

УДК 541.64:537.2

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ  
В ДОПИРОВАННЫХ СМЕСЯХ  
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. В. Ваников\*, J. Vernel\*\*, Е. И. Мальцев\*,  
В. В. Савельев\*, R. W. Rychwalski\*\*

\*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
117071 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Chalmers University of Technology, Department of Polymeric Materials  
S-41296 Gothenburg, Sweden

Поступила в редакцию 24.12.97 г.

Принята в печать 05.03.98 г.

Кинетика спада интенсивности второй гармоники, генерированной лазерным лучом, проходящим через пленку ПММА-ПЭО, допированную 4-анилино-4'-нитроазобензолом (DO-3) и поляризованную в коронном разряде, полностью контролируется при комнатной температуре поверхностным зарядом. В свою очередь кинетика спада поверхностного заряда определяется проводимостью полимерных пленок и свободным объемом, который зависит от температуры и состава смеси.

Генерации второй гармоники лазерного излучения в полимерных материалах, содержащих химически связанные группы или введенные низкомолекулярные добавки с нелинейными оптическими свойствами, представляют собой информативный инструмент для изучения внутримолекулярных и межмолекулярных движений, процессов физического старения полимерных материалов. При этом вопрос о природе кинетических характеристик нелинейных оптических коэффициентов, их связи с молекулярными движениями остается открытым. Между тем именно кинетические характеристики определяют перспективность использования полимеров с нелинейными оптическими свойствами в практических приложениях [1, 2].

Исходные пленки представляют собой неупорядоченные центросимметричные структуры. Условием появления нелинейных оптических эффектов является ориентация групп с нелинейными оптическими свойствами в полимерной цепи или введенных в полимер мономеров с переходом к нецентросимметричной структуре. Такая ориентация достигается приложением к полимерной пленке сильного электрического поля в условиях повышенной молекулярной подвижности (темпер-

ратура равна или выше  $T_c$ ). При понижении температуры в электрическом поле, как обычно считается, упорядоченная структура замораживается вследствие уменьшения молекулярной подвижности. Как правило электрическое поле создается осаждением ионов на поверхность пленки в коронном разряде. После выключения короны наблюдается релаксация ориентированного состояния с параллельным уменьшением интенсивности второй гармоники во времени. Считается, что релаксация ориентированного состояния, вызывающая уменьшение интенсивности второй гармоники и коэффициента второго порядка, определяется молекулярными движениями различных типов [3, 4]. Однако определенное количество некомпенсированных зарядов может оставаться на поверхности и в объеме пленки и влиять на величину интенсивности второй гармоники и ее кинетические характеристики. Спад поверхностного потенциала может определяться причинами, которые не связаны с термической релаксацией ориентированных молекул и групп с нелинейными оптическими свойствами. Следует упомянуть, что использование контактных электродов для создания сильного электрического поля не исключает инжекцию зарядов из электродов в полимер [5].

Впервые в работе [6] на примере ПММА, дипированном 4-диметил-амино-4'-нитростильбеном, измерения сигнала второй гармоники проводили

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34315) и Королевской Шведской академии наук (проект 1337).

одновременно с регистрацией поверхностного потенциала. Как было обнаружено, остаточное электрическое поле замедляет скорость спада интенсивности второй гармоники. В работе [7] было найдено, что кинетика спада интенсивности второй гармоники в пленках ПВА, допированного 4-анилино-4'-нитробензолом, контролируется уменьшением поверхностного потенциала во времени, при этом релаксация свободного объема полимера модифицирует кинетику спада поверхностного потенциала, влияя таким образом и на интенсивность второй гармоники.

