

文章编号: 0253-2239(2007)08-1519-6

两种聚对苯乙炔类衍生物的线性与非线性光学性质*

王芳芳 朱宝华 张 琨 顾玉宗 郭立俊

(河南大学光学与光电子技术研究所, 物理与电子学院, 开封 475004)

摘要: 采用吸收光谱、荧光光谱和皮秒 Z-扫描等实验方法研究了侧链长度的不同对聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)]对苯乙炔(MEH-PPV)和聚(2,5-二辛氧基)对苯乙炔(DO-PPV)两种聚对苯乙炔(PPV)衍生物光学性质的影响,并用 π -电子共轭结构理论和共振、非共振增强理论进行了分析。结果表明,侧链较长的 MEH-PPV 的吸收峰和荧光发射峰比 DO-PPV 相应的吸收和荧光峰均有所红移;侧链结构及共振增强使得 MEH-PPV 的三阶非线性极化率比 DO-PPV 增强了近两个量级,并在 532 nm 激发时, $\chi^{(3)}$ 具有最大值 9.30×10^{-10} esu。

关键词: 光谱学; 聚对苯乙炔衍生物; 三阶非线性极化率; Z-扫描; 共振增强; π -电子共轭结构

中图分类号: O621.22 文献标识码: A

Linear and Nonlinear Optical Properties of Two PPV Derivatives

Wang Fangfang Zhu Baohua Zhang Kun Gu Yuzong Guo Lijun

(Institute of Optics and Optoelectronics Technique, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: The effect of side chains with different length on the optical properties of two PPV derivatives, poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylenevinylene) and poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene), was investigated by absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and picosecond Z-scan technique. The optical properties of two derivatives were discussed using the theories of π -electron conjugated structure and resonant/non-resonant enhancement, respectively. The obtained results demonstrated that the absorption and fluorescence emission bands of MEH-PPV shift towards the long wavelength direction compared with the counterparts of DO-PPV. Furthermore, the side chains also affect the third-order nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$ of PPV polymers. Under the resonant excitation, the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of MEH-PPV at 532 nm is two orders of magnitude larger than that of DO-PPV, and reached a maximum of 9.30×10^{10} esu.

Key words: spectroscopy; PPV derivative; third-order nonlinear susceptibility; Z-scan technique; resonant enhancement; π -electron conjugated structure

1 引 言

聚对苯乙炔 [Poly(p-phenylenevinylene), PPV] 是苯和乙炔的共聚物,它本身几乎不溶于任何溶剂,为提高其在有机溶剂中的溶解度,通常将不同的侧链连接在 PPV 的主链上,形成一系列 PPV 的衍生物。不同侧链的引入对 PPV 的光学性质有重要的影响^[1,2],例如随侧链长度的增加 PPV 的吸收和发射光谱向长波方向移动,而且其电子亲和势也

会发生变化^[3]。

PPV 及其衍生物具有苯环和双键交替的易离域化的 π -电子共轭结构和可掺杂性,其结构易于剪裁,可以通过分子设计改变主链或侧链的结构来优化材料的性能。该类聚合物还具有较大的非线性系数、较快的光学响应速度、较高的激光损伤阈值以及良好的化学和热稳定性,其原料价格低、易于大量制备等,这些优异的特性使得这类聚合物材料在高速

* 国家自然科学基金(60476001)和河南大学自然科学基金(05ZDZR008)资助项目。

作者简介:王芳芳(1981-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事有机物光物理性质等方面的研究。

E-mail: wff628@yahoo.com.cn

导师简介:郭立俊(1965-),男,河南封丘人,教授,主要从事激光光谱学、非线性光学及材料、超快光物理、光生物物理等方面的研究。E-mail: juneguo@henu.edu.cn

