

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔/Eu₂O₃ 纳米复合材料的合成及其光学效应

孙建平^{1,2,*} 翁家宝^{1,2} 林婷¹ 马琳璞¹¹ 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007; ² 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007

摘要: 采用原位脱氯化氢缩合聚合法制备了聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔/氧化铕(PMOBOPV/Eu₂O₃)纳米复合材料. 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱证实了在 Eu₂O₃ 表面的包覆层为 PMOBOPV. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察发现, PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料具有核-壳结构, 直径为 75–145 nm, 其中 PMOBOPV 包覆层厚度约为 25 nm. 紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱表明, 随着 Eu₂O₃ 含量增加, PMOBOPV/Eu₂O₃ 的最大吸收峰发生红移且强度提高. 荧光光谱研究表明, 随着 Eu₂O₃ 含量增加, PMOBOPV/Eu₂O₃ 的最大发射波长发生蓝移且强度提高, Eu₂O₃ 与 PMOBOPV 之间形成了光致电子转移体系, 使 π 电子离域程度增加, 并且导致荧光量子效率提高. 根据光学禁带宽度(E_g)与入射光子能量($h\nu$)的关系, 拟合了 PMOBOPV/Eu₂O₃ 薄膜的光学禁带宽度, 发现随着 Eu₂O₃ 含量增加, E_g 逐步减小. 采用简并四波混频方法测试它们的三阶非线性极化率($\chi^{(3)}$), 发现随着 Eu₂O₃ 含量增加, PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合体的非线性光学响应逐渐增强, 这说明 PMOBOPV 与 Eu₂O₃ 之间形成了分子间光致电子转移体系, 产生了复杂的分子间离域 π 电子非线性运动.

关键词: 纳米复合材料; 聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔; 氧化铕; 非线性光学; 光致发光

中图分类号: O644; TQ325

Synthesis and Optical Effects of Poly(2-methoxy-5-butoxy)-*p*-phenylene Vinylene/Eu₂O₃ Nanocomposites

SUN Jian-Ping^{1,2,*} WENG Jia-Bao^{1,2} LIN Ting¹ MA Lin-Pu¹¹ College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P. R. China;² Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fuzhou 350007, P. R. China

Abstract: The photoelectric nanocomposite poly(2-methoxy-5-butoxy)-*p*-phenylene vinylene/Eu₂O₃ (PMOBOPV/Eu₂O₃) was prepared by a dehydrochlorination *in situ* polymerization. Results from Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy indicate that PMOBOPV is coated onto the surface of Eu₂O₃. The composite dimensions were observed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites possess core-shell structures and their diameters were about 75–145 nm with a PMOBOPV coating thickness of about 25 nm. A stronger red-shifted absorption peak was observed with an increase in Eu₂O₃ content for PMOBOPV/Eu₂O₃ in the UV-Vis spectrum. Photoluminescence spectroscopy indicates that the maximum emission wavelength of the PMOBOPV/Eu₂O₃ is blue-shifted and the intensity of photoluminescence increases with increasing Eu₂O₃ content. PMOBOPV/Eu₂O₃ shows increased fluorescence because of an intermolecular photo-induced charge transfer process. The optical band gap (E_g) of PMOBOPV/Eu₂O₃ decreased gradually with increasing Eu₂O₃ content. The third-order optical nonlinear susceptibility of PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites was measured by degenerate four wave mixing. Results show that

Received: July 6, 2009; Revised: August 31, 2009; Published on Web: September 29, 2009.

*Corresponding author. Email: jpsun@fjnu.edu.cn; Tel: +86-591-83464353.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20874012), Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2008J0143), Major Science Program of Fujian Province, China (2005HZ01-5), Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology for Medicine, Ministry of Education of China (JYG0811), and Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, China (200707).