Цель настоящей работы – установление соотношений между кинетическими характеристиками интенсивности второй гармоники и поверхностным потенциалом смесей ПЭО–ПММА, допированных красителем. Интерес к исследованию полимер–полимерных смесей связан с возможностью изучать нелинейные оптические характеристики при постепенном изменении структуры полимерной матрицы. Кроме того, релаксационные процессы в изученных в настоящей работе системах протекают в удобном для измерений временном диапазоне. Предельная концентрация ПЭО соответствовала началу фазового разделения смесей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали атактический ПММА (“6N, Röhm”,  $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$ ,  $M_w = 2.7 \times 10^4$ ,  $T_c = 95^\circ\text{C}$ ) и его смеси с 6, 14 и 18 об. % ПЭО (“Scientific Polymer Products”,  $\rho = 1.21 \text{ г/см}^3$ ,  $M_w = 6 \times 10^4$ ,  $T_c = 65^\circ\text{C}$ ) – смеси 1, 2 и 3 соответственно. ПММА, используемый в настоящей работе, содержал 6 мол. % метилакрилатных групп, по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  [8]. Образцы прогревали в течение 12 ч (ПММА при  $70^\circ\text{C}$  и ПЭО при  $40^\circ\text{C}$ ) и затем смешивали при  $190^\circ\text{C}$ . Оптически прозрачные полимерные пленки толщиной  $\sim 5 \text{ мкм}$  получали на центрифуге на электропроводящей ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ ) стеклянной подложке (Balzers) из ацетоновых растворов ПММА (или его смесей) с хромофором. 4-Анилино-4'-нитроазобензол (DO-3 “Aldrich”) использовали в качестве хромофора с нелинейными оптическими свойствами в концентрации  $\sim 5$  мас. %. Пленки сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем нагревали в вакууме ( $\sim 10^{-2} \text{ Па}$ ) при  $87^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч и хранили при комнатной температуре. Смеси 1 и 2, не

содержащие хромофора, имели  $T_c$ , определенные методом ДСК, равную  $81.1$  и  $65.5^\circ\text{C}$  соответственно. Значение  $T_c$  для смеси 3 из полученных термограмм определить не удалось.

Использовали лазерный пучок диаметром 0.3 см от Nd : YAG-лазера ( $\lambda = 1064 \text{ нм}$ , около 50 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс). Измерения генерации второй гармоники проводили на стандартной спектральной установке [7, 9]. Температуру при измерениях поддерживали с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  потоком воздуха. Чтобы образцы имели одинаковую термическую историю, их выдерживали перед измерениями при  $87^\circ\text{C}$  в течение 2 или 5 ч. Полимерные пленки поляризовали в коронном разряде ( $-4 \text{ кВ}$ , 1 см воздушного зазора, стальная игла в качестве коронирующего электрода) как правило в течение 8 с. Как и ранее [6, 7], установка позволяла проводить параллельно измерения интенсивности второй гармоники и поверхностный потенциал  $V$ , который связан с плотностью заряда соотношением

$$V(t) = \frac{d\sigma(t)}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^d (d-x)\rho(x, t)dx \quad (1)$$

Величина  $V$  определяет среднюю величину электрического поля:  $E(t) = V(t)/d$ , где  $d$  – толщина пленки,  $\sigma(t)$  – плотность поверхностного заряда,  $\rho(x, t)$  – плотность заряда того же знака на расстоянии  $x$  от поверхности пленки и  $\epsilon\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость пленки. Поверхностный потенциал измеряли кольцевым медным электродом, расположенным на расстоянии 5 мм от поверхности пленки, и электрометром. Электрическую измерительную схему калибровали с помощью металлической пластины, имеющей размеры образца, на которую подавали определенные потенциалы [10].

