

分类号 O62

密级

UDC

编号 B978004413

中国科学院  
博士学位研究生学位论文

非线性光学聚合物材料的设计、合成  
及器件化性能研究

李兆

指导教师 沈玉全 研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别 博士学位 学科专业名称 有机化学

论文提交日期 2000年6月 论文答辩日期 2000年6月

学位授予单位 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席

VQ04/26

分类号   O62  

密级                     

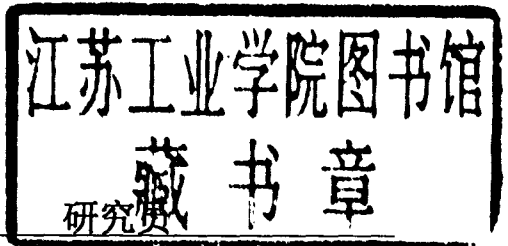
UDC                     

编号   B978004413  

# 中国科学院 博士学位研究生学位论文

## 非线性光学聚合物材料的设计、合成 及器件化性能研究

李兆



指导教师                     

沈玉全

研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别   博士学位   学科专业名称   有机化学  

论文提交日期   2000年6月   论文答辩日期   2000年6月  

学位授予单位                     中国科学院感光化学研究所                    

答辩委员会主席

## 论文摘要

李兆 (有机化学)

导师: 沈玉全研究员

与电子相比, 光子作为信息的载体具有大容量, 高速和远程化的优点。有人断言, 下一世纪将是光子的世纪, 在由电子到光子世纪的过渡时期, 光电子技术的重要性日益显著, 这就对于作为其基础的材料的研究提出了更高的要求, 有机聚合物非线性电光材料具有无机材料所无法比拟的优点。目前研究的焦点是如何提高聚合物电光材料的电光系数、稳定性, 同时降低其光学损耗。本论文重点探讨侧链型和交联型聚合物电光材料的设计, 合成和表征, 同时结合器件的制备工作, 对于包层材料, 有机聚合物薄膜光损耗的测定等做了系统的研究。所得到的主要的研究结果如下所示。

1. 合成了 5 种非线性发色团, 使用 3 种聚合物体系, 共合成了 3 类 13 种新型的聚合物电光材料, 其中 12 种未见文献报道。
2. 设计, 合成了两个系列八种新型的聚酰亚胺非线性电光材料, 首次发现两个系列由于非线性发色团在二胺或是二酐上挂接位置的不同, 其电光活性、溶解性和成膜性有巨大差别。与常规的合成方法不同, 我们先合成聚合物母体主链, 然后在极性非质子溶剂中, 用后偶合反应挂接非线性发色团, 这种方法不仅避免了含发色团单体的繁琐的合成步骤, 而且偶合产率高。
3. 设计, 合成了两种新型的基于双酚 A 的可交联的聚胺酯类非线性光学材料。国际材料界常规的制备交联型聚胺酯非线性电光材料的方法, 是在聚合物开始合成的时候就引入了易吸湿的交联剂, 致使其后的合成和提纯操作十分困难, 严重吸潮, 副反应多。针对这些缺点, 在我们的合成方法中, 采取了先合成聚合物主链, 再用后偶合反应引入非线性发色团, 最后才加入交联剂, 因而明显减少了副反应, 制备工艺中对湿度相对不敏感, 产品成膜性好。此项工作已申请了发明专利, 用本法合成的材料成功制备了电光