收稿日期:2006-11-02;收到修改稿日期:2006-12-24

光开关、光存储、光限幅器、变频器、光通信及有机发光等领域具有潜在的应用价值^[4~7]。另外,PPV 类衍生物还具有很好的可塑性,较高的荧光量子产率。其三阶非线性光学极化率是一个很重要的能反映材料三阶非线性强弱的物理量^[8~10],对 $\chi^{(3)}$ 的测量为进一步探索材料内部的非线性光学效应,增强材料的非线性特性以及开发以这类材料为基础的发光器件和探测器件等的应用打下基础。

本文通过吸收、荧光和 Z-扫描等实验方法,对

两种 PPV 衍生物(聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-乙氧基)]对苯乙炔,MEH-PPV 和聚(2,5-二辛氧基)对苯乙炔,DO-PPV)的线性和非线性光学性质进行了研究,以期对 PPV 衍生物的光学性质与其分子结构之间的关系有较为深入的理解。

2 材料及实验方法

2.1 样品

实验所用样品为 PPV 的两种衍生物:

DO-PPV: poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylenevinylene)

MEH-PPV: poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

其分子结构式如图 1 所示。

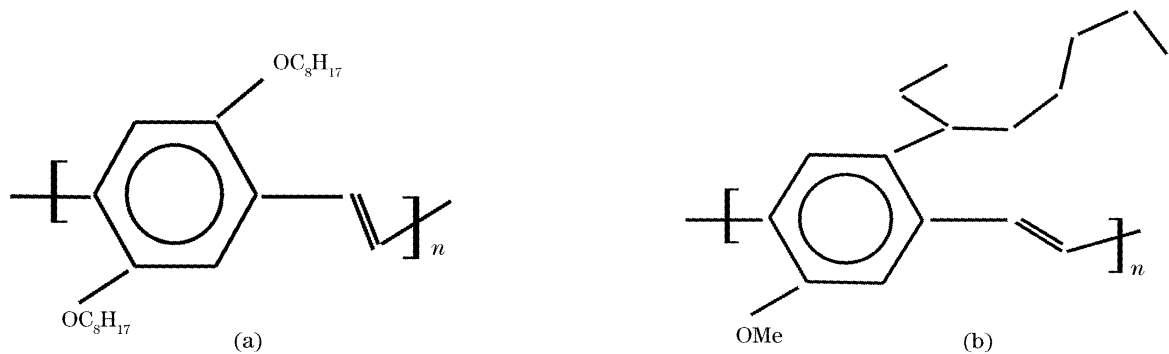


图 1 (a) DO-PPV, (b) MEH-PPV 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of (a) DO-PPV, (b) MEH-PPV

实验中将 DO-PPV 和 MEH-PPV 分别溶解于一定量的氯仿中,溶液质量浓度约为 5.37 mg/ml。

2.2 吸收和荧光光谱

吸收光谱在 Varian 公司生产的 Cary5000 紫外-可见-近红外分光光度计上测定,仪器的光谱响应范围为 200~3000 nm。荧光光谱在 Jobin Yvon 公司生产的 Tau-3 型稳态-瞬态荧光光谱仪上测定,狭缝宽度 2 nm。

2.3 皮秒 Z-扫描

皮秒 Z-扫描装置参照文献[11],实验用锁模 Nd:YAG (Continuum PY61-10)激光器作为光源,脉冲宽度约 38 ps,重复频率 10 Hz,激光输出波长为 1064 nm,通过倍频晶体可得到 532 nm 的倍频光。实验中用 EMP2000 能量/功率计来监测能量的变化。