Было отмечено, что в незаземленной пленке спад интенсивности второй гармоники замедляется по сравнению с заземленной пленкой. Поэтому все измерения интенсивности второй гармоники, как и поверхностного потенциала, были проведены на заземленных образцах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивность второй гармоники  $I$ , как известно, связана с восприимчивостью второго порядка  $\chi^{(2)}$  соотношением

$$\chi^{(2)} \sim I^{0.5} \quad (2)$$

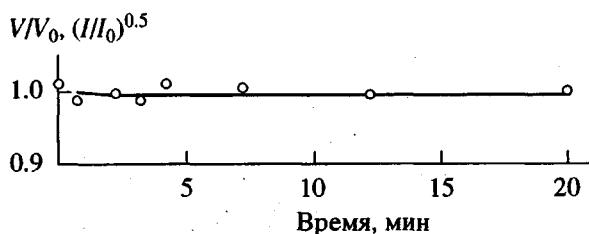


Рис. 1. Временная зависимость нормализованных восприимчивости второго порядка (точки) и поверхностного потенциала (кривая) при 20°C для гомополимера ПММА, допированного DO-3. Перед измерениями пленку прогревали в течение 2 ч при 100°C. Начальная точка отвечает моменту выключения.

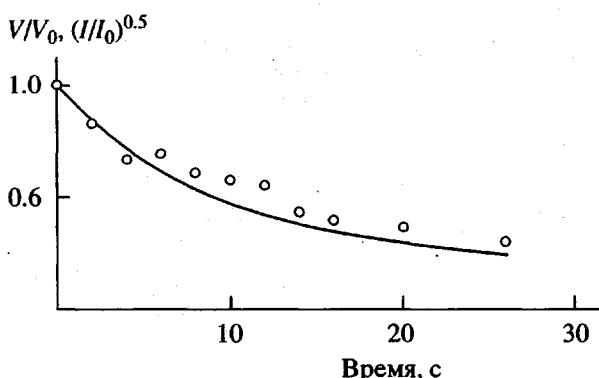


Рис. 2. Временная зависимость восприимчивости второго порядка (точки) и поверхностного потенциала (кривая) при 20°C для смеси 2, допированной DO-3. Перед измерениями пленку прогревали в течение 2 ч при 87°C. Начальная точка отвечает моменту выключения короны.

На рис. 1 показана зависимость нормализованной величины  $\chi^{(2)}$  и поверхностного потенциала ( $I_0$  и  $V_0$  – значения  $I$  и  $V$  в момент окончания заряжения короной) от времени (время  $t = 0$  соответствует выключению короны) для гомополимера ПММА при комнатной температуре. Как видно, обе эти величины практически не изменяются в течение 20 мин. На рис. 2 представлены те же зависимости для смеси 2. В этом случае время полуспада обеих величин составляет 25 с. На рис. 3 приведены кривые спада  $\chi^{(2)}$  и поверхностного потенциала для смесей ПЭО–ПММА. Как видно, по мере увеличения содержания ПЭО в смеси скорость уменьшения  $\chi^{(2)}$  и поверхностного потенциала возрастает одинаковым образом, причем наиболее сильные изменения скорости происходят при переходе от чистого ПММА к смеси 1 и от смеси 2 к смеси 3. Из этих данных следует, что существует жесткая корреляция между величиной поверхностного потенциала и  $\chi^{(2)}$ .

Прямое доказательство зависимости  $\chi^{(2)}$  от поверхностного потенциала (зарядов захваченных на поверхности пленки) было получено на пленках ПММА + DO-3 воздействием на поверхностный заряд воды. Удаление поверхностных зарядов быстрым (в пределах 15 с) последовательным опусканием пленки в дистиллированную воду приводит к резкому уменьшению поверхностного потенциала практически до нуля и адекватному снижению  $\chi^{(2)}$  (рис. 4). Эта процедура заряжения–разрядки поверхности пленки с соответствующим изменением  $\chi^{(2)}$  может быть повторена многократно. Отсюда следует, что релаксация поверхностного заряда и  $\chi^{(2)}$  при обработке водой