国家自然科学基金(20874012)、福建省自然科学基金(2008J0143)、福建省科技重大专项(2005HZ01-5)、医学光电科学与技术教育部重点实验室开放课题(JYG0811)和福建省高分子材料重点实验室开放课题(200707)资助项目

the third-order nonlinear optical response of PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites increases gradually with increasing Eu₂O₃ content. This can be attributed to intermolecular photo-induced electron transfer and delocalized π electron coupling between PMOBOPV and Eu₂O₃.

Key Words: Nanocomposite materials; Poly(2-methoxy-5-butoxy)-*p*-phenylene vinylene; Eu₂O₃; Nonlinear optics; Photoluminescence

随着信息时代的到来,光通信、光计算、光信息处理以及光存储与显示等新兴科技领域都取得了飞速的发展,这对非线性光学材料的研究与开发起到了极大的促进作用.长期以来,人们试图研制具有优良性能的全光学器件,以满足光信息处理及全光通讯的需要,而制作全光学器件的核心是制备具有大的三阶非线性系数和快的时间响应的非线性光学材料^[1,2].

稀土纳米材料具有特殊的物理化学性质、固有的纳米结构效应及丰富的光学性能,可广泛应用于发光、显示、光信息传递、太阳能光电转换、X射线影像、激光、闪烁体等领域,是21世纪平板显示器的信息显示、照明光源、粒子探测和记录、光电子及非线性光学器件、军事等领域中的支撑材料,发挥着越来越重要的作用.近几年来国内外已逐步开始对稀土纳米材料的光电性能进行深入的研究^[3-6].纳米稀土是粉体发光材料,目前多将其镶嵌于玻璃中形成结构稳定的纳米晶体材料;而共轭聚合物由于富含离域的 π 电子是一类性能优良的光电材料,利用稀土纳米材料的电子与含有 π 电子的共轭聚合物通过电子的非共价键作用相结合,可以得到共轭聚合物/稀土纳米复合光学薄膜材料.共轭聚合物/稀土纳米复合材料体系被认为是具有前途的光通信用超高速光开关的材料体系^[7-9].一方面,共轭聚合物/稀土纳米复合体系可以解决稀土纳米材料的分散性和加工性能的问题;另一方面,共轭聚合物与稀土纳米材料之间存在光致电子转移效应,光致电子转移是一个超快过程,导致材料的非线性光学响应大幅度提高.

本文采用原位脱氯化氢缩合聚合法制备了聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔/氧化铕(PMOBOPV/Eu₂O₃)纳米复合材料.并利用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和荧光光谱对PMOBOPV/Eu₂O₃的光学性能进行研究,通过透射电子显微镜观察其微观形貌和尺寸,采用简并四波混频研究其三阶非线性光学性能,探讨PMOBOPV/Eu₂O₃纳米复合材料中的激子离化和电荷传输过程以及共轭聚合物PMOBOPV与Eu₂O₃之间的光致

电子转移效应.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

纳米Eu₂O₃(纯度 $\geq 99.9\%$,粒径 ≤ 120 nm,江西赣州市鸿富新材料有限公司);对羟基苯甲醚(C.P.级,纯度 $\geq 98\%$,瑞士Fluka Messerschmittstre公司);溴代正丁烷、多聚甲醛、叔丁醇(C.P.级)及浓盐酸、四氢呋喃(THF)、三氯甲烷、1,4-二氧六环(A.R.级),均为国药集团化学试剂有限公司化学纯试剂;甲醛(A.R.级,浙江三鹰化学试剂有限公司);无水乙醇(A.R.级,天津福晨化学试剂厂);金属钾(A.R.级,含量 $\geq 97\%$,浙江湖州食品化工联合公司);叔丁醇钾由实验室自制;THF使用前经CaH₂回流后蒸馏收集恒沸馏分,密封充N₂保存.