在仅考虑材料的三阶非线性效应的情况下,由文献[11]可推导出材料的非线性折射率与 Z-扫描曲线峰谷差值和三阶非线性极化率实部的关系为

$$n_2 = \frac{cn_0\lambda\omega_0^2\tau\Delta T_{P-V}}{32.48(1-S)^{1/4}\pi EL_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

$$\chi_R^{(3)}(\text{esu}) = (n_0/3\pi)n_2(\text{esu}), \quad (2)$$

式中 ΔT_{P-V} 为 Z-扫描归一化透射率的峰谷差值; ω_0 为光束腰半径; λ 为入射光波长; c 为光速; τ 为激光脉冲宽度; n_0 为材料的线性折射率; E 为入射光能量; S 为小孔光阑的线性透射率,

$$S = 1 - \exp(-2\gamma_a^2/\omega_a^2),$$

γ_a 和 ω_a 分别为小孔光阑的半径和光束截面半径, L_{eff} 为样品的有效厚度:

$$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha,$$

L 为样品厚度, α 是样品的线性吸收系数, $\alpha = A/(lb)$, b 为待测样品溶液的质量浓度, l 为样品池的厚度, A 为待测样品的吸光度,可从吸收光谱直接读出。 ΔT_{P-V} 、 E 、 L_{eff} 可从实验结果中得到,根据(1)式和(2)式可直接计算出样品的三阶非线性极化率的实部。

当材料的非线性吸收可忽略不计时,可认为 $\chi^{(3)} \approx \chi_R^{(3)}$ 。此时,闭孔 Z-扫描的归一化透射率 T 可简化表示为^[11]

$$T(z) = 1 + \frac{4\langle\Delta\Phi_0\rangle(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (3)$$

式中 $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$; $\langle\Delta\Phi_0\rangle$ 为入射光波在轴上焦点处相位变化的时间平均值,可由(3)式拟合实验曲线求得。

3 结果与讨论

3.1 PPV 衍生物吸收光谱与荧光光谱

图 2(a) 为 DO-PPV 和 MEH-PPV 的吸收光谱, 从图中可以看出在 600 nm 以后 DO-PPV 和 MEH-PPV 的吸光度几乎为零, 即在 1064 nm 处几

乎不存在吸收; 在 532 nm 处的吸光度可直接从图中读出, 由 $\alpha = A/(lb)$ 可求出样品在此波长处的吸收率分别为 210 cm^{-1} 和 394 cm^{-1} 。图 2(b) 给出了 DO-PPV 和 MEH-PPV 在 490 nm 光激发下的归一化荧光光谱。

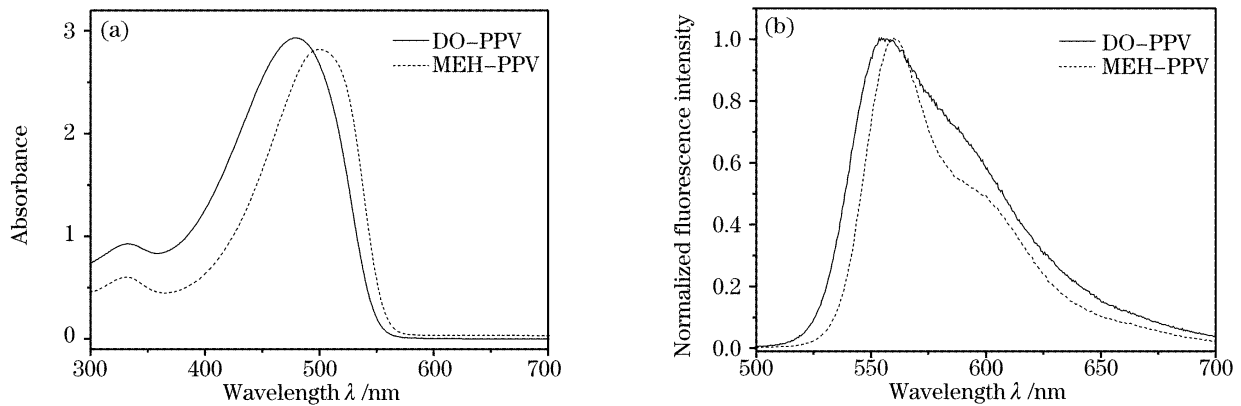


图 2 DO-PPV 和 MEH-PPV 的(a)吸收光谱和(b)归一化荧光光谱, 激发波长 490 nm

Fig. 2 Absorption spectra (a) and normalized fluorescence spectra (b) of DO-PPV and MEH-PPV with excitation wavelength of 490 nm

