

烷氧基取代聚对苯乙炔三阶非线性光学性能*

李宝铭 吴洪才 李晓奇 易文辉

(西安交通大学电信学院光电技术与太阳能研究所, 西安 710049)

摘 要 通过双醚化反应、氯甲基化反应以及在强碱性条件下进行的脱氯化氢反应制备聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔(PMOBOPV)、聚(2-甲氧基-5-己氧基)对苯乙炔(PMOHOPV)、聚(2,5-二丁氧基)对苯乙炔(PDBOPV)和聚(2,5-二己氧基)对苯乙炔(PDHOPV)等四种可溶性聚对苯乙炔(PPV)衍生物,通过紫外-可见吸收光谱对产物分子结构进行表征.结果显示,PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的共轭 π 电子发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰分别位于 491 nm、495 nm、504 nm 和 510 nm 处,相应的光学禁带宽度分别为 2.23 eV、2.18 eV、2.12 eV 和 2.07 eV. 利用简并四波混频技术测量 PPV 衍生物的三阶非线性光学性能,探讨了分子结构对 PPV 衍生物三阶非线性极化率($\chi^{(3)}$)的影响.研究发现,激发波长为 532 nm 时,PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的共振 $\chi^{(3)}$ 值分别为 3.45×10^{-10} 、 5.13×10^{-10} 、 7.15×10^{-10} 和 9.61×10^{-10} esu; 激发波长为 1064 nm 时,它们的非共振 $\chi^{(3)}$ 值分别为 1.09×10^{-11} 、 1.42×10^{-11} 、 1.62×10^{-11} 和 2.14×10^{-11} esu.

关键词 非线性光学; 简并四波混频; 聚对苯乙炔衍生物; 三阶非线性极化率

中图分类号 TN304.52; O 631

文献标识码 A

0 引言

与无机材料(如铈酸锂和磷酸二氢钾等)相比,有机非线性光学材料由于具有非线性极化率大、响应速度快、直流介电常量低、光学损伤阈值高、容易大面积成膜、易加工及分子设计简便等优点,在光开关、光调制器、光信息处理及光学双稳等领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 在众多有机非线性光学材料中,电子离域性强的 π 共轭聚合物成为研究最多的有机非线性光学材料之一^[3,4]. 聚对苯乙炔(PPV)具有苯环和双键交替的 π 共轭结构,共轭 π 电子在沿分子链方向离域性强,同时,光谱特性研究取得的进展表明,PPV 是一类有前途的高三阶非线性光学材料^[5,6]. 本文首先采用强碱性条件下的脱氯化氢反应制备四种可溶性非对称及对称烷氧基取代 PPV,

然后通过紫外-可见吸收光谱对产物分子的结构进行表征,最后利用简并四波混频技术测量 PPV 衍生物的三阶非线性光学性能,并且探讨了分子结构对 PPV 衍生物三阶非线性极化率($\chi^{(3)}$)的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

以对甲氧基苯酚、对苯二酚、溴代正丁烷和溴代正己烷为原料制备烷氧基取代 PPV 的实验步骤参见文献[7]. 产物的分子结构如图 1. 将一定量 PPV 衍生物粉末溶解在适量的三氯甲烷中,配制成浓度为 5 mg/mL 的溶液. 将该溶液旋转涂覆于洁净的 K9 光学玻璃基片上. 旋转速度为:低速 200 r/min, 时间 10 s; 高速 2000 r/min, 时间 30 s. 真空 80 °C 干燥 2 h, 得到 PPV 衍生物薄膜样品.

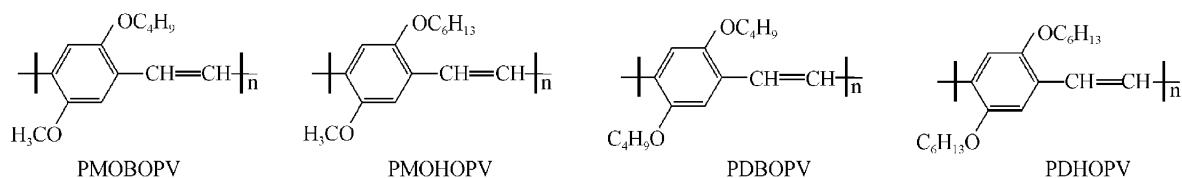


图 1 PPV 衍生物分子结构

Fig. 1 Molecular structures of PPV derivatives

1.2 简并四波混频系统的建立

本实验采用标准后向式相位共轭简并四波混频

系统,美国光谱物理公司研制的 GCR-170 型激光器作为激发光源,输出光由波长 λ 为 1064 nm 的基频光及通过倍频晶体 KDP 后生成的 532 nm 二倍频光组成. 在选择 532 nm 时,用滤波器将基波除去. 激光束为 TEM00 高斯光束,脉宽 Δt 为 10 ns,重复

