

文章编号: 0258-702X(2002)01-0065-04

# $\pi$ 共轭聚吡咯衍生物非线性响应时间的测量

姚保利<sup>1</sup>, 任立勇<sup>2</sup>, 侯 洵<sup>1</sup>, 汪敏强<sup>3</sup>, 易文辉<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068;

<sup>2</sup> 西北大学物理系, 西安 710069; <sup>3</sup> 西安交通大学精细功能电子材料与器件国家专业实验室, 西安 710049)

**提要** 合成一种新型  $\pi$  共轭聚吡咯衍生物——聚吡咯- $\{2,5\}$ -二(对硝基)苯甲烯 (PPNB), 制备了该高分子的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液和聚乙烯醇 (PVA) 复合薄膜。用 532 nm, 8 ns 脉冲激光作抽运光源, 氦氖激光 (632.8 nm, CW) 为探测光源, 测量了该高分子的非线性光学响应过程, 测得 PPNB/NMP 溶液和 PPNB/PVA 薄膜的激光诱导折射率的建立时间分别为 4  $\mu$ s 和 5  $\mu$ s, 恢复时间分别为 30 ms 和 5 ms。引起这种非线性效应的机制可能主要是热光非线性效应。

**关键词** 聚吡咯- $\{2,5\}$ -二(对硝基)苯甲烯; 非线性光学响应时间; 抽运-探测

中图分类号 O 437 文献标识码 A

## Measurement of Nonlinear Optical Response Time of a $\pi$ -conjugated Polypyrrole Derivative

YAO Bao-li<sup>1</sup>, REN Li-yong<sup>2</sup>, HOU Xun<sup>1</sup>, WANG Min-qiang<sup>3</sup>, YI Wen-hui<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of

Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068;

<sup>2</sup> Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069; <sup>3</sup> State Laboratory of

Fine Functional Electronic Materials and Devices, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

**Abstract** A novel  $\pi$ -conjugated polypyrrole derivative—poly[pyrrole-2,5-diyl p-nitrobenzylidene] (PPNB) is synthesized. Its solution in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and its thin film combined with polyvinyl alcohol (PVA) are respectively prepared. With 532 nm, 8 ns laser pulse as pumping beam and He-Ne laser beam (632.8 nm, CW) as probing light, the nonlinear optical response times of the PPNB solution and film are measured. The building-up times of the laser induced refractive index change of the PPNB/NMP solution and the PPNB/PVA film are measured to be 4  $\mu$ s and 5  $\mu$ s, respectively. Their recovering times are 30 ms and 5 ms, respectively. This optical nonlinear phenomenon may be mainly dominated by the thermo-optical nonlinear effect.

**Key words** poly[pyrrole-2,5-diyl p-nitrobenzylidene], nonlinear optical response time, pump-probe

## 1 引言

具有大  $\pi$  共轭结构的高分子, 由于含有易极化的  $\pi$  电子, 通常显示出常规高分子所不具有的巨非线性光学性质 (三阶非线性极化率可以达到  $10^{-9}$  esu 以上)。由于可以通过分子设计修饰主链或侧链的结构来改变或增强聚合物的某些性能, 因而  $\pi$  共

轭高分子聚合物在高速光开关、光调制器、光存储等方面具有重要应用价值<sup>[1~4]</sup>。1989年, S. A. Jenkhe<sup>[5]</sup>报道了一种新型含有交替芳香和醌式链段的大  $\pi$  共轭高分子——聚噻吩甲烯及其衍生物。通过分子设计, 在侧链上引入强拉-推电子基团, 可以得到具有大的三阶非线性的聚合物材料, 其三阶非线性极化率比聚噻吩 ( $4 \times 10^{-11}$  esu) 高出 2~4 个