分析样品的吸收光谱和荧光光谱可知: 1) DO-PPV 和 MEH-PPV 的吸收峰分别位于 480 nm 和 500 nm, 发射峰分别位于 556 nm 和 560 nm, 由此可知两种 PPV 衍生物的发射峰较其吸收峰都有较大的红移, 且 MEH-PPV 的吸收峰和发射峰较 DO-PPV 的有所红移; 2) 两种 PPV 衍生物都有较宽的吸收带, 比较其发射带和吸收带的半峰全宽可以看出, 它们的吸收带均比其发射带宽; 3) 两种 PPV 衍生物的荧光发射光谱均表现为一个主发射峰和一个肩峰; 4) 两种 PPV 衍生物的吸收光谱并不呈对称结构, 其长波边上升较快, 与半导体材料的吸收有点类似, 其长波边与荧光光谱的短波边有部分交叠^[12]。

PPV 及其衍生物是典型的共轭高分子聚合物, 由于高度共轭, 不但使共轭 π 轨道所构成的成键轨道和反键轨道间的能隙大大缩小, 而且使两个能带

增宽, 能带内轨道增加, 轨道间能隙减小, 载流子(电子与空穴)在能带内可以自由移动, 这类似于无机半导体材料, 成键轨道和反键轨道分别形成价带和导带。当 PPV 及其衍生物受到光照射时, 与其能隙相符合的光子被吸收, 使成键轨道中的电子激发到反键轨道, 同时在成键轨道中产生一个空穴。由于成键与反键轨道能带比较宽, 使其吸收峰也比较宽。位于反键轨道的激发态电子由于电子-声子相互作用, 迅速降低到能带的底部, 然后激发态电子与空穴结合并产生荧光, 同时体系回到基态。因此, MEH-PPV 较 DO-PPV 的吸收和荧光峰位的红移主要是源于二者光学禁带宽度的不同。

3.2 PPV 衍生物的光学禁带宽度

光学禁带宽度 E_g 同入射光子能量 $h\nu$ 存在如下关系^[13]:

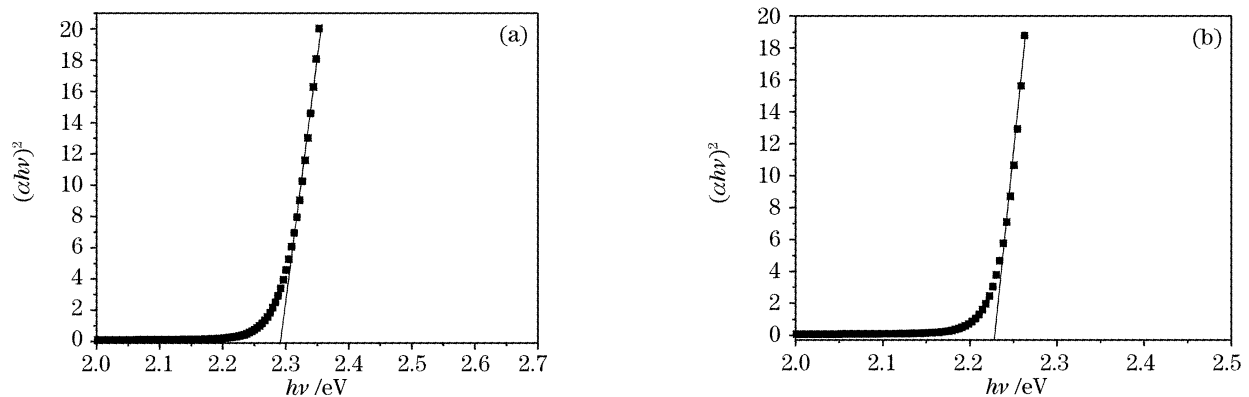


图 3 (a) DO-PPV, (b) MEH-PPV 的光学禁带宽度

Fig. 3 Optical forbidden band gaps of (a) DO-PPV, (b) MEH-PPV

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g, \quad (4)$$

式中 α 为样品的线性吸收系数, 可从吸收光谱中直接读出. 已知 α 后, 作出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图, 线性拟合得到的直线同横坐标的交点即为样品的光学禁带宽度 E_g .