* 国家自然科学基金(批准号: 60277002)资助

Tel: 029-82668006 Email: baoming_li@sohu.com

收稿日期: 2005-06-13

频率为 10 Hz. 实验中, 设置各泵浦光和探测光的光程近似相等, 且两束泵浦光强度几乎相同; 探测光强度约为泵浦光强度的 10%~20%; 探测光与泵浦光的夹角约为 5°; 通过调整偏振片确保所有入射光的偏振方向保持一致. 入射激光通过透镜聚焦, 到达样品上的光斑直径 D 为 2 mm. 数据通过双通道 Rm-6600 比率能量计采集, 光路如图 2. 其中, BS_1 、

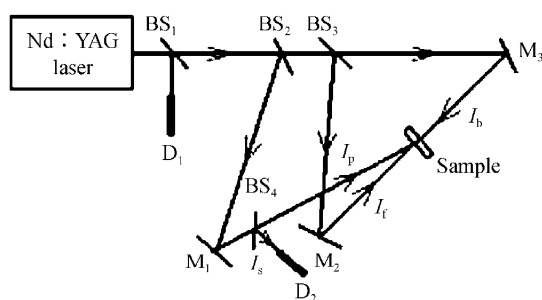


图 2 简并四波混频测量装置

Fig. 2 Measuring device of degenerate four-wave mixing BS_2 、 BS_3 、 BS_4 为分束镜, M_1 、 M_2 、 M_3 为全反射镜, Sample 为样品, D_1 、 D_2 分别为热释电探头 (RjP-735) 和硅探头 (RjP-765a) 探测器, I_t 和 I_b 为前、后向泵浦光强度, I_p 为探测光强度, I_s 为信号光强度.

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱分析

图 3 为四种 PPV 衍生物的紫外-可见吸收光谱. 图中显示, PPV 衍生物在波长 450~550 nm 存在强吸收, 表明经过聚合反应有共轭分子链形成. PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的最大吸收峰分别位于 491 nm、495 nm、504 nm 和 510 nm 处, 这是共轭 π 电子发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致. 此外, 产物在 330 nm 左右出现的弱吸收峰是苯环上 p 电子发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的, 并不参与有效共轭.

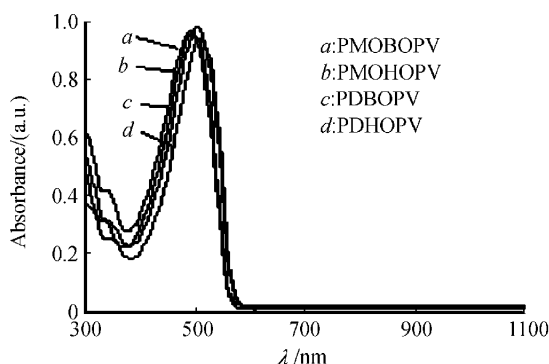


图 3 PPV 衍生物紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Visible absorption spectra of PPV derivatives

随着 PPV 衍生物侧链取代基的改变, 共轭吸收峰位发生红移, 表明烷氧基对 PPV 衍生物的光学禁带宽度产生重要影响. 聚合物中共轭 π 电子由基态

向激发态跃迁时需要的能量, 即光学禁带宽度 (E_g^{opt}) 可以利用式 (1) 确定^[8]

$$(\alpha h\nu)^2 \propto C(h\nu - E_g^{opt}) \quad (1)$$

式中, α 为线性吸收系数, C 为常量, $h\nu$ 为光子能量. 已知 α 后, 画出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图, 线性拟合得到的直线在横轴的截距即为 E_g^{opt} (图 4). 结果显示, PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的 E_g^{opt} 值分别为 2.23 eV、2.18 eV、2.12 eV 和 2.07 eV. 可以看出, 四种 PPV 衍生物具有较窄的 E_g^{opt} , 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推电子作用, 有效地降低了 π 电子跃迁需要的能量.