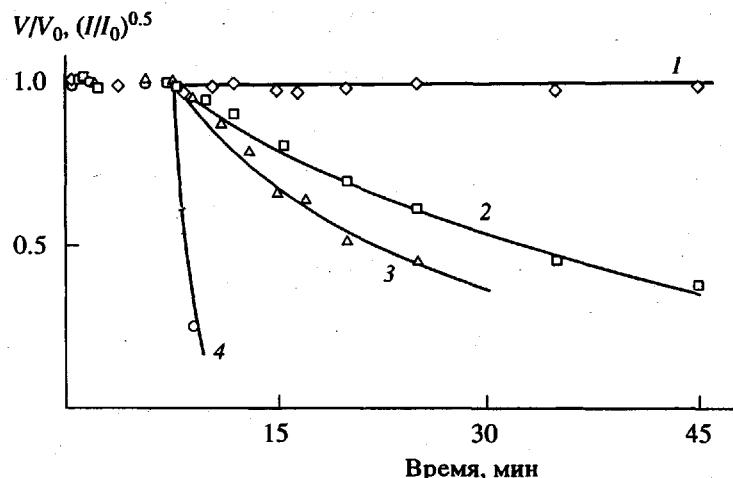


Рис. 3. Временные зависимости времени восприимчивости второго порядка (точки) и поверхностного потенциала (кривые) при 20°C для гомополимера ПММА (1) и смесей 1 (2), 2 (3) и 3 (4), допированных DO-3. Перед измерениями пленки ПММА были прогреты при 100°C и смесей при 87°C в течение 5 ч. Момент времени 8 с соответствует выключению короны.

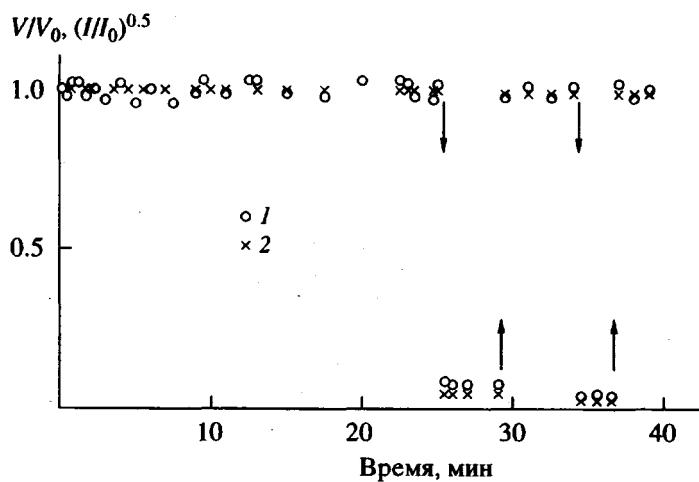


Рис. 4. Зависимость от времени восприимчивости второго порядка (1) и поверхностного потенциала (2) при 23°C для гомополимера ПММА, допированного DO-3. Стрелки показывают моменты удаления поверхности заряда водой (стрелка, направленная вниз) и нанесения поверхности заряда короной (стрелка, направленная вверх). Начальная точка отвечает моменту выключения короны.

связана не с проникновением воды в полимерную пленку, а с растворением поверхностных зарядов в воде. Аналогичный эффект наблюдали ранее для пленки ПММА, допированной DO-3 [7]. Таким образом, в обеих системах весь заряд концентрируется на поверхности пленки. Это означает, что второй член в уравнении (1) равен нулю. Можно ожидать, что обнаруженный эффект должен проявляться и в других полимерах с нелинейными оптическими свойствами.

Обычно в экспериментах использовали минимальное время заряжения короной (~8 с), так как было замечено, что при длительных временах

воздействия короны пленки мутнеют, разрушаются и происходит частичное улетучивание DO-3 из поверхностного слоя пленки. Однако, как видно из рис. 5, в пределах 10 мин заряжения кинетика спада интенсивности второй гармоники практически не зависит от времени заряжения.