由实验数据和(4)式作出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图, 如图 3 所示. 线性拟合直线同横轴的交点可得到样品 DO-PPV 和 MEH-PPV 的光学禁带宽度分别为 2.29 eV 和 2.23 eV. 可以看出, 两种 PPV 衍生物都具有较窄的光学禁带宽度, 这主要得益于分子链中大 π 共轭体系的形成及苯环上烷氧基的推电子作用, 有效地减小了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量. 此外, 两种样品的光学禁带宽度之所以不同, 主要是受分子侧链长度不同的影响. 对于共轭聚合物, 其吸收光谱随着侧链长度的增加而红移, 这表明随着侧链长度的增加, 激发态能级位置降低, 从而使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需要的能量减小, 进而使其光学禁带宽度也

相应减小.

3.3 PPV 衍生物三阶非线性光学响应

图 4 给出了 DO-PPV 氯仿溶液的闭孔 Z-扫描曲线, 激发光波长分别为 1064 nm 和 532 nm, 图中虚线是实验曲线, 实线是根据(3)式拟合出来的曲线. 从图 4 可知: 1) 样品的归一化透射率 Z-扫描曲线均为先峰后谷, 表明样品非线性极化率的符号为负, 是自散焦; 2) 样品归一化透射率曲线峰和谷的位置相对于焦点位置基本对称, 表明在该条件下样品没有非线性吸收或其非线性吸收很小; 3) 532 nm 激发时 Z-扫描曲线的峰谷位置差 (Δz_{p-v}) 较 1064 nm 激发时大, 这是由两次实验中照射到样品上的激光束腰半径大小不同引起的. 实验中我们测量了氯仿的 Z-扫描曲线, 计算中扣除了其三阶非线性极化率的影响. MEH-PPV/氯仿溶液的闭孔 Z-扫描曲线与 DO-PPV/氯仿溶液的闭孔 Z-扫描曲线形状基本相似(未示出), 相关数据列于表 1 中.

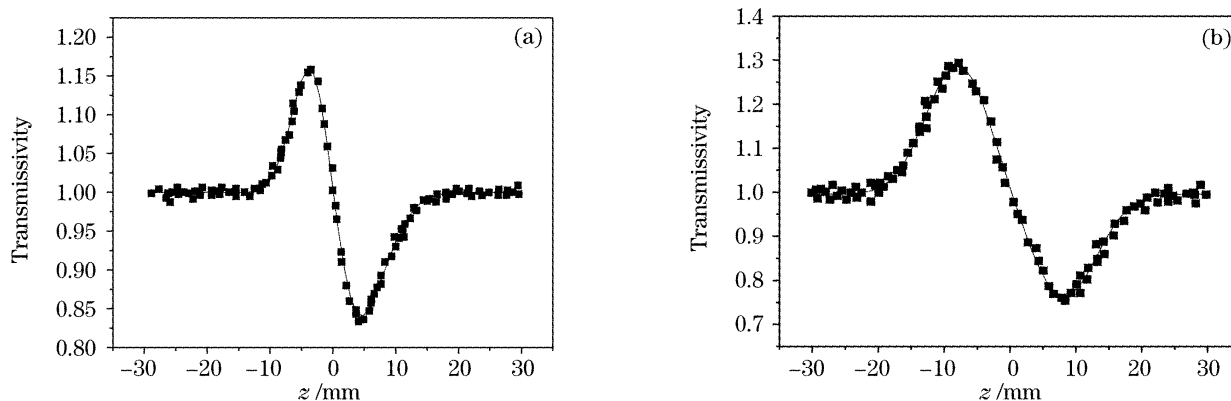


图 4 DO-PPV 的 Z-扫描曲线, 激发波长分别为(a)1064 nm, (b)532 nm

Fig. 4 Z-scan curves of DO-PPV, with exciting wavelength being (a) 1064 nm, (b) 532 nm respectively