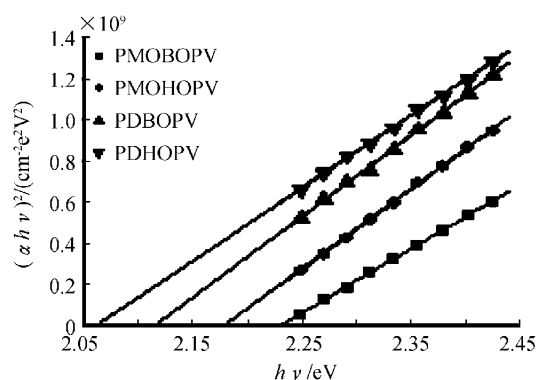


图 4 PPV 衍生物光学禁带宽度

Fig. 4 Optical bandgaps of PPV derivatives

2.2 PPV 衍生物三阶非线性光学效应

采用上文建立的简并四波混频系统对 PPV 衍生物薄膜进行测量. 为了准确测量实验参量, 提高测量准确度, 实验中采用相对测量方法, 即在实验条件相同的情况下, 先测量参考样品和待测样品的信号光强度, 然后通过参考样品已知的三阶非线性极化率 ($\chi_R^{(3)}$), 计算出待测样品未知的三阶非线性极化率 ($\chi_S^{(3)}$). 根据以上原理, 考虑参考样品与待测样品不同的吸收和色散特性, 待测样品的 $\chi_S^{(3)}$ 值由式 (2) 给出^[9]

$$\chi_S^{(3)} = \left(\frac{n_{S0}}{n_{R0}}\right)^2 \frac{L_{Reff} \sqrt{(I_{Ss} \cdot I_{Rp}) / (I_{Sp} \cdot I_{Rs})}}{L_{Seff} \sqrt{(I_{Sb} \cdot I_{Rf}) / (I_{Rb} \cdot I_{Rf})}} \chi_R^{(3)} = \left(\frac{n_{S0}}{n_{R0}}\right)^2 \frac{L_{Reff}}{L_{Seff}} \left(\frac{R_S}{R_R}\right)^{1/2} \chi_R^{(3)} \quad (2)$$

式中, 下标 R、S 分别表示参考样品和待测样品, R_S 、 R_R 分别为参考样品和待测样品的共轭反射率, 定义共轭反射率 R 为 $R = I_s / I_p$, n_{R0} 、 n_{S0} 分别为参考样品和待测样品的线性折射率, L_{Reff} 、 L_{Seff} 分别为参考样品和待测样品的有效长度, 利用台阶法进行测量.

实验中将 CS_2 作为参考样品对系统稳定性进行标定. 计算公式为^[9]

$$\chi_R^{(3)} = \frac{9\epsilon_0 c \lambda n_{R0} \sqrt{I_{Rs} / I_{Rp}} \times 10^8}{8\pi^3 L_{Reff} \sqrt{I_{Rb} \cdot I_{Rf}}} \quad (3)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常量, c 为真空光速, λ 为激光波长, n_{R0} 为 CS_2 的线性折射率 ($n_{R0} = 1.64$), L_{Reff} 为 CS_2 的有效长度 ($L_{\text{Reff}} = 2 \text{ mm}$). 经过测量及计算, 激发波长为 532 nm 时, CS_2 的 $\chi^{(3)}$ 值为 $1.70 \times 10^{-12} \text{ esu}$, 与国际公认值 $1.64 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ^[10] 十分接近, 表明系统工作稳定.

由式(2)计算得到四种 PPV 衍生物薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值, 结果示于表 1.

表 1 PPV 衍生物三阶非线性极化率

PPV derivatives	n_{s0}	$L_{\text{Seff}} / \mu\text{m}$	$\chi_{532\text{nm}}^{(3)} / (\times 10^{-10} \text{ esu})$	$\chi_{1064\text{nm}}^{(3)} (\times 10^{-11} \text{ esu})$
PMOBOPV	1.65	8.95	3.45	1.09
PMOHOPV	1.65	8.12	5.13	1.42
PDBOPV	1.66	9.24	7.15	1.62
PDHOPV	1.66	7.38	9.61	2.14