Nicolet5700型FT-IR红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司),KBr压片;Unity500型核磁共振谱仪(美国Varian公司),CDCl₃为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;Vario EL III型元素分析仪(德国Elementar公司)测C、H含量,氧瓶燃烧法测Cl含量;Lambda900型紫外-可见漫反射光谱仪(美国Perkin-Elmer公司);JEM2010型高分辨透射电子显微镜(日本JEOL公司);FLS920型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国Edinburgh Instruments公司);TU-1900型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测吸收光谱并计算禁带宽度(E_g);三阶非线性极化率测试采用标准后向式相位共轭简并四波混频系统,光源为美国Spectra-Physic公司生产的Nd:YAG激光器,波长为532 nm,激光脉冲宽度为35 ps,重复频率为10 Hz.

1.2 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的制备

1.2.1 1-甲氧基-4-丁氧基苯的制备

将3.0 g金属钠与100 mL无水乙醇反应制备出C₂H₅ONa/C₂H₅OH混合溶液,然后加入12.4 g对羟基苯甲醚,在N₂保护下回流约1 h,再滴加21 mL溴代正丁烷的乙醇溶液,90 °C下回流反应约20 h,经分离和提纯,最后用乙醇重结晶,得到白色晶片状

双醚产物 1-甲氧基-4-丁氧基苯. 产量为 18.7 g, 产率 80%. ¹H NMR (CDCl₃), δ : 6.824 (s, 4H, ph-H), 3.900–3.887 (t, 2H, OCH₂), 3.752 (s, 3H, OCH₃), 1.725–1.721 (d, 2H, CH₂), 1.484–1.469 (d, 2H, CH₂), 0.964–0.949 (t, 3H, CH₃). C₁₁H₁₆O₂ 元素分析实测值(计算值)(%): C 72.27 (73.30), H 9.06 (8.95).

1.2.2 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-丁氧基苯的制备

将上述制备的 1-甲氧基-4-丁氧基苯 7.2 g 溶于 20 mL 的 1,4-二氧六环中, 同时加入 26 mL 的浓 HCl、22 mL 甲醛和少量多聚甲醛, 通入 HCl 气体, 在 100 °C 下反应约 6 h, 然后用甲醇进行重结晶, 即得到白色双氯苄产物 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-丁氧基苯. 产量为 5.2 g, 产率 51%. ¹H NMR (CDCl₃), δ : 6.925–6.916 (d, 2H, ph-H), 4.643–4.626 (d, 4H, CH₂Cl), 4.005–3.981 (t, 2H, OCH₂), 3.856 (s, 3H, OCH₃), 1.787–1.773 (d, 2H, CH₂), 1.542–1.512 (t, 2H, CH₂), 1.000–0.971 (t, 3H, CH₃). C₁₃H₁₈O₂Cl₂ 元素分析实测值(计算值)(%): C 57.30 (56.33), H 6.66 (6.55), Cl 26.97 (25.58).

1.2.3 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的制备

取 1.4 g 金属钾在 N₂ 保护下与精制的叔丁醇反应制备叔丁醇钾, 并溶于 THF 溶剂中, 分别加入 0.05 和 0.10 g 的 Eu₂O₃ 纳米颗粒, 超声分散 30 min, 通 N₂ 保护, 然后在 40 °C 下向此混合溶液滴加 1 g 的 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-丁氧基苯的 THF 溶液, 回流反应 7 h, 经分离、洗涤和真空干燥, 得到 Eu₂O₃ 质量分数分别为 5% 和 10% 的红色 PMOBOPV/5% (w, 质量分数)Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10%Eu₂O₃ 纳米复合材料.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 PMOBOPV, PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10%Eu₂O₃ 纳米复合材料的红外光谱图. 如图中曲线(b)和(c)所示, 在 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料中出现了 PMOBOPV 的特征振动吸收峰, 967 cm⁻¹ 为反式亚乙烯基中的 C—H 面外弯曲振动吸收峰, 1620 cm⁻¹ 处为 C=C 双键的伸缩振动吸收峰, 860 cm⁻¹ 附近出现 1,2,4,5-四取代苯环的面外弯曲振动吸收峰, 1500 cm⁻¹ 为苯环 C—C 的伸缩振动吸收峰. 与纯 PMOBOPV 比较, PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料出现了一些新的变化: 在 3200 和 1400 cm⁻¹ 附近分别出现了 Eu₂O₃ 表面的 O—H 伸缩振动