调制器件。

4. 以上的两类电光材料综合性能优异，主要表现在以下方面：1) 电光活性高，有三种聚酰亚胺类聚合物的  $d_{33}$  高达 50pm/V，交联后的聚胺酯 BP-AN-2N 的  $d_{33}$  值高达 320pm/V，而文献报道中类似的聚胺酯类电光材料的  $d_{33}$  值只有 120pm/V；2) 具有可接受的光学损耗，40%挂接率的聚酰亚胺 PB-1 在 1.3  $\mu\text{m}$  处的光学损耗为 2dB/cm；3) 热稳定性好，七种聚酰亚胺材料在 180  $^{\circ}\text{C}$  下都具有很好的稳定性，有两种聚酰亚胺材料的热稳定性高达 240  $^{\circ}\text{C}$ ，交联后的聚胺酯在 180  $^{\circ}\text{C}$  下具有较好的热稳定性，而未加交联剂的聚合物的  $T_g$  只耐 100  $^{\circ}\text{C}$  左右；4) 材料的成膜性好，在 100 倍的显微镜下，薄膜均匀透明，无颗粒杂质，在  $1 \times 3\text{cm}^2$  范围内，2  $\mu\text{m}$  厚的聚合物薄膜起伏在 100  $\text{\AA}$  以内。经器件制备工作者使用，我们的聚合物材料达到了器件化质量的要求。
5. 建立了可交联的聚甲基丙烯酸酯类非线性光学材料的新的合成方法。这种方法保留了传统的聚甲基丙烯酸酯类非线性材料成膜性好的优点，由于在聚合物主链上引入了可交联的基团羟基，发色团取向稳定性和聚合物材料整体的热稳定性由于引入交联而得以明显改善。
6. 首次把丙烯酸酯类紫外光固化涂层用作光波导包层材料。这种光固化材料有较好的成膜性和光固化性能。所得的薄膜具有很好的物理化学性能，其热稳定性高达 190  $^{\circ}\text{C}$ ，具有较好的耐溶剂性，耐酸碱性，能够基本满足器件制备对于包层材料的要求。
7. 建立了一种测量有机聚合物薄膜光学损耗的新方法，常规的化学方法需要的设备昂贵，操作繁琐，这种方法通过化学光谱 (UV-Vis-Near-IR 和  $^1\text{H}$  NMR) 测定，可以方便地测量活性和非活性的聚合物薄膜的光损耗，特别是可以方便地用本方法得到光学损耗的色散曲线，而这在一般的光学测定中，由于光源的限止，是非常困难的。用 ISA 标准方法对其进行了验证，两种方法所得结果基本一致。

8. 材料的器件化及器件的制备情况：1) 与中科院半导体所合作，制备了 Mach-Zehnder 电光调制器，并测量得到了电光调制信号；2) 与上海交通大学合作，用上述的聚酰亚胺和聚胺酯材料分别成功地制备了两种棱镜波导电光调制器原型器件，并进行了声频，光频信号的调制，器件的电光系数  $\gamma_{33}$  分别为 24 和 20pm/V。

**关键词：**二阶非线性 聚合物 极化 交联

## ABSTRACT

Li Zhao (Organic Chemistry)

Directed by Prof. Shen Yuquan

Compared with electrons, photons can carry and receive information with higher capacity, faster, more efficiently and over longer distances. There is little disagreement that the next generation will be an optical generation. During the long transition of electronic to photonic generation, the hybrid technology of optoelectronics-in which electrons interface with photons-will become increasingly important. As a result, electro-optic (E-O) materials as one of optoelectronic materials possess enormous potential for communication technology. Organic polymer nonlinear optical (NLO) E-O materials have incomparable advantages over inorganic and semiconductor E-O materials such as lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ) and gallium arsenate (GaAs). Now the research is focused on how to increasing the E-O coefficient and stability of materials, and reduce the optical loss at the same time. This dissertation will discuss the design, synthesis and characterization of side-chain and crosslinkable polymer E-O materials, the study of waveguide cladding layer, the measurement of optical loss in the organic polymer films and the device fabrication technology.

1. Using three kinds of polymer systems, five NLO chromophores and thirteen kinds of novel polymer E-O materials has been synthesized. Among them, twelve kinds of polymer E-O materials have been never reported in the literature.
2. Two series eight kinds of novel polyimides E-O materials has been designed and synthesized. It was found for the first time that the different loading position of NLO chromophore on the diamine or diacid anhydride could cause the great difference in the E-O property, solubility and film-forming property of the materials. Different from the common synthetic strategy, we firstly synthesized the polymer main chain structure and then introduced the NLO chromophore employing post azo-coupling reaction. This method not only avoided the tedious