收稿日期 2000-11-13; 收到修改稿日期 2001-01-02

基金项目 瞬态光学技术国家重点实验室基金与中国科学院院长基金资助项目。

作者简介 姚保利 (1968—) 男, 中国科学院西安光学精密机械研究所研究员, 博士, 主要从事激光与光电子研究。E-mail:

yaobl@optics.opt.ac.cn

数量级。本研究小组在 S. A. Jenkhe 研究的启发下,陆续合成了一些以开环吡吩为结构单元的新型大  $\pi$  共轭高分子——聚吡咯甲烯及其衍生物<sup>[6]</sup>。该类聚合物具有良好的耐热性能和在极性有机溶剂中的溶解性能,容易配制成溶液或薄膜。采用 Z 扫描实验方法测量其非线性折射率  $n_2 = 1.47 \times 10^{-5}$  esu,三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} = 1.44 \times 10^{-8}$  esu<sup>[7]</sup>。实验发现当一束较强的抽运激光与一束较弱的探测激光相交通过该非线性介质时,由于抽运光在非线性质中诱导出相位孔,会对探测光产生衍射,改变探测光斑的横向分布模式<sup>[8]</sup>。本文利用脉冲激光(532 nm 8 ns)作为抽运光源,氦氖激光(632.8 nm, CW)为探测光源,分别测量了聚吡咯-2,5-二(对硝基)苯甲烯 [PPNB] 溶液及薄膜的非线性光学响应过程。测得 PPNB/NMP 溶液和 PPNB/PVA 薄膜的激光诱导折射率的建立时间分别为 4  $\mu$ s 和 5  $\mu$ s,恢复时间分别为 30 ms 和 5 ms。

## 2 材料与方法

PPNB 的合成方法简述如下<sup>[6]</sup>:在烧杯中依次加入二氯甲烷、吡咯和对硝基苯甲醛,吡咯单体浓度为 0.4 mol/L,充分搅拌,滴加浓盐酸,控制反应体系酸度为 1 mol/L。充分搅拌 12 h,静置过夜,杯中出现大量棕色坚韧状沉淀,过滤并用去离子水和丙酮洗涤至滤液无色,置于 70 $^{\circ}$ C 真空烘箱中干燥。PPNB 的分子式如图 1 所示。

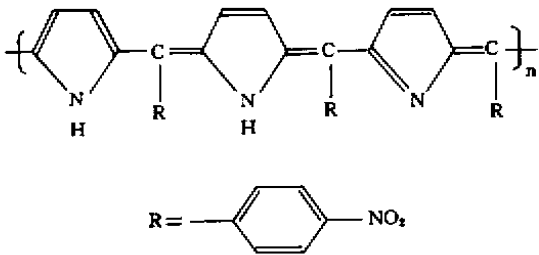


图 1 聚吡咯-2,5-二(对硝基)苯甲烯分子式

Fig.1 Formula of poly[pyrrrole-2,5-diyl p-nitrobenzylidene]

实验样品为 PPNB 的溶液和薄膜两种形式。溶剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),溶液样品置于 1 mm 厚的玻璃比色皿中。成膜材料为聚乙烯醇(PVA),PPNB/PVA 复合薄膜夹在两片载玻片之间,薄膜厚度约几十微米。在日本 Shimadzu MPC-3100 型分光光度计上分别测量了溶液和薄膜的吸收光谱,如图 2 所示。在 532 nm 和 632.8 nm 处的光密度(O.D.),

溶液为 0.161 和 0.057,薄膜为 0.457 和 0.268。还单独测量了 NMP 纯溶液和 PVA 纯薄膜的吸收光谱,NMP 纯溶液在 400~1100 nm 波段基本无吸收,PVA 薄膜在该波段的吸收光谱与 PPNB/PVA 复合薄膜相似,但其 O.D. 变化范围为 0.1~0.45。可以确定,图 2 中 solution 曲线基本就是 PPNB 的吸收光谱,film 曲线是 PPNB 与 PVA 的混合谱。

