

Методи визначення нелінійно-оптичних властивостей полімерних матеріалів

Д.О. Мішуров

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
21, вул. Фрунзе, Харків, 61002, Україна

Полімери з нелінійно-оптичними властивостями – один з нових класів матеріалів для фотоніки та оптоелектроніки. Ці матеріали цікаві при застосуванні їх як подвійників частоти, оптичних запам'ятовуючих пристроїв, електро-оптичних перемикачів і модуляторів. Огляд присвячений критичному аналізу експериментальних і теоретичних методів визначення нелінійних оптичних характеристик хромофорів і хромофорвмісних полімерів на молекулярному і макроскопічному рівні. Існують різні методи, що використовуються для прогнозування нелінійно-оптичних властивостей полімерних матеріалів, і всі вони мають свої переваги і недоліки. Тому, є всі підстави вважати, що поєднання експериментальних методів і квантово-хімічних розрахунків може бути потужним інструментом для правильної інтерпретації та оптимізації нелінійно-оптичних властивостей полімерних матеріалів.

Ключові слова: хромофор, нелінійна оптика, полімери, метод.

На сьогодні фотоніка – область науки і технології, що найбільш динамічно розвивається [1–4]. Такий стрімкий розвиток став можливий завдяки застосуванню нелінійно-оптичних (НЛО) полімерів поряд з традиційними неорганічними кристалами (KN_2PO_4 , LiNbO_3). НЛО полімери з квадратичною сприйнятливістю (полімерні електрети) широко використовуються при створенні матеріалів для високошвидкісних фотонних перемикачів, електрооптичних модуляторів, компонентів оптичних комунікаційних систем тощо [4, 5–16]. Полімерні НЛО матеріали мають ряд переваг у порівнянні з неорганічними кристалами. Вони мають більш швидкий НЛО відгук, прості в обробці та економічні, їхні НЛО властивості можна оптимізувати за рахунок зміни хімічної структури матеріалу [17–19].

При молекулярному дизайні та синтезі нових полімерних електретів одне з основних завдань – формування макроскопічного відгуку полімерного матеріалу в цілому на базі молекулярного НЛО відгуку хромофорів [20–23]. Особливого значення ця проблема набуває для матеріалів, які проявляють квадратичні НЛО властивості [24–27]. Іншим, не менш важливим завданням, є коректне експериментальне визначення НЛО властивостей таких полімерних систем, оскільки правильна інтерпретація експериментальних результатів дає змогу безпосередньо оптимізувати й моделювати макроскопічний НЛО відгук полімерів, що є необхідним критерієм при створенні нових полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями другого порядку.

Для визначення квадратичної сприйнятливості на

молекулярному (β) та макроскопічному (χ^2) рівні, а також нелінійно-оптичного коефіцієнта (d_{eff}) ($d_{ijk} = 1/2 \chi^2_{ijk}$) полімерних НЛО матеріалів експериментальними методами, можуть бути визначені відносна або абсолютна величини нелінійності [4].

Співвідношення, що пов'язують потужність випромінювання другої гармоніки з потужністю основного випромінювання, дають змогу обчислити величину оптичної нелінійності при абсолютних вимірах. На сьогодні існує два абсолютних методи визначення d_{ijk} : фазового синхронізму та параметричної флуоресценції. Ці методи найбільш точні. Однак слід зазначити, що ці методи дуже важко реалізувати, оскільки вони вимагають визначення з високою точністю таких важливих показників як: потужність основної хвилі лазерного випромінювання, потужність випромінювання, що генерує другу оптичну гармоніку та просторовий і тимчасовий розподіл інтенсивності лазерного пучка [28]. Всі ці параметри виміряти з високою точністю надзвичайно важко. Як наслідок – експеримент практично неможливо відтворити через значні розбіжності між виміряними значеннями d_{ijk} .

Натомість, при вимірюванні відносної величини оптичної нелінійності відпадає необхідність абсолютного вимірювання потужностей взаємодіючих хвиль, тому що ці вимірювання не пов'язані з отриманням синхронної взаємодії. Тому сьогодні широко використовуються відносні методи вимірювань генерації другої гармоніки (ГДГ) щодо стандартного зразка з відомими НЛО характеристиками: метод смуг Мейкера (Maker fringes), (гіпер)релеєвське розсіювання світла

(HRS), генерація другої гармоніки, що індукована електричним полем (EFISHG), і сольватохромія [29]. Всі перераховані вище експериментальні методи можна з успіхом використовувати при визначенні НЛО характеристик тонких плівок на основі полімерних матеріалів.

Слід також зазначити, що поряд з експериментальними методами вимірювання НЛО властивостей, застосовуються теоретичні розрахунки молекулярної нелінійної сприйнятливості, що засновані на квантово-хімічних методах [30–33]. До таких методів належать різні напівемпіричні методи MNDO, MINDO/3, AM1 і PM3 і методи *ab initio*, наприклад, метод, заснований на теорії функціонала щільності (*density functional theory*, DFT). Деякі з цих методів спрямовані на визначення НЛО відгуку на молекулярному рівні, в той час як інші – на визначення макроскопічного НЛО відгуку. При цьому значення НЛО відгуку на молекулярному рівні можуть бути отримані зі значень НЛО відгуку на макроскопічному рівні і навпаки, а також розрахований нелінійно-оптичний коефіцієнт з існуючих між цими величинами співвідношень [34–36].