- synthetic process of the NLO chromophore containing monomers, but also got products with high yield.
3. Two kinds of novel crosslinkable polyurethane NLO materials based on bisphenol A have been designed and synthesized. The commonly used synthetic strategy of crosslinkable polyurethane materials usually introduced the humidity sensitive crosslinking agent in beginning of the polymer synthetic process. This made the following synthesis and purification process very difficult. The product is easy to absorb water and the side reaction is serious. In our synthetic method, polymer main chain was firstly synthesized, the NLO chromophore was introduced in the second step by post azo-coupling reaction. The crosslinking agent was added in the last step. So the side reaction was decreased dramatically and the product is not sensitive to humidity and the product has a better film forming property. This work already applied a Chinese Patent and the material was used to fabricate E-O modulators successfully.
  4. The above two kinds of E-O materials have excellent properties. 1) High E-O coefficient: the  $d_{33}$  coefficient of three kinds of polyimides materials is 50 pm/V and the crosslinked polyurethane BP-AN-2N has a  $d_{33}$  coefficient as high as 320 pm/V compared with the literature reported 120 pm/V in the similar compounds. 2) Acceptable optical loss: the optical loss of polyimide PB-1 with 40% chromophore loading density is 2dB/cm in the 1.3  $\mu$ m wavelength. 3) Good thermal stability: seven kinds of polyimide materials have good thermal stability in 180°C and two kinds of polyimides can stay stable up to 240°C. The crosslinked polyurethane have good thermal stability in 180°C but the same polymer without crosslinking agent have a Tg at 100°C. 4) Good film forming property: in the microscope, the polymer film is transparent and homogeneous without solid impurity. In an area of  $1 \times 3 \text{cm}^2$ , the change of thickness of 2  $\mu$ m thick film is below 100 Å. After using our materials in device fabrication, the modulator fabrication researchers believe that our polymer materials fulfil the demanding for device fabrication.
  5. A novel approach for the synthesis of crosslinkable poly(methacrylate) NLO

materials was developed. This method retained the advantage of excellent film forming property of the traditional poly(methacrylate) materials. Because the crosslinkable group-hydroxy was introduced to the polymer main chain, the chromophore order stability and polymer thermal stability were enhanced dramatically after crosslinking.

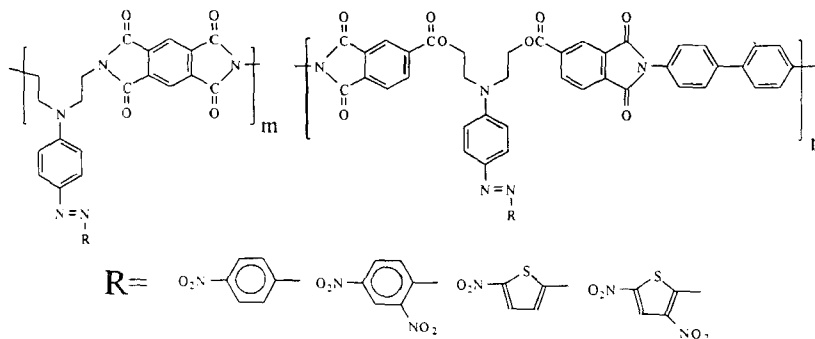
6. One kind of UV light curable acrylate materials was used as waveguide cladding layer for the first time and this material show good film forming property and good UV light solidification property. The polymer film exhibit excellent physical and chemical property and its thermal stability is up to 190°C. The film can resist common organic solvents and acid basic solution and can basically fulfil the demanding for the clading layer in the device fabrication process.
7. A new method was developed to measure the optical loss of the polymer films. The common optical methods need expensive equipment and the measurement process was tedious. Using chemical spcetrum (UV-Vis-Near-IR and <sup>1</sup>H NMR), the optical loss of active and passive polymer films can be calculated conveniently. Especially, we can obtain the dispersion curve of optical loss in different wavelength. This is very difficult for the common optical method because of the lack of lamp-house. This method was calibrated by ISA standard method and their results were consistent.
8. Mach-Zehnder E-O modulator was fabricated with the cooperation of institute of semiconductor and the modulated signal was measured. Two kinds of above E-O polymer materials was used successfully to fabricate prototype prism waveguide E-O modulators. The audio and optical signal was modulated successfully and the device E-O coefficient  $\gamma_{33}$  was 24 and 20 pm/V respectively.