Температура оказывает существенное влияние на кинетику спада интенсивности второй гармоники. Температурные измерения были проведены только на пленках ПММА, допированных DO-3, поскольку в смесях при повышении температуры время спада уменьшается так сильно, что измерения становятся невозможными на данной установке. С повышением температуры происходит увеличение скорости спада  $\chi^{(2)}$ , при этом при 40°C за время измерения (20 мин) интенсивность второй гармоники не меняется, а при 98°C время полуспада составляет ~50 с. Отметим также, что продолжительность (2 и 5 ч) предварительной термической обработки при 87°C заметно не влияет на скорость спада интенсивности второй гармоники (рис. 2 и 3, кривая 3). Таким образом, можно считать, что выдержка пленок в течение 2 ч при 87°C приводит к полному удалению растворителя.

Если  $\chi^{(2)}$  берется в газовом приближении,  $E\mu < kT$  ( $\mu$  – дипольный момент хромофора), ось хромофора Z параллельна направлению его дипольного момента, и существует доминирующая компонента  $\beta_{ZZZ}$ -тензора молекулярной гиперполяризуемости, то выполняется зависимость

$$\chi^{(2)} \sim NF\beta_{ZZZ}E\mu/kT \quad (3)$$

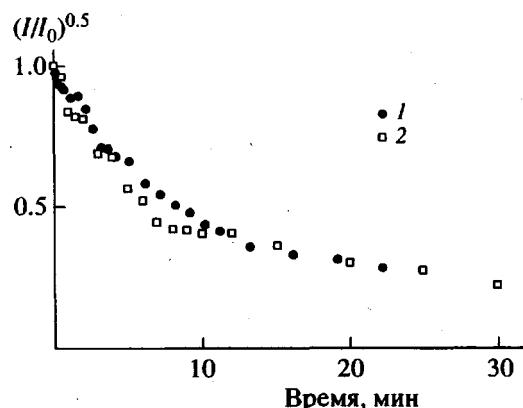


Рис. 5. Временная зависимость восприимчивости второго порядка для гомополимера ПММА, допированного DO-3. Заряжение короной в течение 10 с (1) и 10 мин (2). Измерения при 88°C. Начальная точка отвечает моменту выключения короны.

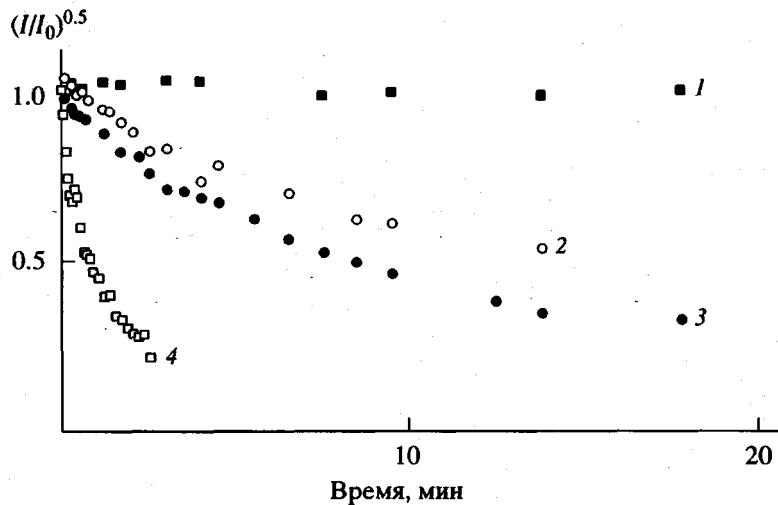


Рис. 6. Спад восприимчивости второго порядка при различных температурах для гомополимера ПММА, допированного DO-3. Перед измерениями пленку выдерживали при 100°C в течение 2 ч.  $T = 40$  (1), 70 (2), 854 (3) и 98°C (4). Начальная точка отвечает моменту выключения короны.