Отже, як було зазначено вище, існує велика кількість експериментальних і теоретичних методів визначення НЛО властивостей полімерних матеріалів, що потребують певного узагальнення. Зважаючи на вищевикладене, метою цього огляду є критичний аналіз експериментальних і теоретичних методів вимірювання нелінійно-оптичних властивостей полімерних матеріалів.

Поляризація НЛО полімерів у електричному полі коронного розряду.

Молекули хромофорів, допованих у полімерну матрицю або хромофорні фрагменти, які ковалентно зв'язані з головними або бічними полімерними ланцюгами [37–60], мають сталий дипольний момент у основному стані. Внаслідок різного напрямку вектора дипольних моментів такі полімерні системи є неупорядкованими і, отже, центросиметричними системами. Перетворення центросиметричних систем у нецентросиметричні здійснюється за рахунок переважного орієнтування дипольних молекул хромофорів або хромофорних фрагментів під дією постійного електричного поля [13, 61–66].

Слід відзначити, що поляризація в електричному полі коронного розряду застосовується як до розчинів хромофорів, так і до тонких полімерних плівок [31, 66]. У разі полімерних тонких плівок поляризація здійснюється за температур, вищих за температуру склування відповідного полімеру (T_g), (метод COPET). Тонкі полімерні плівки, за допомогою методу центрифугування, формуються з розчинів на скляних струмопровідних підкладках (наприклад, зі скла ВК-7, Пірексу, неплавкого кварцу), або, які покриті струмопровідним оксидом олова з індієм (ІТО), для того, щоб підтримувати високе поляризаційне поле [14, 67, 68]. При цьому, товщина плівки становить приблизно 1 мкм,

залежно від концентрації вихідного розчину. Потім зразок одночасно нагрівається та піддається поляризації.

Коронувальний електрод може являти собою голку, розташовану перпендикулярно зразку, або тонкий дріт (один або два), розташовані паралельно до зразка. Для більш рівномірного розподілу коронного розряду додатково можна використовувати сітку (триелектродна схема). Матеріалом електродів і сітки, зазвичай, є вольфрам. У разі голчастого електрода один кінець, який спрямований до зразка, піддається травленню кислотою (наприклад, плавиковою кислотою) для зменшення кривизни радіуса наконечника. Відстань кінця вольфрамового електрода від зразка становить 1–2 см. Зразок закріплюється на спеціальному столику з вбудованими всередину нагрівальними елементами. Температурний контроль здійснюється за допомогою термопар, приєднаної до датчика температури.

Висока напруга (5–10 кВ), позитивна або негативна, подається на вольфрамовий електрод, а скло, покрите ІТО, заземлюється. Коронний розряд з повітря осідає на плівку та заряджає її. Електричний заряд на заземленому електроді утворює навколо плівки електричне поле. Низька поперечна електропровідність у плівці є перевагою COPET. У випадку, коли використовуються електроди у вигляді паралельно розташованих ниток, виникає велика поперечна електропровідність, яка обмежує максимальне електричне поле [14].

Методика EFISHG.

Квадратичну поляризованість на молекулярному рівні (β) можна виміряти за допомогою методу EFISHG у розчині [29, 69, 70]. EFISHG є НЛО відгуком третього порядку. Однак молекули, що мають сталий дипольний момент (μ), вирівнюються при взаємодії з прикладеним постійним електричним полем (E_0). Оскільки прикладене електричне поле діє постійно впродовж проведення експерименту, воно не тільки орієнтує, а й збуджує молекулу в цілому. Отже, нелінійний відгук середовища може бути виражений як [4]:

$$\Gamma = \frac{3}{2} \left[\gamma(-2\omega, \omega, \omega, 0) + \frac{\mu\beta}{5kT} \right], \quad (1)$$

де: Γ – істотна кубічна поляризованість, що є сумою кубічної та квадратичної поляризованості і відмінна від нуля для всіх матеріалів; $\gamma(-2, \omega, \omega, 0)$ – внесок кубічної поляризованості; k – стала Больцмана

Слід зазначити, що, зазвичай, значення кубічної поляризованості дуже малі і ними можна знехтувати.

Виходячи з рівняння (1), можна зробити висновок, що незалежно визначення дипольного моменту (μ), дає змогу знайти β на необхідній частоті випромінювання, тобто $\beta(\omega)$. Розрахована таким чином молекулярна квадратична поляризованість є векторним компонентом (β_{vec}). Тензорний компонент $\beta_{zzz}(-2\omega, \omega, \omega) = \beta_{ct}$ (z молекулярна вісь, яка задається вздовж осі переносу заряду молекули, тобто напрямку дипольного моменту) є основною складовою β_{vec} , оскільки для більшості НЛО

хромофорів, а також хромофорвмісних полімерів основний дипольний момент і дипольний момент переходу з основного у збуджений стан дуже тісно пов'язані між собою. Отже, при розрахунку молекулярної квадратичної поляризованості іншими компонентами можна знехтувати.