**Keywords:** Second nonlinearity / Polymer / Poling / Crosslinking

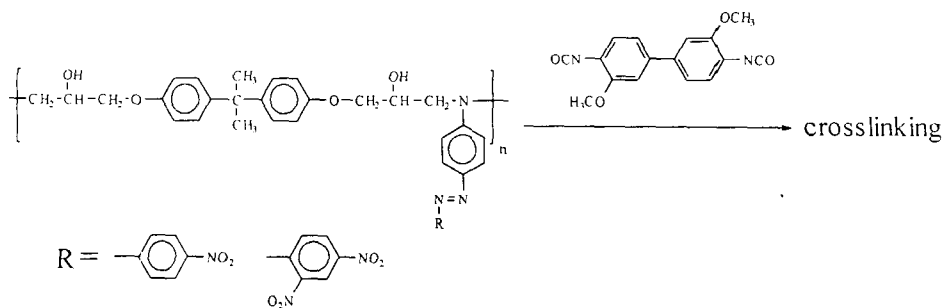


## 合成的三类聚合物电光材料

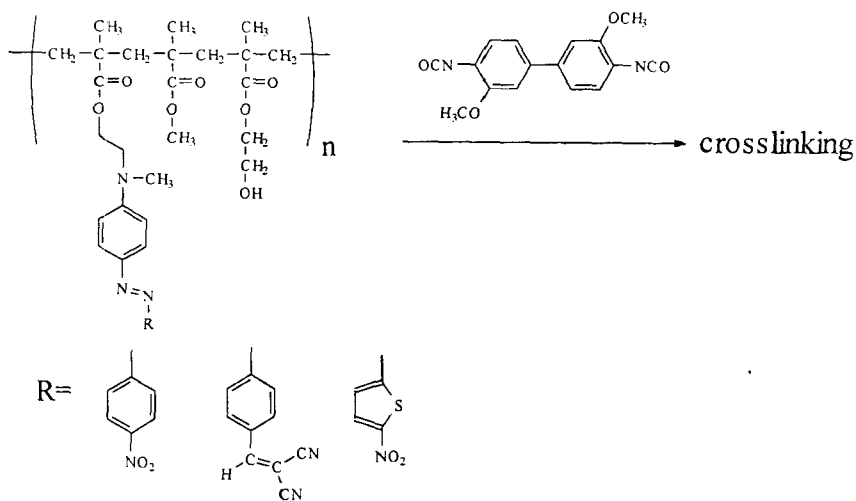
### 1. 侧链型聚酰亚胺系列



### 2. 交联型聚胺酯系列



### 3. 交联型聚甲基丙烯酸酯系列



## 目录

中英文摘要.....	I
<b>第一章 文献综述.....</b>	<b>1</b>
1. 1 非线性光学和材料简介.....	1
1. 2 有机非线性聚合物材料的理论基础.....	3
1. 3 发色团的设计和合成.....	5
1. 4 非中心对称骨架结构的制备.....	15
1. 4. 1 分子自组装.....	18
1. 4. 2 逐步合成法.....	18
1. 4. 3 极化聚合物法.....	20
1. 4. 3. 1 主客体掺杂型聚合物.....	20
1. 4. 3. 2 侧链聚合物.....	21
1. 4. 3. 3 主链聚合物.....	23
1. 4. 3. 4 交联型聚合物.....	25
1. 5 与非线性有机材料有关的方法学.....	27
1. 5. 1 极化方法.....	27
1. 5. 2 非线性的测量.....	28
1. 5. 3 热稳定性的测量方法.....	31
1. 5. 4 光学损耗及其测量.....	31
1. 6 材料的应用及器件的制备.....	33
1. 6. 1 倍频器件.....	34
1. 6. 2 电光器件.....	35
1. 7 参考文献.....	38
<b>第二章 含不同发色团的聚酰亚胺非线性电光材料的合成和表征.....</b>	<b>45</b>
2. 1 合成路线设计.....	45
2. 1. 1 聚酰胺酸主链的合成.....	45
2. 1. 2 侧链含硝基芳香胺类化合物的合成.....	47
2. 1. 3 偶氮盐溶液的制备及偶合反应.....	47
2. 2 性能及表征.....	49
2. 2. 1 谱学表征.....	49
2. 2. 1. 1 聚合物母体的红外光谱.....	49
2. 2. 1. 2 聚合物的紫外可见光谱.....	49
2. 2. 1. 3 聚合物的 <sup>1</sup> H-NMR 光谱.....	51