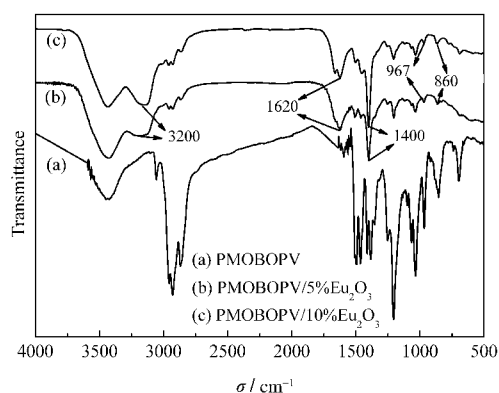


图 1 PMOBOPV 和 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的傅里叶变换红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of PMOBOPV and PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites

吸收峰和 O—H 弯曲振动吸收峰, 800 cm⁻¹ 以下出现的吸收带为 Eu₂O₃ 的特征吸收带^[10].

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 2 是 PMOBOPV, PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10%Eu₂O₃ 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱图. 在 250–350 nm 的紫外区和 400–550 nm 的可见光区出现两个宽的吸收带, 它们分别来自 PMOBOPV 中苯环上 p 电子发生的 π - π^* 电子跃迁和聚合物分子主链上乙烯基中的 π - π^* 电子跃迁. 与纯 PMOBOPV 吸收光谱相比, PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10%Eu₂O₃ 复合材料中代表聚合物分子主链上乙烯基中的 π - π^* 电子跃迁的 476 nm 处吸收峰分别红移至 485 和 492 nm, 而且随着 Eu₂O₃ 含量增加, 吸收强度逐渐增强. 这主要是由于 Eu₂O₃ 作为掺杂剂有利于 PMOBOPV 分子链由缠结状态向伸展状态转化, 结构缺陷减少, PMOBOPV 与 Eu₂O₃ 形成了分子间光致电子转移体系, 使得 π

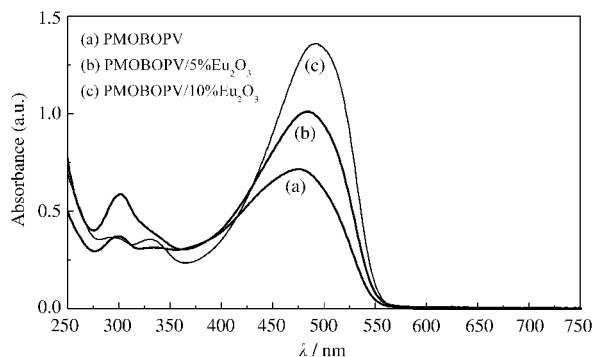


图 2 PMOBOPV 和 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of PMOBOPV and PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites

电子离域程度增加,分子共轭程度提高,从而极子带结构更分散,能隙降低,所以导致最大吸收波长发生红移^[1].

2.3 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的微观形貌

图3为PMOBOPV/10%Eu₂O₃纳米复合材料的高分辨透射电镜照片.从图中可以看到PMOBOPV/Eu₂O₃纳米复合材料的核-壳包覆结构微观组织,复合纳米粒子中微观组织呈现梯度有序,PMOBOPV与Eu₂O₃的界面结构清晰可见,Eu₂O₃表面被PMOBOPV包覆,Eu₂O₃的直径约为50–120 nm,PMOBOPV包覆层厚度约为25 nm,所得PMOBOPV/Eu₂O₃纳米复合粒子的直径约为75–145 nm.其形成原因是由于纳米Eu₂O₃有着巨大的比表面积,单体1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-丁氧基苯被充分吸附在Eu₂O₃表面,并发生聚合反应,随着反应程度加深,聚合物分子链沿着Eu₂O₃表面定向生长,并缠绕在Eu₂O₃表面,最终形成核-壳包覆的PMOBOPV/Eu₂O₃复合纳米粒子结构.