При визначенні макроскопічного НЛО відгуку методом EFISHG [29, 71–73] зразок полімерної плівки, нанесеної на скляну струмопровідну підкладку, спочатку піддається поляризації. При цьому сила струму коронного розряду повинна становити приблизно 1 мА. Важливо відзначити, що поляризація, що дає змогу молекулам хромофору, або хромофорним фрагментам функціоналізованих полімерів вирівнятися уздовж осі прикладеного електричного поля, проводиться протягом всього експерименту аж до моменту охолодження зразка, що дає змогу визначити підвищення і спад сигналу ГВГ. Спектральна поглинальна здатність плівки також контролюється лазером (як поляризованим, так і неполяризованим) для того, щоб вивчати фактор впрядкованості плівки.

Фундаментальне нагнітання основного випромінювання, зазвичай, здійснюється лазером з модуляцією добротності, імпульсом випускання 10–50 нс, енергією 100–200 мДж з частотою 10–50 Гц. Лазерний промінь слабо сфокусований, пляма променя має бути діаметром приблизно 50–100 мкм як у випробуваному зразку, так і у зразку порівняння. Квадратична поляризованість визначається за допомогою фотопомножувачів, і сигнали відправляються на обробку апаратури, наприклад, цифровий осцилограф. Після того, як нелінійність полімерної плівки досягла стійкого стану, можуть бути виміряні макроскопічні НЛО характеристики. Для розрахунків НЛО відгуку на макроскопічному рівні, як правило, застосовують метод смуг Мейкера, на якому варто зупинитися детально [74].

Метод смуг Мейкера.

У методі смуг Мейкера [74–76] НЛО властивості тонких полімерних плівок на скляних підкладках вимірюються щодо зразка порівняння, яким може слугувати добре охарактеризований неорганічний кристал (наприклад, кварц, KDPADP)[29]. При проведенні подібних відносних вимірів застосовується схема подвійного променя, при якій лазерний промінь розділяється на два. Потім один промінь використовується для генерації другої оптичної гармоніки ($P_{2\omega}$) у досліджуваному зразку, а другий промінь використовується для генерації другої гармоніки в каналі порівняння з відомим кристалом ($P_{2\omega}^R$). При повороті плоскопаралельного зразка навколо осі, перпендикулярної до напрямку лазерного променя на кут θ , потужність другої гармоніки періодично змінюється, оскільки при цьому змінюється ефективна довжина взаємодії та фазовий розклад (Δk). Залежність $P_{2\omega}/P_{2\omega}^R \approx \sin^2(\Delta k l/2)$ від функції $\Delta k l$ виглядає як послідовність максимумів і мінімумів, відомих як смуги Мейкера. При цьому,

величина фазового розкладу визначається як [76]:

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{\pi}{l_c(\theta)} = \frac{4\pi(n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{\lambda}, \quad (2)$$

де: l_c – когерентна довжина зразка; n_{ω} і $n_{2\omega}$ – показники заломлення для основної хвилі і хвилі другої гармоніки відповідно.

Якщо напрямок хвильових векторів (k) основної хвилі випромінювання і хвилі випромінювання другої гармоніки складає всередині полімерної плівки кут θ з нормаллю до її поверхні, то ефективна товщина плівки дорівнює:

$$d_{\text{эф}} = d \cos \theta, \quad (2a)$$

де: d – товщина зразка; θ – кут між нормаллю до поверхні зразка та напрямком поширення лазерного променя.

Зважаючи на вищевикладене, інтенсивність випромінювання другої гармоніки можна записати як [36]:

$$I_{2\omega} \approx (\chi_{ijk}^{(2)} I_{\omega})^2 \frac{\sin^2(\Delta k l/2)}{(\Delta k l/2)^2}. \quad (3)$$

Крім того, екстраполяція пікової $P_{2\omega}$ до $\theta = 0$, і порівнювання цих значень з аналогічними значеннями для зразка порівняння дає змогу отримати відносну величину для нелінійно-оптичного коефіцієнта $d_{\text{эф}}$:

$$|P_{2\omega}| = \varepsilon_0 d_{\text{эф}} |E_{\omega}|^2. \quad (4)$$

Перевагою методу смуг Мейкера є те, що цей метод не вимагає точних абсолютних вимірювань потужностей основного випромінювання і випромінювання другої гармоніки, а також знання поздовжньої модової структури нагнітання лазера, оскільки вплив у декількох режимах однаковий у досліджуваному зразку і зразку порівняння. До недоліків цього методу можна віднести те, що необхідною вимогою є добре охарактеризований зразок порівняння, характеристикам якого можна довіряти, в умовах проведення експерименту. Також в цьому методі, для спостереження будь-яких коливань потужності нагнітання, використовується схема подвійного променя, що збільшує кількість оптики і детекторів у експерименті. Нарешті, цей метод вимагає додаткового вимірювання когерентної довжини зразка.

Гіперрелеєвське розсіювання світла (HRS).