2. 2. 2 粘度的测定.....	53
2. 2. 3 热稳定性.....	53
2. 2. 4 非线性发色团挂接率的估算.....	54
2. 2. 5 二阶非线性性能.....	58
2. 3 实验部分.....	62
2. 3. 1 试剂及其纯化.....	62
2. 3. 2 仪器设备.....	63
2. 3. 3 化合物的合成.....	64
2. 4 本章小结.....	67
3. 5 参考文献.....	68
<b>第三章 基于双酚 A 可交联的聚脲烷非线性聚合物的合成及表征.....</b>	<b>70</b>
3. 1 合成路线设计.....	70
3. 2 性能及表征.....	73
3. 2. 1 聚合物的谱学表征.....	73
3. 2. 1. 1 聚合物的红外光谱.....	73
3. 2. 1. 2 紫外-可见光谱.....	73
3. 2. 1. 3 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱.....	75
3. 2. 2 热稳定性.....	77
3. 2. 3 极化过程.....	78
3. 2. 4 极化前后折射率的变化.....	78
3. 2. 5 非线性性能.....	79
3. 3 实验部分.....	80
3. 3. 1 试剂及纯化.....	80
3. 3. 2 仪器设备.....	80
3. 3. 3 化合物的合成.....	80
3. 4 本章小结.....	82
3. 5 参考文献.....	83
<b>第四章 可交联聚甲基丙烯酸甲酯类非线性聚合物的合成.....</b>	<b>85</b>
4. 1 合成路线设计.....	85
4. 2 性能及表征.....	88
4. 2. 1 紫外-可见光谱.....	88
4. 2. 2 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.....	88
4. 3 实验部分.....	88
4. 3. 1 试剂及其纯化.....	88

4. 3. 2 化合物的合成.....	90
4. 4 本章小结.....	92
4. 5 参考文献.....	92
<b>第五章    丙烯酸酯类光固化包层材料的研制.....</b>	<b>94</b>
5. 1 合成及组分设计.....	94
5. 2 结果及讨论.....	96
5. 2. 1 不同光引发剂的光固化性能.....	96
5. 2. 2 氧气的阻聚作用.....	96
5. 2. 3 光固化包层材料薄膜的物理化学性质.....	97
5. 2. 4 紫外光照射对于芯层的影响.....	98
5. 3 实验部分.....	98
5. 3. 1 试剂及其纯化.....	98
5. 3. 2 仪器设备.....	100
5. 3. 2 化合物的合成.....	101
5. 4 本章小结.....	101
5. 5 参考文献.....	101
<b>第六章    一种测量有机聚合物薄膜光学损耗的简易方法.....</b>	<b>103</b>
6. 1 引言.....	103
6. 2 结果与讨论.....	104
6. 2. 1 薄膜中溶质的摩尔浓度.....	104
6. 2. 2 某一特定波长摩尔消光系数的测定.....	105
6. 2. 3 用影象条纹分析法测量光学损耗.....	106
6. 3 实验部分.....	107
6. 3. 1 仪器设备.....	107
6. 3. 2 样品的制备.....	108
6. 4 本章小结.....	108
4. 5 参考文献.....	108
<b>第七章    有机聚合物电光调制器的制备.....</b>	<b>110</b>
7. 1 引言.....	110
7. 2 材料及其薄膜.....	110
7. 2. 1 器件制备对于材料的要求.....	110
7. 2. 2 薄膜的质量.....	110
7. 2. 3 极化对于薄膜的影响.....	111

---

7. 2. 4 多层薄膜的匹配.....	111
7. 3 器件的制备.....	112
7. 4 测量结果.....	112
7. 5 本章小结.....	113
7. 6 参考文献.....	114
<b>发表文章.....</b>	<b>116</b>
<b>致谢.....</b>	<b>118</b>