Heege A J 等^[11,12] 认为共轭聚合物是一类准一维离域 π 电子共轭体系, 其非线性光学响应来源于强烈的电子-声子相互作用. 在强激光脉冲作用下, 高度离域的共轭 π 电子吸收光子后, 共轭聚合物沿主链方向上的电子云发生畸变, 导致分子的几何结构发生变化, 变化的分子几何结构在极短的时间内 ($\sim 10^{-13} \text{ s}$) 弛豫, 形成如孤子、极子、偶极子或极子-激子等非线性激发; 反之, 分子的几何结构变化也会引起其电子结构的改变, 使振子强度发生变化, 最终产生较强的非线性光学响应. Sauteret C. 等^[13] 用简单的模型成功地解释了共轭聚合物体系中沿一维分子链运动的共轭 π 电子对 $\chi^{(3)}$ 值的贡献, 即

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \frac{2^5}{45} \pi^2 \frac{e^{10}}{\sigma} \left(\frac{a_0}{d}\right)^3 \frac{1}{E_g^6} \quad (4)$$

式中, a_0 为玻尔半径, d 为 C-C 键的平均距离, σ 为分子链的横截面积, E_g 为禁带宽度. 此模型揭示, 沿共轭聚合物分子链方向的 $\chi^{(3)}$ 值最大, 并且增加聚合物的共轭程度以及减小聚合物的禁带宽度可以有效地提高 $\chi^{(3)}$ 值.

PPV 衍生物分子链由苯环和双键交替构成, 具有较强的共轭 π 电子离域性和较窄的禁带宽度. 当入射光作用到 PPV 衍生物分子链上, 引起沿分子链的共轭 π 电子云分布发生畸变, 产生较大的跃迁偶极矩. 同时, 用推电子的烷氧基取代苯环上的氢原子, 不仅可以提高共轭聚合物体系中电荷密度, 增强电子离域性, 而且可以减小 PPV 衍生物禁带宽度. 因此, 本文制备的四种 PPV 衍生物在共振区及非共振区都具有较高的 $\chi^{(3)}$ 值.

从表 1 的实验结果还可以发现, 烷氧基对称取代 PPV 的 $\chi^{(3)}$ 值大于非对称取代 PPV, 且 $\chi^{(3)}$ 值随着取代基链长增加而增大, 同早前的研究结果一致^[14], 表明 PPV 衍生物分子结构对 $\chi^{(3)}$ 值具有较

强的影响. 一方面, 同非对称取代 PPV 相比, 烷氧基对称取代 PPV 分子链排列规整度高, 分子取向性好, 利于分子链间 π 电子云交叠, 在入射光作用下, 具有更大的跃迁偶极矩. 另一方面, 随着取代基链长增加, 烷氧基的推电子作用变大, PPV 衍生物禁带宽度降低, 在入射光作用下, π 电子离域性增强. 因此, 通过设计 PPV 衍生物分子结构可以有效地提高其 $\chi^{(3)}$ 值.

3 结论

1) 四种烷氧基取代 PPV 是一类禁带宽度较窄的共轭聚合物, 线性拟合的结果显示, PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的 E_g^{opt} 值分别为 2.23 eV、2.18 eV、2.12 eV 和 2.07 eV, 表明它们是有前途的三阶非线性光学材料.

2) 利用 DFWM 技术测量 PPV 衍生物的三阶非线性光学性能, 研究发现它们具有较强的三阶非线性光学效应. 激发波长为 532 nm 时, PMOBOPV、PMOHOPV、PDBOPV 和 PDHOPV 的共振 $\chi^{(3)}$ 值分别为 3.45×10^{-10} 、 5.13×10^{-10} 、 7.15×10^{-10} 和 $9.61 \times 10^{-10} \text{ esu}$; 激发波长为 1064 nm 时, 它们的非共振 $\chi^{(3)}$ 值分别为 1.09×10^{-11} 、 1.42×10^{-11} 、 1.62×10^{-11} 和 $2.14 \times 10^{-11} \text{ esu}$.

参考文献

- 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. 光子学报, 2004, **33**(10): 1176~1179
Cheng P H, Han J H, Gu Y Z. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(10): 1176~1179
- 王文军, 张山彪, 李淑红, 等. 中心对称蒽醌菁分子二次谐波产生的实验研究. 光子学报, 2004, **33**(4): 489~493
Wang W J, Zhang S B, Li S H, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4): 489~493
- Yi Wenhui, Li Chunyong, Zheng Jianbang, et al. Third-order optical nonlinearity and the time-resolved optical Kerr effect of poly (heteroarylene methines). *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(5): 632~636
- Brédas J L, Adant C, Tackx P, et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chem Rev*, 1994, **94**(1): 243~276
- Bader M A, Marowsky G, Bahtiar A, et al. Poly (*p*-phenylenevinylene) derivatives: New promising materials for nonlinear all-optical waveguide switching. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 2002, **19**(9): 2250~2262
- Chung S J, Maciel G S, Pudavar H E, et al. Two-photon properties and excitation dynamics of poly (*p*-