Метод HRS – відносно простий спосіб визначення НЛО відгуку на молекулярному рівні в розчинах функціоналізованих мономерів і полімерів на їх основі без попереднього використання поляризації [77–83]. Тому вимірювання НЛО властивостей за допомогою методу HRS, на відміну від методу EFISHG, можна проводити для неполярних молекул (наприклад, октуполярних та іонних), що є безперечною його перевагою. Крім того, цей метод не вимагає незалежно визначати μ і β . За допомогою HRS методу ізотропний розчин неполярних молекул піддається дії потужного лазерного випромінювання, а потім реєструється інтенсивність

випромінювання другої гармоніки [79]:

$$I_{2\omega} = \left[(I_{\omega} \times T_{\omega}^{solv})^2 G \right] \left(N_{solv} \langle \beta_{solv}^2 \rangle + N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle \right), \quad (5)$$

де: I_{ω} – інтенсивність основного лазерного випромінювання; T_{ω}^{solv} – передача основного випромінювання для розчинника; G – фактор, що враховує експериментальну геометрію сигналу; N_{solv} і N_{sol} – кількісна густина розчинника і розчину відповідно, молекул/см³; β_{solv}^2 і β_{sol}^2 – квадрат усередненої квадратичної молекулярної поляризованості розчинника і розчину відповідно.

Сольватохромний метод.

Цей метод заснований на сольватохромному ефекті, тобто залежності зміни спектра поглинання (випромінювання) молекул, які мають постійний дипольний момент, від зміни сольватувальної здатності розчинника. Необхідно відзначити, що хоча цей метод і називається сольватохромним, однак тільки частина його заснована на сольватохромному ефекті. Перевагою цього методу є очевидна простота. Для його реалізації потрібні спектрофотометр і дієлькометр для визначення діелектричної проникності. Проте, у ряді робіт висловлюється думка про те, що цей метод досить грубий для розрахунку нелінійного молекулярного відгуку. У той же час, подальші дослідження показали, що сольватохромний метод добре корелює з іншими експериментальними методами визначення молекулярних НЛЮ характеристик (наприклад, EFISHG), а також з квантово-хімічними розрахунками [84 – 86].

Відомо, що молекулярна квадратична поляризованість хромофорів, а також функціоналізованих мономерів і полімерів на їх основі може бути визначена згідно з дворівневою квантово-механічною моделлю [87, 88]:

$$\beta_z(-2\omega, \omega, \omega) = \beta_{CT} = \frac{3}{2\varepsilon_0 h^2} \frac{\omega_{eg}^2}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} (\mu_e - \mu_g) (\mu_{eg})^2, \quad (6)$$

де: ω_{eg} – кругова (циклічна) частота переходу молекули з основного у збуджений стан; μ_{eg} – дипольний момент переходу з основного у збуджений стан; μ_g і μ_e – дипольні моменти в основному і збудженому стані відповідно.

Усі параметри, які наведені в рівнянні (6), можуть бути визначені за допомогою спектроскопічних вимірювань. Значення ω_{eg} і μ_{eg} визначаються за допомогою спектрів поглинання у відповідному розчиннику. Енергія переходу з основного на збуджений стан (Франк-Кондоновський) перебуває у відповідності з λ_{max} довгохвильової смуги поглинання ($\omega_{eg} = 2\pi c / \lambda_{max}$) в UV-VIS абсорбційних спектрах молекул [1, 14]. Згідно з основними положеннями квантової механіки, значення μ_{eg} може бути визначено, виходячи з розрахунку площі під довгохвильовою смугою поглинання [89]:

$$\int \varepsilon_N(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 \omega_{eg} N_A f^2}{3 \ln 10 \varepsilon_0 c h} \frac{f^2}{n} \mu_{eg}^2, \quad (7)$$

де: $\int \varepsilon_N(\omega) d\omega$ – площа під довгохвильовою смугою поглинання; f – фактор локального поля; h – стала Планка; c – швидкість звуку в вакуумі; n – показник заломлення; N_A – число Авогадро;

Значення μ_g може бути встановлене при визначенні діелектричної проникності для декількох концентрацій, виходячи з рівняння Debye-Guggenheim [84]:

$$\mu_g^2 = \frac{\varepsilon_0 3kT}{N_A} \frac{9}{(\varepsilon_S + 2)(n_S^2 + 2)} \frac{M}{\rho_S} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} \right)_0, \quad (8)$$

де: M – молярна маса розчиненої речовини; ω – масова фракція; ε_S , n_S і ρ_S – діелектрична проникність, показник заломлення і густина чистого розчинника відповідно; ε_0 – діелектрична проникність у вакуумі.

Для визначення значення μ_e використовували сольватохромний ефект. Відповідно до теорії Аббе, якщо припустити, що μ_e і μ_g спрямовані паралельно один щодо одного, і, якщо змінами поляризованості та переорієнтацією диполів розчинника при збудженні можна знехтувати, сольватохромний зсув можна записати [84, 87] як:

$$h(\omega_{eg}^S - \omega_{eg}^V) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \left[2(\mu_e^{sl} - \mu_g^{sl}) \mu_g^{sl} \left(\frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 2} \right) - \left(\frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} \right) + \left[(\mu_e^{sl})^2 - (\mu_g^{sl})^2 \right] \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} \right], \quad (9)$$

де: ω_{eg}^S – кругова частота переходу у відповідному розчиннику; ω_{eg}^V – кругова частота переходу у вакуумі; a – кавітаційний радіус, який займає молекула.