## 第一章 文献综述

### 1. 1 非线性光学和材料简介

在激光出现之前,人们认为电磁波辐射场在介质中传播时,只与麦克斯韦方程中场强的一次项有关,并用这一理论成功地解释了光的折射,散射,双折射等线性光学现象。1960年,人们发明了激光,与普通的光源相比,激光是一种高强度,单色性和相干性好的光源,介质在强激光场的作用下,产生的极化强度与入射场强之间不再是简单的线性关系,而与场强的二次,三次或更高项有关。1961年, Franken 等人在石英晶体中观察到倍频效应<sup>[1]</sup>; 1962年, Bass 等人在三甘氨酸硫酸盐晶体(TGS)中观察到了和频效应<sup>[2]</sup>; 同年, Woodbury 和 Ng 在甲苯中发现了后来被证实的受激拉曼散射<sup>[3]</sup>,这是早期发现的三个基本的非线性光学效应。1962年, Bloembergen 和他的学生建立了以介质极化和耦合波方程为基础的非线性光学理论<sup>[4]</sup>,从此,非线性光学作为一门崭新的学科飞速发展起来。

非线性光学现象主要可以分为三类:一是非线性介质中传播的各光波间相互耦合而呈现的倍频,和频,差频及四波混频等现象;二是介质在光场作用下,由于折射率变化而引起的光束的自聚焦,光束自陷及光学双稳和感生光栅效应等现象;三是当共振介质在窄激光束脉冲作用下,将产生类似于磁共振中的光学回波,光学章动,自由感应衰减等瞬态相干现象<sup>[5]</sup>。由于这些重要的非线性光学效应的发现,对于这些效应的机理的深入研究和对其应用前景的探索,非线性光学作为光电子学及未来光子学和光子技术的基础,其重要性已日益明显。

随着非线性光学现象和理论研究的日益深入,非线性光学材料的研究也蓬勃发展起来了。早期研究的材料都是些无机晶体,如磷酸二氢钾(KDP), 铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>), 磷酸钛氢钾(KTiOPO<sub>4</sub>),  $\beta$ -偏硼酸钡( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO), 三硼酸锂(LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, LBO)等。其中中科院福州物构所研制的 BBO 是目前用

于紫外波段的最优良的非线性晶体之一<sup>[6]</sup>。这些无机晶体很多都已得到实用，如已有商品出售的用  $\text{LiNbO}_3$  晶体制作的电光调制器。这个时期，研究的另一类材料是多量子阱结构的半导体超晶格材料，由于激子限域的影响，这类材料可以满足大而快的非线性响应的要求。

有机非线性晶体是最早得到研究的有机非线性材料，1964 年，Rentzepis 等在苯并芘晶体中，用红宝石激光器观察到高的二次谐波信号。Heilmair 等在乌洛托品晶体中也观察到高的二次谐波信号。1968 年，Kurtz 等人提出用粉末法半定量估算二阶非线性大小。但是，大多数有机晶体材料具有物化性能不稳定，易潮解，机械性能差等缺点。1971 年，Hauchecorhe 等提出在中心对称介质中电场诱导的二次谐波法，Levine 等将其用于非线性分子的溶液，成功的测试了分子水平非线性的大小<sup>[7]</sup>。1982 年，Meredith 等提出了极化聚合物的概念<sup>[8]</sup>，可以有效使聚合物材料中高  $\beta$  值的发色团取向，而得到非中心对称结构。这些研究为以后有机非线性材料的研究提供了基础，指引了方向，近几年来，有机聚合物非线性材料的研究飞速发展了起来。

与无机材料相比，有机材料尤其是有机聚合物非线性材料具有以下优点，1) 有机化合物的非线性系数要比已经实用的无机晶体高一至二个数量级；2) 有机化合物的非线性光学效应来自于非定域的  $\pi$  电子体系，而无机材料的来自于晶格畸变，电子激发的响应时间 ( $10^{-14}$ - $10^{-15}$  秒) 要比晶格畸变快  $10^3$  倍，所以有机材料的响应要快的多，可以用来置备高速的电光调制器；3) 低的直流介电常数，这就使器件可以有小的驱动电压；4) 吸收系数低，仅仅是无机晶体和半导体材料的万分之一；5) 有机化合物的激光损伤阈值较高，可达  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ；6) 最重要的一点是，有机化合物种类繁多，可根据非线性光学效应的要求来进行分子设计；7) 有机材料尤其是聚合物材料具有优异的可加工性，和现在的半导体工业有更好的兼容性。

随着有机聚合物非线性光学材料研究的日益深入，材料的各种性能，如非线性性能，热稳定性，透光性等得到了很大的提高。人们开始尝试将这些材料具体应用到电光器件的置备上<sup>[9]</sup>。近年来，一些实验室制备了原型的电光调

