Lackritz, M.E.Wright, S.Mullick. *Macromolecules*, **28**, 1912 (1995)
54. H.W.Guan, M.A.Pauley, T.Brett, C.H.Wang. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 2615 (1994)
55. C.D.Garton. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **7**, 1814 (1974)
56. D.M.Pai, B.E.Springett. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 163 (1993)
57. T.Goodson and C.H.Wang. *Macromolecules*, **26**, 1837 (1993)
58. T.Sugihara, H.Haga, S.Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 144 (1995)
59. K.-J.Moon, H.-K.Shim, K.-S.Lee, J.Zieba, P.N.Prasad. *Macromolecules*, **29**, 861 (1996)
60. C.Klason, R.W.Rychwalski, A.V.Vannikov, S.I.Anderson, A.T.Ponomarenko. *Ann. Trans. Nordic Rheol. Soc.*, 499 (1996)
61. M.Delin, R.W.Rychwalski, J.Kubat, C.Klason, J.M.Hutchinson. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2955 (1996)
62. R.W.Rychwalski, J.M.Hutchinson, M.Delin, J.Kubat, C.Klason, A.V.Vannikov. In *Proceedings of the XIIth International Congress on Rheology. (Abstracts of Reports)*. Quebec City, 1996. P.648
63. R.W.Rychwalski, J.Vernel, M.Delin, J.Kubat, C.Klason, J.M.Hutchinson, A.V.Vannikov, V.Pelisek. In *The 3rd International Discussion on Relaxations in Complex Systems. (Abstracts of Reports)*. Vigo, 1997. B-13
64. A.V.Vannikov, C.Klason, E.I.Maltsev, R.W.Rychwalski, V.V.Savelyev. *Polym. Eng. Sci.*, (1998) (in the press)
65. M.M.Shahin. *J. Chem. Phys.*, **47**, 4392 (1967)
66. M.M.Shahin. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 322 (1971)
67. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков. *Успехи химии*, **63**, 107 (1994)
68. A.Reiser, M.W.B.Lock, J.Knight. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2168 (1969)
69. K.Meerholz, B.L.Volodin, A.Sandalphon, B.Kippelen, N.Peyghambarian. *Nature (London)*, **371**, 497 (1994)
70. S.Jacobson, P.Landi, T.Findakly, M.Yoon. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 649 (1994)
71. W.E.Moerner, S.M.Silence. *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994)
72. J.Jerphagnon. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser.3*, **1**, 1739 (1970)
73. C.A.Eldering, S.T.Kowel, M.A.Mortazavi, P.F.Brinkley. *Appl. Opt.*, **29**, 1142 (1990)
74. G.A.Lindsay, R.A.Henry, J.M.Hoover, A.Knoese, M.A.Mortazavi. *Macromolecules*, **25**, 4888 (1992)
75. P.K.Wu, G.-R.Yang, X.-F.Ma, A.Cocociela, T.-M.Lu. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2258 (1995)
76. N.Nemoto, F.Miyata, Y.Nagase, J.Abe, M.Hasegawa, Y.Shirai. *J. Mater. Chem.*, **6**, 711 (1996)
77. M.Kamath, C.E.Masse, R.J.Jeng, M.Cazeca, X.L.Jing, J.Kumar, S.K.Tripathy. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. A*, **31**, 2011 (1994)
78. J.-P.Montheard, F.Chatzoopoulos, H.El Amine, A.Cachard, A.Trouillet. *Angew. Makromol. Chem.*, **220**, 75 (1994)
79. A.Mortazavi, A.Knoesen, S.T.Kowel, R.A.Henry, J.M.Hoover, G.A.Lindsay. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, **53**, 287 (1991)
80. E.M.Cross, K.M.White, R.S.Moshrefadeh, C.V.Francis. *Macromolecules*, **28**, 2526 (1995)
81. J.Liang, R.Levenson, C.Rossier, E.Toussaere, J.Zyss, A.Rousseau, B.Boutevin, F.Foll, D.Bosc. *J. Phys. III, Appl. Phys. Matter. Sci., Fluids Plasma Instrum.*, **4**, 2441 (1994)
82. D.Winoto, S.H.Carr. *Polymer*, **36**, 4561 (1995)
83. X.L.Jiang, L.Li, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3629 (1996)
84. G.S'heeren, A.Persoons, P.Rondou, J.Wiersma, M.van Beylen, C.Samyn. *Makromol. Chem.*, **194**, 1733 (1993)
85. A.K.-Y.Jen, K.Y.Wong, V.P.Rao, K.Drost, Y.M.Cai. *J. Electron. Mater.*, **23**, 653 (1994)
86. P.Prêtre, P.Kaatz, A.Bohren, P.Günter, B.Zusset, M.Ahlheim, M.Stähelin, F.Lehr. *Macromolecules*, **28**, 5476 (1995)
87. T.C.Kowalczuk, T.Z.Kosc, K.D.Singer, P.A.Cahil, C.H.Seager, M.B.Meinhardt, A.J.Beuhler, D.A.Wargowski. *J. Appl. Phys.*, **76**, 2505 (1994)
88. T.C.Kowalczuk, T.Z.Kosc, K.D.Singer, A.J.Beuhler, D.A.Wargowski, P.A.Cahil, C.H.Seager, M.B.Meinhardt, S.Ermer. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5876 (1995)
89. D.Yu, L.Yu. *Macromolecules*, **27**, 6718 (1994)
90. D.Yu, A.Gharavi, L.Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11680 (1995)
91. D.Yu, A.Gharavi, L.Yu. *Macromolecules*, **29**, 6139 (1996)
92. N.Tsutsumi, O.Matsumoto, W.Sakai, T.Kiyotsukuri. *Macromolecules*, **29**, 592 (1996)
93. O.Watanabe, M.Tsuchimori, A.Okada. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1487 (1996)
94. G.J.Ashwell. *Adv. Mater.*, **8**, 248 (1996)
95. B.K.Mandal, R.J.Jeng, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **20**, 2469 (1991)
96. B.H.Kim, X.L.Jiang, J.Kumar, C.K.Tripathy. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 2023 (1995)
97. C.K.Tripathy, B.H.Kim, B.Bihari, R.Moody, J.Kumar. *Synt. Met.*, **71**, 1675 (1995)
98. G.A.Lindsay. *Trends Polym. Sci.*, **5**, 91 (1997)

GENERATION OF LASER RADIATION SECOND HARMONIC IN NONCENTROSYMMETRIC POLYMER SYSTEMS

A.V.Vannikov, A.D.Grishina, R.W.Rychwalski, A.T.Ponomarenko

A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

Leninskii prosp., 31, 117071 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-0846

Chalmers University of Technology, Department of Polymeric Materials

S-41296 Gothenburg, Sweden, Fax (31)772-3872

Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences

70, Profsoyuznaya ul., 117393 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)420-2229

Second order nonlinear optical properties in polymeric media and the mechanisms of the generation and the relaxation of the second harmonic of the polarised laser beam are discussed. The relationships between the chemical structure of the polymeric systems and the transport characteristics of the charge carriers, and an influence of the trapped charges on the parameters of the second harmonic relaxation are considered. It is shown that the kinetics of second harmonic relaxation in the polymeric systems of the host-guest type are entirely determined by the decay kinetics of the surface potential.

Bibliography — 98 references.

Received 25th September 1997