Згідно з даними роботи [80], обґрунтованим наближенням для a є: $a = r_u + 0,5r_v$. Це наближення виконується за умови: $r_u < r_v < 2r_u$, де r_u і r_v – сферичний радіус розчину і чистого розчинника відповідно:

$$r_u = \left(\frac{3M_u}{4\pi N_A \rho_u} \right)^{1/3}; \quad r_v = \left(\frac{3M_v}{4\pi N_A \rho_v} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

де: M_v , ρ_v , і M_u , ρ_u – молекулярна маса і густина чистого розчинника та розчину відповідно; N_A – число Авогадро.

Відповідно до рівняння (10), μ_e можна визначити, якщо значення ω_{eg}^S виміряні для декількох розчинників з різними значеннями діелектричної проникності і відомими значеннями a і μ_g .

Після визначення значень молекулярного НЛЮ відгуку хромофорів у допованих полімерних системах або функціоналізованих полімерів, формуються тонкі плівки на скляних підкладках, які піддаються орієнтації за допомогою поляризації у полі коронного розряду, як описано вище. Макроскопічну квадратичну поляризованість таких тонких полімерних плівок, у цьому випадку, можна розрахувати згідно з лінійною моделлю твердого орієнтованого газу [90]:

$$\chi^{(2)} = N\beta F \langle \cos^3 \theta \rangle, \quad (11)$$

де: N – молекулярна щільність хромофора, молекул/см³;

F – кореляційний фактор локального поля; $\langle \cos^3 \theta \rangle$ – усереднений фактор вирівнювання:

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = (0,6\Phi)^{1/2}. \quad (12)$$

Фактор впорядкованості (Φ) може бути розрахований відповідно до рівняння [91]:

$$\Phi = 1 - \frac{A_1}{A_0}, \quad (13)$$

де: A_0 і A_1 – значення абсорбції полімерної плівки до і після впливу поляризації відповідно.

Квантово-хімічні розрахунки.

У напівемпіричних методах квантової хімії, заснованих на наближенні Хартрі-Фока, використовуються уявлення щодо хвильової функції як характеристики стану квантової системи (тобто ці методи вирішують рівняння Шредінгера). При використанні цих методів, у принципі, можуть бути отримані досить точні результати визначення молекулярних НЛЮ властивостей хромофорів. Однак для цього необхідний повний облік енергії корельованого руху електронів і уявлення атомних орбіталей, які не містять похибки базисного набору. На сьогодні такі розрахунки можливі тільки для порівняно простих молекул.

Література

1. Prasad P., Williams D. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. – New York: Wiley & Sons, 1991. – 307 p.
2. Samyn C., Verbiest T., Persoons A. // Macromol. Rapid Commun. – 2000. – **21**, № 1. – P. 1–15.
3. Peyghambarian N. // Int. J. Optics and Photonics. – 2007. – **1**, № 1. – P. 7–13.
4. Dalton L. // Adv. Polymer Sci. – 2002. – **158**. – P. 1–86.
5. Marder S. R., Kippelen B., Jen A. K. Y., Peyghambarian N. // Nature. – 1997. – **388**, № 6645. – P. 845–851.
6. Jacobson S., Landi P., Findakly T., Yoon M. J., Stamatoff J. // J. Appl. Polymer Sci. – 1994. – **53**, № 5. – P. 649–663.
7. Moerner W.E., Silence S.M. // Chem. Rev. – 1994. – **94**, № 1. – P. 127–155.
8. Viswanathan N. K., Kim Yu D., Bian S., Williams J., Liu W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S.K. // J. Mater Chem. – 1999. – **9**, № 9 – P. 1941–1955.
9. Shishido A. // Polym J. – 2010. – **42**, № 7. – P. 525–533.
10. Hrozhyk U. A., Serak S. V., Tabiryanyan N. V., Hoke L., Steeves D. M., Kimball B. R. // Optic. Express. – 2010. – **18**, № 8. – P. 8697–8704.
11. Kravchenko A., Shevchenko A., Ovchinnikov V., Priimagi A., Kaivola M. // Adv. Mater. – 2011. – **23**, № 36. – P. 4174–4177.
12. Tang T., Zeng F., Wu S.Z., Tong Z., Luo D. B., She W. L. // Opt. Mater. – 2004. – **27**, № 3. – P. 585–590.
13. Yesodha S. K., Pillai C. K. S., Tsutsumi N. // Prog. Polymer Sci. – 2004. – **29**, № 1. – P. 45–74.
14. Kajzar F., Lee K. S., Jen A. K.–Y. // Adv. Polymer Sci. – 2003 – **161**. – P. 1–85.
15. Shi Y.; Zhang C., Zhang H., Bechtel J. H., Dalton L. R., Robinson B. H., Steier W. H. // Science. – 2000. – **288**, № 5463. – P. 119–122.
16. Jecs E., Kreicberga J., Kampras V., Jurgis A., Rutkis M. // Opt. Mater. – 2009. – **31**, № 11. – P. 1600–1607.
17. Kleinpeter E., Bolke U., Kreicberga J. // Tetrahedron. – 2010. – **66**, № 25. – P. 4503–4509.
18. Lee S. M., Rhee B. K., Lee S. H., Lee J. C., Park K. H. // J. Photoscience. – 2003. – **10**, № 2. – P. 203–208.
19. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V. N., Tkachenko I. M., Shekera O. V. // Polymer Sci. Part. A. – 2013. – **55**, № 1. – P. 1–31.
20. Tasaganva R.G., Kariduraganavar M.Y. Inambar S.R. // Synthetic Met. – 2009. – **159**, № 17–18. – P. 1812–1819.
21. Kim T.–D., Lee K.–S., Jeong Y.H., Jo J.H., Chang S. // Synthetic Met. – 2001. – **117**, № 1–3. – P. 307–309.
22. Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Clays K., Persoons A. // J. Mater. Chem. – 1997. – **7**, № 11. – P. 2175–2189.
23. Robinson B. H., Dalton L. R. // J. Phys. Chem. Part. A. – 2000. – **104**, № 20. – P. 4785–4795.
24. Шевченко В.В., Ткаченко І. М., Сидоренко А.В., Шекера О. В. // Докл. НАН України. – 2013. – № 3. – С. 130.
25. Шевченко В.В., Ткаченко І. М., Кононович Ю.Н., Сидоренко А.В., Шекера О. В. // Докл. НАН України. – 2000. – № 7. – С. 136.
26. Шевченко В.В., Ткаченко І. М., Шекера О. В. // Докл.