表 1 1064 nm 和 532 nm 激发条件下的实验数据与计算结果

Table 1 Experimental and calculated results excited at the wavelength of 1064 nm and 532 nm

Wavelength	1064 nm				532 nm			
	Sample	$E_0/\mu\text{J}$	ΔT_{p-v}	L_{eff}/mm	$\chi^{(3)}/10^{-11}$ (esu)	$E_0/\mu\text{J}$	ΔT_{p-v}	$L_{\text{eff}}/(10^{-2} \text{ mm})$
DO-PPV	10.80	0.33	1	1.43	1.26	0.56	4.76	2.16
MEH-PPV	8.86	0.70	1	3.70	1.02	1.04	2.54	9.30

根据 Z-扫描实验数据 E_0 、 ΔT 和(1)式、(2)式可以计算出各自的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$, 结果列于表 1. 各量的单位分别为: L_{eff} 的单位为 mm, E_0 的单位为 μJ , $\chi^{(3)}$ 的单位为 esu, ΔT 为任意单位, n_0 为溶剂氯仿的线性折射率.

从表 1 可以看出: 1) 与一般的有机物相比^[14,15], 这两种 PPV 衍生物都具有较大的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$; 2) 对每一种样品而言, 倍频光激发时样品的三阶极化率均比基频时增强了一个量

级; 3) 在同一波长光激发下, MEH-PPV 具有比 DO-PPV 更大的三阶极化率 $\chi^{(3)}$; 4) 倍频光激发 MEH-PPV 时 $\chi^{(3)}$ 为 9.30×10^{-10} esu, 基频光激发 DO-PPV 时 $\chi^{(3)}$ 为 1.43×10^{-11} esu, 前者比后者大了近两个量级.

两种样品都具有较大的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$, 可归属于由 PPV 衍生物在分子主链上存在双键和苯环交替的大 π -电子共轭结构引起的. π -电子共轭聚合物在强激光脉冲照射下, 价带上的电子吸

收光子后从价带跃迁到导带,此间的振子强度完全是带间吸收($h\nu_1$),也就是说,光激发后立即形成电子-空穴对,而所形成的电子-空穴对的注入会在光声子周期(10^{-13} s)内形成孤子、极化子或双极化子,从而使振子强度从 $h\nu_1$ 移至 $h\nu_s$ ($\nu_s < \nu_1$),使振子强度发生变化。这不仅大大缩小成键和反成键能带间的能隙,而且使两个能带增宽,能带内轨道数增加,轨道间能隙减小,通过吸收光子很容易实现电子跃迁而产生光极化,从而使具有大 π -电子共轭结构的 PPV 衍生物具有较大的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 。

对于 532 nm 激发时的非线性极化率大于 1064 nm 激发时的非线性极化率,可以用共振增强来解释,532 nm 激发时,光子能量大于样品的光学禁带宽度,共振效应使得材料的非线性极化率大大增强;而 1064 nm 条件下,光子能量小于样品的光学禁带宽度,非共振非线性主要涉及局域场效应和电子结构的非谐性,电子结构的非谐性来自电子云的扭曲,因而非线性效应较小。Flyzanis 等^[16]从理论和实验上较详细地考察了一些共轭聚合物的共轭长度 L_d 和 $\chi^{(3)}$ 之间的关系,认为在非共振条件下,三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 的值与 π -电子共轭长度(离域程度)的 6 次方成正比($\chi^{(3)} \propto L_d^6$),但当 L_d 增加到一定长度后, $\chi^{(3)}$ 的值趋于恒定。而共振非线性源于电子在不同电子能级的分布而导致的电子结构较大的非谐性,因而其非线性响应会显著增大,在 PPV 衍生物中具体表现为聚合物存在强的激子-声子耦合^[17],导致局部分子构型的快速弛豫,其结果会形成非线性光学元激发,如孤子、激子、极化子和双极化子等^[18];反过来,分子构型的改变会影响其电子能级结构,从而导致振子强度的变化,这样会引起非线性光学响应的增强。共振增强的大小可由共振增强因子来表征,参照文献^[19]可估算出样品 MEH-PPV 和 DO-PPV 在 532 nm 激发时的共振增强因子分别为:16.67 和 10.22。