2.4 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的光致发光性能

图4是激发波长为370 nm时PMOBOPV和PMOBOPV/Eu₂O₃纳米复合材料的固体荧光光谱图.从图4中可以看出,PMOBOPV的最大发射波长位于640 nm,PMOBOPV/5%Eu₂O₃和PMOBOPV/10%Eu₂O₃的最大发射波长分别蓝移至634和630 nm,这主要是由于纳米Eu₂O₃的量子尺寸效应造成的.研究发现随着Eu₂O₃含量增加,PMOBOPV/Eu₂O₃纳米复合材料在580–600 nm之间的肩峰越明显,可能是由于掺杂了纳米Eu₂O₃,影响了PMOBOPV中激子的振动耦合.此外,研究发现随着Eu₂O₃含量增

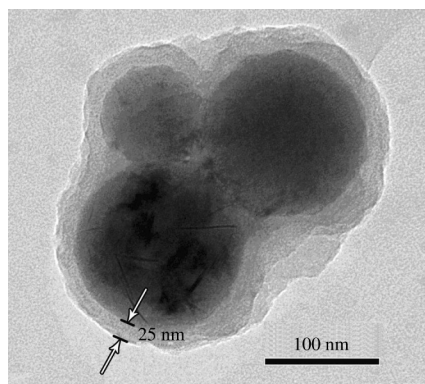


图3 PMOBOPV/10%Eu₂O₃ 纳米复合材料的 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM image of PMOBOPV/10%Eu₂O₃ nanocomposites

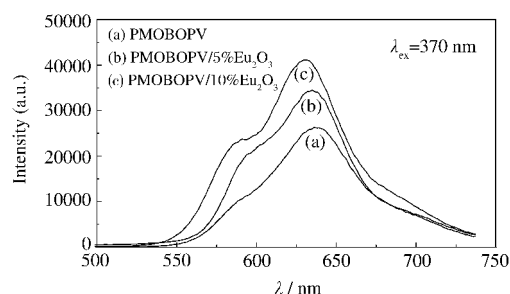


图4 PMOBOPV 和 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的 荧光光谱图

Fig.4 Photoluminescence spectra of PMOBOPV and PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites

加,PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的荧光强度得到增强.这主要是由于通过原位增强聚合反应,PMOBOPV 分子被牢固地包覆在Eu₂O₃ 表面,抑制了PMOBOPV 分子的扭曲、转动等非辐射跃迁.Eu₂O₃ 作为掺杂剂有利于PMOBOPV 分子链由缠结状态向伸展状态转化,PMOBOPV 分子链在Eu₂O₃ 基质表面出现一定程度的取向,因而很可能导致PMOBOPV 链的有序性和共平面性得以加强^[12],结构缺陷减少.PMOBOPV 与Eu₂O₃ 形成了分子间光致电子转移体系,使 π 电子离域程度增加,分子共轭程度提高,因而荧光强度随着纳米Eu₂O₃ 含量的增加而增强,荧光量子效率提高^[13,14].