- НАН України. – 2009. – № 8. – С. 153.
27. Шевченко В.В., Ткаченко И. М., Гомза Ю. П., Близнюк В. Н., Шекера О. В. // Полимер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 243.
28. Shen R. Y. Principles of nonlinear optics. – New York: John Wiley & Sons, 1984. – 576p.
29. Kuzyk M.G., Dirk C.W. (Eds.) – New York: Marcel Dekker, 1998. – P. 655–692.
30. Jensen L., van Duijnen P. Th. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, № 7. – P. 074307.
31. Makwani D., Vijaya R. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. – 2009. – **18**, № 1. – P. 85–97.
32. Balakina M. Yu., Forminykh O. D., Rua F., Branchadell V. // Int. J. Quant. Chem. – 2007. – **107**, №13. – P. 2398–2408.
33. Dalton L., Benight S. // Polymers. – 2011. – **3**, № 3. – P. 1325–1351.
34. Belardini A. // Appl. Sci. – 2012. – **2**, №4. – P. 682–708.
35. Kajikawa K., Nagamori H., Takezoe H., Fukuda A., Ukishima S., Takahashi Y., Ijima M., Fukada E. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – **30**, № 10A. – P. L1737–L1740.
36. Zernike F., Midwinter J. E. Applied Nonlinear Optics. – New York: John Wiley & Sons, 1973. – 256 p.
37. Burland D. M., Miller R. D., Walsh C. A. // Chem. Rev. – 1994. – **94**, № 1. – P. 31–75.
38. Cho B. R., Kim Y. H., Son K. W., Khalil C., Kim Y. H., Jeon S. // Bull Korean Chem. Soc. – 2002. – **23**, № 9. – P. 1253–1256.
39. Yu D., Gharavi A., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**, № 47. – P. 11680–11686.
40. Kim M. H., Jin J. I., Lee C. J., Kim N. J., Park C. H. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2002. – **23**, № 7. – P. 964–970.
41. Fuso F., Padias A. B., Hall Jr, H. K. // Macromolecules – 1991. – **24**, № 8. – P. 1710–1713.
42. Luo J., Qin J., Kang H., Ye C. // Polym. Int. – 2000. – **49**, № 11. – P. 1302–1307.
43. Lindsay G. A., Stenger-Smith J. D., Henry R. A., Hoover J. M., Nissan R. A., Wynne K. J. // Macromolecules – 1992. – **25**, № 25. – P. 6075–6077.
44. Lee J. Y., Kim J. H., Jung W. T. // J. Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – **28**, №2. – P. 329–332.
45. Francis C.V., White K.M., Newmark R.A., Stephens M.G. // Macromolecules. – 1993. – **26**, № 16. – P. 4379–4380.
46. Winkelhahn H. J., Schrader S., Neher D., Wegner G. // Macromolecules. – 1995. – **28**, № 8. – P. 2882–2885.
47. Liu L.Y., Lackritz H.S., Wright M. E., Mullick S. // Macromolecules. – 1995. – **28**, № 6. – P. 1912–1920.
48. Lee S. H., Kim Y. K., Won Y. H. // Macromolecules. – 1999. – **32**, № 2. – P. 342–347.
49. Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zhang K., Liu Y., Ye C., Qin J. // Macromolecules. – 2006. – **39**, № 20. – P. 6951–6961.
50. Tambe S.M., Tasaganva R.G., Jogul J.J., Castiglione D.C. Kariduraganavar M. Y. // J. Appl. Polymer Sci. – 2009. – **114**, № 4. – P. 2291–2300.
51. Fusco S., Centore R., Riccio P., Quatela A., Stracci G., Archetti G., Kuball H. G. // Polymer. – 2008. – **49**, № 1. – P. 186–191.
52. No H. J., Jang H.-N., Jin Cho Y., Lee J.-Y. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 2010. – **48**, № 5. – P. 1166–1172.
53. Li Z.A., Zeng Q., Li Z., Dong S., Zhu Z., Li Q., Ye C., Di C.A., Liu Y., Qin J. // Macromolecules. – 2006. – **39**, № 24. – P. 8544–8546.
54. Tsutsuni N., Matsumoto O., Sakai W., Kiyotsukari T. // Macromolecules. – 1996. – **29**, № 2. – P. 592–597.
55. Ja Lee M., Piao M., Jeong M.-Y., Hae Lee S., Min Kang K., Jeon S.-J., Gun Lin T., Rae Cho B. // J. Materials Chem. – 2003. – **13**, № 5. – P. 1030–1037.
56. Li Z. A., Wu W., Ye C., Qin J., Li Z. // J. Phys. Chem. Part B. – 2009. – **113**, № 45. – P. 14943–14949.
57. Li Z. A., Dong S., Yu G., Li Z., Liu Y., Ye C., Qin J. // Polymer. – 2007. – **48**, № 19. – P. 5520–5529.
58. Li Q., Li Z., Ye C., Qin J. // J. Phys. Chem. Part B. – 2008. – **112**, № 16. – P. 4928–4933.
59. Li Q., Li Z., Zeng F., Gong W., Li Z. A., Zhu Z., Zeng Q., Yu S., Ye C., Qin J. // J. Phys. Chem. Part B. – 2007. – **111**, № 3. – P. 508–514.
60. Park C.K., Zieba J., Zhao C.F., Swedek B., Wijekoon W.M.K.P., Prasad P.N. // Macromolecules. – 1995. – **28**, № 10. – P. 3713–3717.
61. Chaumel F., Jiang H., Kakkar A. // Chem. Mater. – 2001. – **13**, № 10. – P. 3389–3395.
62. Si J., Qiu J., Kitaoka K., Hirao K. // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**, № 4. – P. 2029–2032.
63. Fiorini C., Charra F., Raimond P, Lorin A., Nunzi J.M. // Optic. Lett. – 1997. – **22**, № 24. – P. 1846–1848.
64. Xu G., Liu X., Si J., Ye P., Li Z., Shen Y. // Appl. Phys. B: Laser. Optic. – 1999. – **68**, № 4. – P. 693–696.
65. Guo B., Liu F.S., Zhu L.J., Chena Y., Zhang Q.J., Wang G.M. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – **7**, № 3. – P. 1523–1528.
66. Vilitis O., Fonavs E., Rutkis M. // Latvian J. of Physics and Technical Sci. – 2011. – **48**, № 6. – P. 53–65.
67. Wang R.X., Beling C.D., Fung S., Djuricic A.B., Ling C.C., Li S. // J. Appl. Phys. – 2005. – **97**, № 3. – P. 033504.
68. Su C., Sheu T.K., Chang Y.T., Wan M.A., Feng M.C., Hung W.C. // Synthetic Met. – 2005. – **153**, № 1–3. – P. 9–12.
69. Serbutoviez C., Bosshard Ch., Knopfle G., Wyss P., Pretre P., Gunter P., Schenik K., Chapuis G. // Chem. Mater. – 1995. – **7**, № 6. – P. 1198–1206.
70. Blanchard-Desce M., Alain V., Midrier L., Wortmann R., Lebus S., Glania C., Kramer P., Fort A., Muller J., Barzoukas M. // J. Photochem. Photobiol. A. – 1997. – **105**, № 2–3. – P. 115–121.
71. Pawlik G., Rau I., Kajzar F., Mitus A.C. // Optic. Express. – 2010. – **18**, № 18. – P. 18793–18804.
72. Samoc A., Samoc M., Luther-Davies B., Kolev V.Z., Bagien R.K., Luo X., Zha C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2006. – **446**, № 1. – P. 123–140.