- phenylenevinylene) derivatives carrying phenylanthracene and branched alkoxy pendants. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**(33):7512~7520
- 7 韦玮, 白永林, 孟令杰, 等. 各种烷氧基取代聚对苯乙炔的合成和发光性能研究. *发光学报*, 2002, **23**(1):40~44
Wei W, Bai Y L, Meng L J, et al. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(1):40~44
- 8 Kamalasanan M N, Chandra S. Structural and optical properties of sol-gel-processed BaTiO₃ ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 1991, **59**(27):3547~3549
- 9 师文生. 半导体纳米复合材料的制备及其非线性光学性质的研究[学位论文]. 西安:西安交通大学, 1997. 59~60
Shi W S. The preparation and nonlinear optical properties of semiconductor nanocomposite materials[Dissertation]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1997. 59~60
- 10 Pepper D M, Fekete D, Yariv A. Observation of amplified phase-conjugate reflection and optical parametric oscillation by degenerate four-wave mixing in a transparent medium. *Appl Phys Lett*, 1978, **33**(1):41~44
- 11 Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 1980, **22**(4):2099~2111
- 12 Heeger A J, Moses D, Sinclair M. Semiconducting polymers: fast response non-linear optical materials. *Synthetic Metals*, 1986, **15**(2-3):95~104
- 13 Sauteret C, Hermann J -P, Frey R, et al. Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals. *Physical Review Letters*, 1976, **36**(16):956~959
- 14 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. *中国激光*, 2005, **32**(1):115~118
Li B M, Wu H C, Gao C, et al. *Chinese Journal of Lasers*, 2005, **32**(1):115~118

Third-order Optical Nonlinearities of Poly (*p*-phenylene vinylene) Derivatives with Alkoxy Substituents

Li Baoming, Wu Hongcai, Li Xiaoqi, Yi Wenhui

Institute of Photoelectric Technology and Solar Energy, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Received date: 2005-06-13

Abstract Poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV) derivatives with symmetrical and asymmetrical alkoxy substituents including poly (2-methoxy-5-butoxy)-*p*-phenylene vinylene (PMOBOPV), poly (2-methoxy-5-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene (PMOHOPV), poly (2,5-dibutoxy)-*p*-phenylene vinylene (PDBOPV) and poly (2,5-dihexyloxy)-*p*-phenylene vinylene (PDHOPV) were prepared through bisetherification, chloromethylation and dehydrochlorination reaction and characterized by UV-Visible absorption spectrum. The results revealed that the conjugated absorption peak of PMOBOPV, PMOHOPV, PDBOPV and PDHOPV assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of π electrons were located at 491 nm, 495 nm, 504 nm and 510 nm and the optical bandgaps were also measured to be around 2.23 eV, 2.18 eV, 2.12 eV and 2.07 eV respectively. The third-order nonlinear optical susceptibilities ($\chi^{(3)}$) of PPV derivatives were studied by degenerate four-wave mixing technique and the effects of molecular structure on third-order optical nonlinearities of PPV derivatives were also investigated. The experimental results showed that the resonant $\chi^{(3)}$ values at 532 nm of PMOBOPV, PMOHOPV, PDBOPV and PDHOPV were 3.45×10^{-10} , 5.13×10^{-10} , 7.15×10^{-10} and 9.61×10^{-10} esu, and the corresponding off-resonate $\chi^{(3)}$ values at 1064 nm were 1.09×10^{-11} , 1.42×10^{-11} , 1.62×10^{-11} and 2.14×10^{-11} esu respectively.

Keywords Nonlinear optics; Degenerate four-wave mixing; Poly (*p*-phenylene vinylene) derivatives; Third-order nonlinear optical susceptibility



Li Baoming was born in 1977. He graduated from School of Chemical Engineering of Xi'an Jiaotong University in 2000, and obtained his bachelor's degree. He studied for a master's degree at Department of Polymer Science, School of Chemical Engineer of Xi'an Jiaotong University in 2000, and for a doctor candidate at School of Electric and Information Engineer, Xi'an Jiaotong University in 2002. His research direction majors in photoelectric π -conjugated polymer and devices.