PMOBOPV 由于富含 π 电子是电子给体,Eu₂O₃ 是电子受体,根据Spitler等^[15]提出的模型,给体和受体之间电子转移的几率 j 可以表示为

$$j \propto \exp[-(E_{A/A^-}^0 - E_{D/D^+}^0)^2 / (4\lambda KT)] \quad (1)$$

式中 E_{A/A^-}^0 和 E_{D/D^+}^0 分别为受体和激发态给体的电位, λ 为光波波长, K 为玻尔兹曼常数, T 为温度.可见,激发单重态的PMOBOPV分子向Eu₂O₃ 导电带注入电子的能力取决于两者之间的电位差.为了研究材

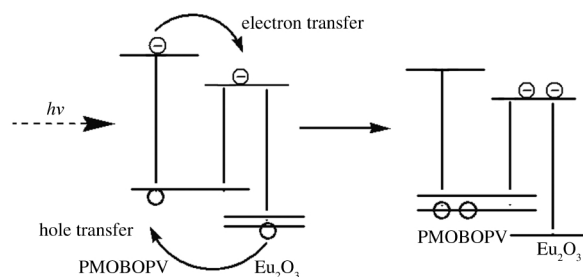


图5 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料中的激子离化和电荷传输过程图

Fig.5 Schematic illustration of the exciton dissociation and charge transfer in PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites

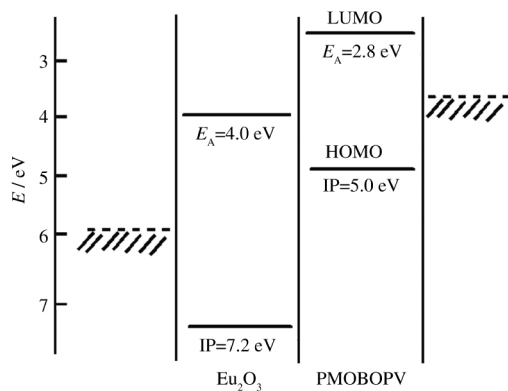


图6 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料中的电势能级图
Fig.6 Potential energy diagram for PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites

E_A : energy of conduction band, IP: energy of valence band,
LUMO: the lowest unoccupied molecular orbital,
HOMO: the highest occupied molecular orbital

料的荧光机制,图5给出了 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料有机-无机界面处的激子离化和电荷传输过程示意图.当 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料吸收光子后,使得电子从 PMOBOPV 转移到 Eu₂O₃ 纳米晶上,而空穴从 Eu₂O₃ 纳米晶转移到 PMOBOPV 上,这样就造成了电荷分离^[19].图6给出了光诱导电荷分离和复合在 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料中的电势能级图.由图可知, PMOBOPV 的价带高于纳米 Eu₂O₃,光生空穴可以从 Eu₂O₃ 转移到 PMOBOPV 中,而纳米 Eu₂O₃ 的最低空轨道 LUMO 较 PMOBOPV 低,光激发电子很容易从 PMOBOPV 转移到 Eu₂O₃ 纳米晶的表面上.这种界面电荷的转移和分离可以减缓激子的速率,使得 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的荧光量子效率和荧光强度增加^[17,18].

2.5 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的光学禁带宽度

薄膜的光学禁带宽度 E_g 与光子能量 $h\nu$ 之间遵循下列关系^[19]:

$$(\alpha h\nu)^r = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中 α 为薄膜样品的线性吸收系数, C 为常数, r 通常取 1/2、1 和 2,对有机聚合物而言, r 通常取 1 和 2,本文采用 $r=2$ 进行计算.利用 Bouguer-Lamber 公式(3)求出 α 值,再通过公式(2)以 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系作图,通过线性拟合,获得直线在横轴上的截距为材料的光学禁带宽度(E_g),结果见图7.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-r_1)(1-r_2)}{S} \quad (3)$$

式中 d 为薄膜厚度, S 为透射率, r_1 和 r_2 分别是空

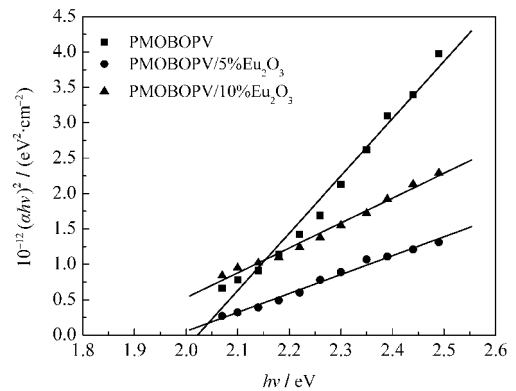


图7 PMOBOPV 和 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的光学禁带宽度图

Fig.7 Band gaps of PMOBOPV and PMOBOPV/Eu₂O₃ nanocomposites
 α : linear absorption coefficient

气-薄膜和薄膜-衬底界面的反射率.