从表 1 可以看出,在同一波长光激发下,MEH-PPV 具有比 DO-PPV 更大的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$,这主要是由二者侧链长度不同引起的。具有共轭大 π -电子结构的高分子,电子的离域性较大,具有的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 较大,且共轭 π 键越长 $\chi^{(3)}$ 值越大。共轭聚合物随着侧链长度的增加,激发态能级位置降低,低的激发态对其非线性极化率有较大的贡献,MEH-PPV 和 DO-PPV 是 PPV 不同的烷氧基取代衍生物,MEH-PPV 的侧链长度较 DO-PPV 的长,对应的光学禁带宽度较小,激发

态能量较低,故具有比 DO-PPV 更大的 $\chi^{(3)}$ 值,较长的侧链和共振增强使得 MEH-PPV 的 $\chi^{(3)}$ 较 DO-PPV 增强了近两个量级。

另外,C. Sauteret 等^[20]用一维导电模型研究了共轭聚合物体系的大 π -电子对 $\chi^{(3)}$ 的贡献:

$$\chi_{zzzz}^{(3)} \propto \frac{2^5}{45} \pi^2 \frac{e^{10}}{\sigma} \left(\frac{\alpha_0}{d} \right)^3 \frac{1}{E_g^6}, \quad (5)$$

式中 α_0 为玻尔半径; d 为 C—C 键的平均距离; σ 为分子链的横截距离; E_g 为聚合物的带隙。对于 PPV 类衍生物而言, α_0 和 d 可视为常量,且在共轭链方向上, σ 不变,此时有 $\chi_{zzzz}^{(3)} \propto 1/E_g^6$ 。所以样品的带隙越小,其 $\chi^{(3)}$ 值越大,MEH-PPV 带隙比 DO-PPV 小,所以 $\chi^{(3)}$ 较大。通过增加聚合物的 π -电子共轭程度及减小聚合物的禁带宽度可以提高共轭聚合物的 $\chi^{(3)}$ 值。

4 结 论

研究表明 PPV 衍生物的线性光学性质与其分子结构有密切的关系。随着侧链长度的增加和 π -电子共轭程度的增强,吸收和荧光光谱红移,光学禁带宽度减小,分子激发态能级降低,三阶非线性极化率增大;两种 PPV 衍生物的皮秒 Z-扫描曲线均为先峰后谷,表明其非线性极化率为负,为自散焦材料;较长的侧链和共振增强使得 MEH-PPV 的三阶非线性极化率比 DO-PPV 增强了近两个量级,较长侧链的 MEH-PPV 在 532 nm 倍频光激发时, $\chi^{(3)}$ 具有最大值 9.30×10^{-10} esu。

参 考 文 献

- G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy *et al.*. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. *Nature*, 1992, **357**(6378): 477~479
- H. Wang, K. S. Wong. Time resolved photoluminescence investigations of polyacetylene derivatives [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1637~1639
- Ma Guohong, Guo Lijun, Qian Shixiong *et al.*. The effect of side chain structure on the excitation transfer and charge transfer processes in PPV/C60 composite system [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(4): 420~423 (in Chinese)
马国宏,郭立俊,钱士雄等. 侧链结构对 PPV/C60 组合体系的激发传递和电荷转移过程的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, **21**(4): 420~423
- D. Chen, H. R. Fetterman, A. Chen *et al.*. Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(25): 3335~3337
- Yin Wusheng. Progress in light-emitting diodes fabricated with the conjugated polymer of poly(p-phenylvinylene) [J]. *Functional Materials*, 1997, **28**(2): 122~126 (in Chinese)
尹五生. 聚(对苯乙炔)共轭聚合物发光二极管的研究进展 [J]. *功能材料*, 1997, **28**(2): 122~126
- R. Quintero-Torres, M. Thakur. Picosecond all-optical