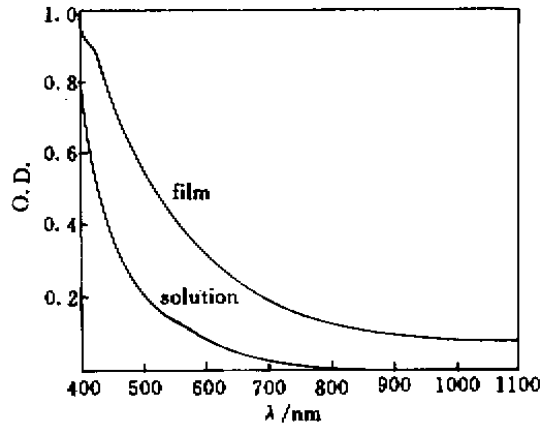


图 2 PPNB/NMP 溶液和 PPNB/PVA 薄膜的吸收光谱

Fig.2 Optical absorption spectra of the PPNB/NMP solution and the PPNB/PVA film

实验装置如图 3 所示。抽运光源为调 Q 倍频 Nd:YAG 激光器(美国 Spectra Physics 公司生产,GCR-170 型)输出波长 532 nm,脉冲宽度 8 ns,基模高斯光束,最大输出能量 850 mJ。经衰减片衰减后通过一个焦距 150 mm 的透镜会聚到样品上。探测光为氦氖激光器输出的 632.8 nm 连续光,功率约 1 mW,与抽运光成约 10 $^{\circ}$  夹角的方向通过样品被激发区域。光电探测器  $D_1$ (PIN 光电二极管,上升时间 100 ps)和  $D_2$ (雪崩光电二极管,上升时间 10 ns)分别用来接收透过样品后的抽运光和探测光,两路信号分别输入到 500 MHz 数字示波器(美国 Tektronix 公司生产,TDS-724G 型)的通道 1 和通道 2,用  $D_1$  信号触发示波器扫描,通道 2 显示信号波形。实验采用多次平均方式以提高信噪比,每条测量曲线由 10 个抽运脉冲累加平均得到。

## 3 结果与讨论

当无抽运光作用时,弱探测光通过样品后被部分吸收,在探测器接收面上的光强分布为典型的高斯分布,如图 4(a)所示。当强抽运光脉冲作用于样品时,由于样品具有较强的光吸收和三阶非线性光学效应,会在抽运光作用的介质区域产生光诱导