制器，其工作频率高达 60-100GHz<sup>[10]</sup>。考虑到现代社会 internet 网络的飞速发展，人们对信息传输要求高速，大容量，这种电光调制器在未来的网络系统中必定能起到举足轻重的作用，而推动整个社会的发展。

## 1. 2 有机非线性聚合物材料的理论基础

电光聚合物由两部分组成：提供给材料机械，热，化学稳定性的非活性的聚合物骨架和具有二阶非线性光学效应的活性分子。这两部分都是有机化合物。聚合物的电光性质来源于活性分子。当这些活性分子定向取向，打破了材料的中心对称性，分子水平的微观的非线性效应就变成了聚合物材料的宏观二阶非线性效应，这时，材料就表现出宏观的电光效应。

一般的非线性有机分子的结构包括电子给体，电子受体和连接二者的  $\pi$  电子桥。因为电子转移，这种分子的吸收带一般位于可见光区，分子具有明显的颜色，又被称为发色团。其颜色从红到蓝各不相同，与发色团的结构有关。某些发色团在纺织工业中被用作染料。

发色团有一个永久偶极矩  $\mu$ ，外加电场会诱导偶极矩发生变化，称之为极化。然而，偶极矩与外加电场并不是简单的线性关系。发色团的总的极化率  $P$  可以表示为<sup>[11-13]</sup>：

$$P_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.1)$$

其中  $\alpha$  是线性极化率， $\beta$ ， $\gamma$  是一阶，二阶超极化率， $E_{ijk}$  是分子坐标体系中外加电场的分量。其中  $\beta$  项对应于二阶非线性效应，它与所用激光的频率有关，在靠近发色团的吸收峰处， $\beta$ ， $\gamma$  显著增大，被称为共振增强<sup>[14-15]</sup>。

如果聚合物体系中的非线性发色团自由取向，体系具有中心对称性，不会有偶次的非线性效应。在电光聚合物中，这些发色团可以在外加电场下，用极化的方法使其定向排列，打破聚合物体系的中心对称性<sup>[16-18]</sup>，一般，极化用强的直流电场进行，强的极化电场在这些偶极发色团分子上产生一个力矩，使



其旋转，在极化电场的方向上定向排列。这时材料就是非中心对称的，具有宏观极化率：

$$P_i = x_{ij}^{(1)} E_j + x_{ijk}^{(2)} E_j E_k + x_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.2)$$

其中  $x^{(1)}$  是线性极化率， $x^{(2)}$ ， $x^{(3)}$  是二阶，三阶非线性极化率，下标 I, J, K 表示材料的坐标体系。线性极化率与材料的介电常数和折射率有关。 $x^{(2)}$  项对应于二阶非线性光学效应，如二次谐波的产生，线性电光效应等。更高项的非线性效应一般比二阶非线性效应小几个数量级，在这里忽略不计<sup>[19,20]</sup>。

材料的二阶非线性极化率  $x^{(2)}$  与发色团分子的微观一阶超极化率  $\beta$  的关系如下式所示<sup>[21]</sup>：

$$x_{ijk}^{(2)} = N F_i F_j F_k \langle \beta_{ijk} \rangle_{ijk} \quad (1.3)$$

其中，N 是发色团的数密度，F 是场效应因子，表示发色团实际上所感受到的外加电场的大小，方括号表示取向的平均值。 $x_{ijk}^{(2)}$  是一个三阶张量，可以用  $3 \times 6$  矩阵表示<sup>[22]</sup>，对于一个极化聚合物体系，选取电场  $E_p$  为 Z 轴，Z 轴具有  $\infty$  对称性，材料具有  $C_{\infty v}$  的对称性，这就要求矩阵 18 个张量中只有 3 个非零， $x^{(2)}$  张量可以表示为下式<sup>[23]</sup>：

$$x^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & x_{15}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{15}^{(2)} & 0 & 0 \\ x_{31}^{(2)} & x_{31}^{(2)} & x_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

当二阶非线性效应的研究中所用的电场频率远小于发色团吸收峰的共振频率时，材料具有 Kleinman 对称性<sup>[24]</sup>，独立元的数目减少为 2 个。

$$x^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & x_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x_{31}^{(2)} & 0 & 0 \\ x_{31}^{(2)} & x_{31}^{(2)} & x_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$