73. Zhang L., Cui D. // *Polymers*. – 2011. – **3**, № 3. – P. 1297–1309.
74. Maker P.D., Terhune R. W., Nisenoff M., Savage C. M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1962. – **8**, № 1. – P. 21–22.
75. Hase Y., Kumata K., Kano S.S., Ohashi M., Kondo T., Ito R., Shiraki Y. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – **61**, № 2. – P. 145–146.
76. Jerphagnon J., Kurtz S. K. // *J. Appl. Phys.* – 1970. – **41**, № 4. – P. 1667–1681.
77. Clays K., Persoons A. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1992. – **63**, № 6. – P. 3285–3289.
78. Clays K., Persoons A., De Mayer L. Modern nonlinear optics. Part 3. *Adv. Chem. Phys.* – New York: Wiley & Sons, 1993. – P. 455–499.
79. Heesink G.L.T., Ruiter A.G.T., van Hulst N.F., Bolger B. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – **71**, № 7. – P. 999–1002.
80. Noordman O.F., van Hulst N.F. // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – **253**, № 1–2. – P. 145–150.
81. Olbrechts G., Strobbe R., Clays K., Persoons A. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1998. – **69**, № 6. – P. 2233–2241.
82. Olbrechts G., Wostyn K., Clays K., Persoons A. // *Optic. Lett.* – 1999. – **24**, № 6. – P. 403–405.
83. Schmalzlin E., Bitterer U., Langhals H., Brauchle C., Meerholz K. // *Chem. Phys.* – 1999. – **245**, № 1–3. – P. 73–78.
84. Bosshard Ch., Knopfle G., Pretre P., Gunter P. // *J. Appl. Phys.* – 1992. – **71**, № 4. – P. 1594–1605.
85. Zadrozna I., Kaczorowska E. // *Struct. Chem.* – 2008. – **19**, № 1. – P. 131–135.
86. Paley S.M., McGill A.R., Howard S.C., Wallance S.E., Harris M.J. // *Macromolecules*. – 1990. – **23**, № 21. – P. 4557–4584.
87. Paley M.S., Harris J.M., Looser H., Baumert J.C., Bjorklund G.C., Jundt D., Twieg R.J. // *J. Org. Chem.* – 1989. – **54**, № 16. – P. 3774–3778.
88. Zhang L., Cai Z., Yu Q., Liang, Z. // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1999. – **71**, № 7. – P. 1081–1087.
89. Zhang X., Li M., Shi Z., Jin R., Wang X., Yan Y., Yi M., Zhang D. // *J. Mater. Sci.* – 2011. – **46**, № 13. – P. 4458–4464.
90. Xie H.Q., Liu Z.H., Huang X.D., Guo J.S. // *Eur. Polymer J.* – 2001. – **37**, № 3. – P. 497–505.
91. Xie H.Q., Huang X.D., Guo J.S. // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1996. – **60**, № 4. – P. 537–542.
92. Makwani, D., Vijaya, R. // *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* – 2009. – **18**, № 1. – P. 85–97.
93. Bredas J.-L. // *Adv. Mater.* – 1995. – **7**, № 3. – P. 263–274.
94. Campagne B., Kirtman B. // *Chem. Phys.* – 1999. – **245**, № 1–3. – P. 213–226.
95. Lipinski J., Bartkowiak W. // *Chem. Phys.* – 1999. – **245**, № 1–3. – P. 263–276.
96. Paineli A. // *Chem. Phys.* – 1999. – **245**, № 1–3. – P. 185–197.
97. Di Bello S., Fragala I., Ratner M.A., Marks T.J. // *Chem. Mater.* – 1995. – **7**, № 2. – P. 400–404.
98. Marder S.R., Perry J.W. // *Science*. – 1994. – **263**, № 5154. – P. 1706–1707.
99. Marder S.R., Groman C.B., Meyers F., Perry J.W., Bourhill G., Bredas J.L., Pierce B.M. // *Science*. – 1994. – **265**, № 5172. – P. 632–635.
100. Jen A.K.J., Cai Y., Bedworth P.V., Marder S.R. // *Adv. Mater.* – 1997. – **9**, № 2. – P. 132–135.