Здесь  $N$  – концентрация хромофора,  $F$  – безразмерный фактор локального поля, характеризующий отличие внешнего поля  $E$  от электрического поля, действующего на молекулу хромофора. Релаксация поверхностного потенциала после зарядения короной была изучена для многих полимеров, например, в работах [11, 12]. В случае отрицательной короны основными заряженными частицами являются ионы  $\text{CO}_3^-$  [13]. Было обнаружено [11], что кинетика спада поверхностного потенциала состоит из быстрой и медленной составляющих. Быстрая составляющая связывалась с диэлектрической поляризацией, индуцированной зарядами, захваченными в приповерхностном слое структурными дефектами. Медленная составляющая, возможно, определяется собственной проводимостью полимерной пленки.

Полученные в настоящей работе результаты не позволяют связать быструю составляющую с локализацией зарядов в поверхностном слое пленки, так как этот механизм должен был бы проявляться во всех полимерах, в которых происходит стабилизация поверхностного заряда. Однако, как следует из рис. 1, 3–6, в случае ПММА, допированного DO-3,  $\chi^{(2)}$  и, следовательно, поверхностный заряд не изменяются после выключения короны, однако, остаются постоянными в течение длительного времени при комнатной температуре. Медленная составляющая не может быть связана с транспортом через пленку электронов или дырок перескоками по молекулам

хромофора, так как этот механизм возможен только в том случае, если среднее расстояние между соседними транспортными (хромофорными) молекулами меньше  $\sim 15 \text{ \AA}$  [13]. В пленках, содержащих 5% DO-3, это расстояние превышает 20  $\text{\AA}$ .

Детальный механизм проводимости диэлектрических полимеров неизвестен. Как показано в работе [12], в ПММА, ПВА и многих других полимерах объемная проводимость связана со следами растворителя и заряженными продуктами диссоциации полярных групп в полимере. Можно предположить, что медленная составляющая спада поверхностного заряда определяется максвелловской релаксацией. В этом случае время максвелловской релаксации  $\tau$  дается выражением

$$\tau = \epsilon \epsilon_0 / en \mu_d, \quad (4)$$

где  $n$  – концентрация собственных носителей заряда в объеме пленки,  $\mu_d$  – дрейфовая подвижность носителей заряда.

Ускорение спада интенсивности второй гармоники при увеличении концентрации ПЭО в смеси может быть понято из рассмотрения полученной методом аннигиляции позитронов зависимости среднего размера пустот свободного объема от концентрации ПЭО в смеси [14]. Было найдено, что рост концентрации ПЭО в смесях приводит к увеличению радиуса полостей. Резкий рост радиуса происходил, когда концентрация ПЭО возрастила от 0 до 5 об. %. Когда концентрация изменилась от 5 до 18 об. %, радиус оставался постоянным и быстро увеличивался при дальнейшем

повышении концентрации. Наблюдаемое изменение размеров полостей свободного объема хорошо коррелирует с кинетикой спада интенсивности второй гармоники при увеличении концентрации ПЭО в смеси, приведенном на рис. 3. Принимая во внимание непосредственную связь между средним размером полостей и мольным свободным объемом, повышение скорости разряда можно объяснить ростом подвижности заряженных частиц при увеличении концентрации ПЭО. Коэффициент диффузии  $D$  непосредственно связан с мольным свободным объемом мономерных единиц  $v_f(T)$ , которыйдается соотношением

$$v_f(T) = v(T) - v_0, \quad (5)$$

где  $v(T)$  и  $v_0$  – общий мольный объем и ван-дер-ваальсов мольный объем мономерных единиц соответственно [15]. Коэффициент диффузии для молекулярного транспорта в аморфной фазе при  $T < T_c$  выражается как

$$D \propto \exp(-\gamma N_A v^*/v(T)) \quad (6)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $\gamma$  – фактор перекрытия, который изменяется в пределах 0.5–1, и  $v^*$  – критический объем, равный или превышающий ван-дер-ваальсов объем хромофора. Молекулярный транспорт возможен, если вблизи диффундирующей молекулы в результате перераспределения свободного объема образуются микрополости, объем которых больше  $v^*$ . Следовательно, увеличение свободного объема с ростом концентрации ПЭО в смесях приводит к увеличению  $D$  и подвижности заряженных частиц  $\mu_d$ , связанных уравнением Эйнштейна  $\mu_d/D = e/k_B T$ . В результате характеристическое время спада  $\chi^{(2)}$  уменьшается в соответствии с уравнением (4). Таким же образом можно объяснить увеличение скорости спада  $\chi^{(2)}$  в гомополимере ПММА, допированном DO-3 (рис. 6) при повышении температуры.