- switching in a Fabry-Perot cavity containing polydiacetylene[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(11): 1310~1312
- 7 V. S. Williams, Z. Z. Ho, N. Peyghambarian *et al.*. Picosecond all-optical logic gate in a nonlinear organic étalon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(23): 2399~2401
- 8 M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies *et al.*. Femtosecond Z-scan and degenerate four-wave mixing measurements of real and imaginary parts of the third-order nonlinearity of soluble conjugated polymers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(2): 817~825
- 9 Li Baoming, Wu Hongcai, Gao Chao *et al.*. Nonlinear optical properties of soluble poly (phenylene vinylene) derivatives[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(1): 115~118 (in Chinese)
李宝铭, 吴洪才, 高潮等. 可溶性聚对苯乙炔衍生物非线性光学效应研究[J]. 中国激光, 2005, **32**(1): 115~118
- 10 Wu Jianyao, Yan Jun, Zhang Xiaotian *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of poly (2,5-dialkoxyphenylene)[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(1): 122~125 (in Chinese)
吴建耀, 颜军, 张晓天等. 聚(2,5-二丁氧基)苯撑的三阶非线性光学性质[J]. 光学学报, 1996, **16**(1): 122~125
- 11 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26**(4): 760~769
- 12 J. Z. Zhang, M. A. Kreger, Q.-S. Hu *et al.*. Femtosecond studies of exciton dynamics in a novel main chain chiral conjugated poly(arylenevinylene) [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(9): 3710~3720
- 13 Yu Baolong, Gu Yuzong, Mao Yanli *et al.*. Optical properties of SnO₂ nanocrystals with surface modification [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(11): 1575~1579 (in Chinese)
余保龙, 顾玉宗, 毛艳丽等. 具有表明修饰的 SnO₂ 纳米微晶的光学性质研究[J]. 光学学报, 2000, **20**(11): 1575~1579
- 14 Gao Jianrong, Chen Xing, Cheng Lübo *et al.*. Study on the third-order nonlinear optical properties of symmetric alkylamino anthraquinone[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(5): 533~536 (in Chinese)
高建荣, 陈兴, 程侣柏等. 对称型二烷基氨基蒽醌的三阶非线性光学性质研究[J]. 光学学报, 1998, **18**(5): 533~536
- 15 Cheng Peihong, Han Junhe, Gu Yuzong. The third order optical nonlinearity investigation on a new metaorganic compound under picosecond laser excitation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(10): 1176~1179 (in Chinese)
程培红, 韩俊鹤, 顾玉宗. 一新型金属有机化合物在皮秒激光下的三阶非线性光学性质研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(10): 1176~1179
- 16 G. P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis. Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers[J]. *Phys. Rev. B*, 1978, **17**(2): 776~789
- 17 Yao Ming, Zhu Kadi, Yuan Xiaozhong *et al.*. Effects of exciton-phonon interaction on third-order nonlinear optical properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 605~610 (in Chinese)
姚鸣, 朱卡的, 袁晓忠等. 激子-声子相互作用对三阶非线性光学性质的影响[J]. 光学学报, 2006, **26**(4): 605~610
- 18 S. V. Rakhmanova, E. M. Conwell. Polaron dissociation in conducting polymers in high electric fields [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(11): 1518~1520
- 19 D. H. Auston, T. K. Gustafson, A. E. Kaplan *et al.*. Research on nonlinear optical materials: an assessment. VIII. limits on nonlinear optical interactions[J]. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(2): 231~234
- 20 C. Sauteret, J.-P. Hermann, R. Frey *et al.*. Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**(16): 956~959