Надійшла до редакції 15 грудня 2014р.

Методы определения нелинейно-оптических свойств полимерных материалов

Д.А. Мишуров

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

Полимеры с нелинейно-оптическими свойствами представляют собой один из новых классов материалов для фотоники и оптоэлектроники. Эти материалы интересны при применении их в качестве удвоителей частоты, оптических запоминающих устройств, электро-оптических переключателей и модуляторов. Обзор посвящен критическому анализу экспериментальных и теоретических методов определения нелинейных оптических характеристик хромофоров и хромофорсодержащих полимеров на молекулярном и макроскопическом уровне. Существуют различные методы, используемые для прогнозирования нелинейных оптических свойств полимерных материалов, и все они имеют свои достоинства и недостатки. Таким образом, есть все основания считать, что сочетание экспериментальных методов и квантово-химических расчетов может быть мощным инструментом для правильной интерпретации и оптимизации нелинейно-оптических свойств полимерных материалов.

Ключевые слова: хромофор, нелинейная оптика, полимеры, метод.

Characterization of the polymer nonlinear optical materials

D.O. Mishurov

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
21, Frunze str., Kharkov, 61002, Ukraine

The polymers with nonlinear optical properties represent one of the new classes of materials for photonics and optoelectronics. These materials are attracting considerable interest in ones for many applications such as frequency doublers, optical storage devises, electro-optic switches, and modulators. This review has devoted a critical analysis of the experimental and theoretical methods of determining the nonlinear optical characteristics of the chromophores and chromophore-containing polymers at the molecular and macroscopic level. Various methods used in order to predict the nonlinear optical properties of polymer materials and all ones have merits and demerits. Therefore, there is good reason that the combination of an experiments and quantum-chemical calculations can be powerful tools for the correct interpretation and optimization the nonlinear optical properties of polymer materials.

Keywords: chromophore, nonlinear optics, polymers, method.