Возможное влияние захваченных зарядов на стабилизацию упорядоченного состояния молекул с нелинейными оптическими свойствами в полимерной матрице было известно ранее [16]. В работе [6] было доказано существование прямой корреляции между  $V$  и  $\chi^{(2)}$ . В частности, было показано, что кинетические характеристики  $\chi^{(2)}$  в ПММА, допированном 4-диметиламино-4'-нитrostильбеном, определяются вращательным броуновским движением, внешним электрическим полем и торможением полимерной матрицы. При этом влияние электрического поля

(уравнение (3)) становится более эффективным в процессе ориентации хромофоров при понижении температуры. В ППМА и смесях ПЭО–ПММА, допированных DO-3, как показано в настоящей работе, при комнатной температуре  $\chi^{(2)}$  полностью определяется внешним электрическим полем. Возможность управления нелинейными характеристиками внешним электрическим полем делает эти полимерные системы перспективными для создания оптоэлектронных устройств [17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagani R. // Chem. Eng. News. 1996. № 4. P. 22.
2. Jacobson S., Landi P., Findakly T., Stamatoff J., Yoon H. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 53. № 3. P. 649.
3. Lindsay G.A. // Trends Polym. Sci. 1997. V. 5. № 3. P. 91.
4. Klason C., Rychwalski R.W., Vannikov A.V., Andersson S.I., Ponomarenko A.T. // Annual Transaction of the Nordic Rheology Society. 1996. V. 4. P. 99.
5. Schussler S., Richert R., Bässler H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4318.
6. Liu L.-Y., Ramkrishna D., Lakritz H.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 5987.
7. Ванников А.В., Классон С., Мальцев Е.И., Рычвалски Р.В., Савельев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1038.
8. Schantz S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 5. P. 1419.
9. Mortazavi M.A., Knoesen A., Kowal S.T., Henry R.A., Hoover J.M., Lindsay G.A. // Appl. Phys. 1991. V. 53. № 1. P. 287.
10. Vannikov A.V., Kryukov A.Yu. // J. Int. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 5. P. 341.
11. Das-Gupta D.K. // IEEE Trans. on Electrical Insulation. 1990. V. 25. № 2. P. 503.
12. Reiser A., Lock M.W.B., Knight J. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 560. P. 2168.
13. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems. New York: Marcel Dekker, 1993. P. 447.
14. Wästlund C., Mauer F.H.G. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5870.
15. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1960. V. 34. № 1. P. 120.

16. Hampsch H.L., Yang J., Wong G.K., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 2. P. 526.  
 17. Sugihara T., Haga H., Yamamoto S. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. № 1. P. 144.

**Effect of the Surface Potential  
on the Efficiency of the Second Harmonic Generation  
in the Chromophore-Doped Poly(ethylene oxide)–Poly(methyl methacrylate) Blends**

**A. V. Vannikov\*, J. Vernel\*\*, E. I. Mal'tsev\*, V. V. Savel'ev\*, and R. W. Rychwalski\*\***

\* *Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia*

\*\* *Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology,  
S-41296 Gothenburg, Sweden*

**Abstract**—The room-temperature decay kinetics of the efficiency of the second harmonic generation by laser beam in the corona-poled film made of a PEO–PMMA blend doped with 4-anilino-4'-nitroazobenzene is totally controlled by the surface charge. In turn, the decay of the surface charge is governed by the conductivity of polymeric films and the free volume, which depends on the temperature and the blend composition.