根据图7的拟合结果可得到 PMOBOPV 及 PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10% Eu₂O₃ 纳米复合材料的光学禁带宽度分别为 2.02、1.98 和 1.85 eV,可以看出随着 Eu₂O₃ 含量增加, PMOBOPV/Eu₂O₃ 的光学禁带宽度逐步减小.这是因为 PMOBOPV 和 Eu₂O₃ 之间形成了光致电荷转移体系,光激发后, PMOBOPV 上的 π 电子向 Eu₂O₃ 传输,导致 π 电子离域程度提高,分子共轭程度增加,所以禁带宽度降低.此前, Yoshino 等^[20]发现共轭聚合物与富勒烯可以形成光致电子转移体系, Hold 等^[21]在 PmPV/MWNTs 复合材料体系中也观察到类似现象.

2.6 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的三阶非线性光学性质

采用简并四波混频系统测量了 PMOBOPV/Eu₂O₃ 纳米复合材料的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$. PMOBOPV 及 PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 和 PMOBOPV/10% Eu₂O₃ 纳米复合材料的 $\chi^{(3)}$ 分别为 8.32×10^{-10} 、 1.08×10^{-9} 和 5.12×10^{-9} esu.可以看出,随着 Eu₂O₃ 含量增加, PMOBOPV/Eu₂O₃ 的 $\chi^{(3)}$ 逐渐增加. PMOBOPV/5% Eu₂O₃ 纳米复合材料的 $\chi^{(3)}$ 与纯 PMOBOPV 相比有较为明显的增加,而 PMOBOPV/10% Eu₂O₃ 的三阶非线性光学系数大幅度提高.这说明随着 Eu₂O₃ 含量增加, Eu₂O₃ 和 PMOBOPV 分子之间超快的光致电子转移效应、复杂的分子间离域 π 电子非线性运动以及 Eu₂O₃ 之间通过量子隧道效应产生的电子相互作用使 π 电子离域程度显著提高,从而使 PMOBOPV/Eu₂O₃ 的三阶非线性光学响应大幅度增加^[22].

Sauteret 等^[23]利用简单的一维导电模型成功地解释了共轭聚合物大 π 电子对三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的贡献. 模型揭示了沿共轭聚合物分子主链方向的三阶分子微观极化率 γ 最大, 而且有效的 π 电子共轭程度越大, 禁带宽度越小, 则 γ 值越大, 即

$$\gamma_{zzz} \propto (e^{10}/\sigma)(a_0/l)^3(1/E_g^6) \quad (4)$$

式中, a_0 为玻尔半径; l 为 C—C 键平均距离; σ 为每个链的横截面积. 从前文研究可知, Eu_2O_3 和 PMOBOPV 分子之间可以形成光致电子转移体系, 随着 Eu_2O_3 含量增加, PMOBOPV/ Eu_2O_3 中的 π 电子离域程度增加, 分子共轭程度提高, 而禁带宽度逐渐减小, 因此三阶非线性光学响应大幅度增强.

3 结 论

采用原位聚合法制备了 PMOBOPV/ Eu_2O_3 纳米复合材料, 红外光谱分析表明, PMOBOPV 包覆在 Eu_2O_3 表面; HRTEM 照片显示, PMOBOPV/ Eu_2O_3 具有核-壳结构, 复合纳米粒子的直径为 75–145 nm, PMOBOPV 包覆层厚度约为 25 nm; 荧光光谱研究表明, Eu_2O_3 与 PMOBOPV 之间形成了超快的光致电子转移体系, 导致荧光光谱蓝移并造成荧光量子效率提高; Eu_2O_3 和 PMOBOPV 分子之间超快的光致电子转移效应、复杂的分子间离域 π 电子非线性运动以及 Eu_2O_3 之间通过量子隧道效应产生的电子相互作用导致 PMOBOPV/ Eu_2O_3 的光学禁带宽度减小, π 电子离域程度显著提高, 三阶非线性光学响应明显增强.

References

- Kobayashi, T.; Mito, A.; Kobayashi, S.; Taneichi, T.; Furuta, A. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **433**: 379
- Sato, T.; Kishida, H.; Nakamura, A.; Fukuda, T.; Yamamoto, T. *Synth. Met.*, **2007**, **157**: 318
- Zapiter, J. M. D.; Tissue, B. M.; Brewer, K. J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, **11**: 51
- Zhang, L. X.; Jiu, H. F.; Luo, J.; Chen, Q. W. *J. Cryst. Growth*, **2007**, **309**: 192
- Li, J. H.; Kang, W. L.; Yan, W. H.; Guo, Y. H.; Gao, H. F.; Liu, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 1030 [李金环, 康万利, 闫文华, 郭伊苻, 高洪峰, 刘忠和. 物理化学学报, **2008**, **24**: 1030]
- Yu, D.; Liu, Q.; Liu, Q. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 695 [余 岛, 刘 茜, 刘庆峰. 物理化学学报, **2008**, **24**: 695]
- Zhang, Y. Y.; Deng, Z. B.; Liang, C. J.; Chen, B. M.; Xiao, J.; Xu, D. H.; Wang, R. F. *J. Rare Earths*, **2006**, **24**: 150
- Wen, G. A.; Zhu, X. R.; Wang, L. H.; Feng, J. C.; Zhu, R.; Wei, W.; Peng, B.; Pei, Q. B.; Huang, W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2007**, **45**: 388
- Tan, S. T.; Feng, X. M.; Zhao, B.; Zou, Y. P.; Huang, X. W. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**: 2419
- Hou, W. H.; Ma, J.; Yan, Q. J.; Chen, Y.; Chen, J. *Acta Chim. Sin.*, **2000**, **58**: 683 [侯文华, 马 军, 颜其洁, 陈 懿, 陈 静. 化学学报, **2000**, **58**: 683]
- Allcock, H. R. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**: 106
- Chang, W. P.; Wang, W. T. *Polymer*, **1996**, **37**: 4229
- Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Nature*, **1992**, **356**: 47
- Son, S.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Science*, **1995**, **269**: 376
- Sonntag, L. P.; Spittler, M. L. *Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 1453
- Tang, A. W.; Teng, F.; Gao, Y. H.; Jin, H.; Liang, C. J.; Xu, Z.; Wang, Y. S. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, **2006**, **26**: 2169 [唐爱伟, 滕 枫, 高银浩, 靳 辉, 梁春军, 徐 征, 王永生. 光谱学与光谱分析, **2006**, **26**: 2169]
- Salafsky, J. S. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 10885
- Salafsky, J. S.; Lubberhuizen, W. H.; Schropp, R. E. I. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **290**: 297
- Kamalasanan, M. N.; Chandra, S. *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, **59**: 3547
- Morita, S.; Zakhidov, A. A.; Yoshino, K. *Solid State Commun.*, **1992**, **82**: 249
- O'Flaherty, S. M.; Murphy, R.; Hold, S. V. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 958
- Feng, W.; Yi, W. H.; Feng, Y. Y.; Wu, Z. Z.; Zhang, Z. Z. *Acta Phys. Sin.*, **2006**, **55**: 3772 [封 伟, 易文辉, 冯奕钰, 吴子刚, 张振中. 物理学报, **2006**, **55**: 3772]
- Sauteret, C.; Hermann, J. P.; Frey, R. *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, **36**: 956