折射率分布。

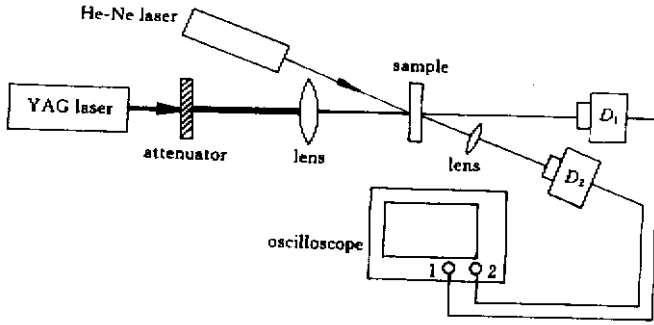


图 3 抽运-探测实验装置图

Fig.3 Pump-probe experimental setup

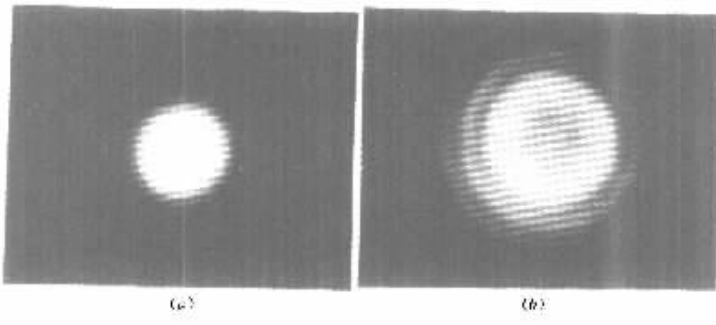


图 4 探测光通过样品后在探测器接收面上的光强分布

(a) 无抽运光 (b) 有抽运光作用于样品

Fig.4 Light intensity distributions of the probing beam on the plane of detector

(a) without pump beam ;( b) with pump beam

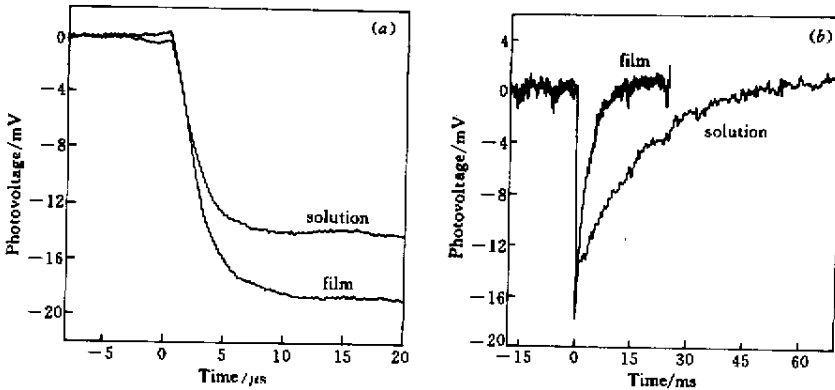


图 5 PPNB/NMP 溶液和 PPNB/PVA 薄膜的非线性光学响应时间测量

(a) 激光诱导附加折射率建立过程 (b) 附加折射率恢复过程

Fig.5 Measurements of nonlinear optical response time of the PPNB/NMP solution and the PPNB/PVA film

(a) generation step of the laser induced refractive index change ;( b) recovery process of the laser induced refractive index change

附加折射率的大小与光强成正比,对高斯光束,介质产生的附加折射率分布为中心强,边缘弱的高斯型分布。由于这种附加折射率分布在很小的尺度上形成(抽运光焦点尺寸约十几个微米),它对探测光而言相当于产生了一个微小的相位孔,根据衍射

理论,这个相位孔会对探测光产生衍射,影响它在探测器接收面上的光强分布。文献[8]从理论上分析了产生这种现象的原因。图4(b)是在有抽运光作用时,探测光出射样品后在探测器接收面上的光强分布。由于衍射,其中心强度由最亮变为最暗。

用光电探测器测量光斑中心由亮变暗,再由暗恢复亮的时间变化过程,由此反映样品对抽运光脉冲的非线性响应特性。图 5(a)是抽运激光脉冲激发样品的瞬间, $D_2$  探测器测量到的探测光信号随着时间的变化情况。由于抽运激光脉冲宽度足够短(8 ns),因此该曲线反映出样品光诱导附加折射率建立的时间。这里用光电压的下降时间(满幅变化的 10%~90% 两处的时间差)来表示样品的非线性响应时间。测量出 PPNB/NMP 溶液的响应时间为 4  $\mu$ s,PPNB/PVA 薄膜的响应时间为 5  $\mu$ s。图 5(b)测量的是抽运光脉冲激发后,样品的恢复过程。用光电压的上升时间(满幅变化的 10%~90% 两处的时间差)来表示。PPNB/NMP 溶液的恢复时间为 30 ms,PPNB/PVA 薄膜的恢复时间为 5 ms。

从测量结果可以看出,激光诱导非线性介质附加折射率的建立过程比较快,大约几个微秒,而介质折射率的恢复过程却比较慢,需要几个毫秒到几十毫秒。介质的形式(溶液或薄膜)和参数(薄厚、光密度等)对附加折射率的建立时间影响不大,而对折射率的恢复时间影响较大。因为光克尔效应(分子取向栅)一般发生在皮秒量级(弱吸收样品中的主要过程);电致伸缩引起的非线性折射率变化在纳秒量级,而热效应(热栅)引起的非线性时间过程大约在微秒到毫秒量级,而且与介质的环境材料有很大关系<sup>[9]</sup>,因此判断对本实验样品引起这种非线性效应的机制,可能主要是热光非线性效应。

## 参 考 文 献

- 1 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
- 2 S. S. Lee, S. Y. Shin. Polymeric digital optical switch incorporating linear branch with modified coupling region [J]. *Electr. Lett.*, 1999, **35**(15):1245~1246
- 3 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
- 4 C. Wang, H. Fei, J. Xia *et al.*. Optically controlled image storage in azobenzene liquid-crystalline polymer films [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**(6):1117~1120
- 5 S. A. Jenekhe, S. K. Lo *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(25):2524~2526
- 6 Yi Wenhui, Yan Wei, Wang Lili *et al.*. Novel  $\pi$ -conjugate polymer—Poly [pyrrole-2,5-diyl] [p-nitrobenzylidene] [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University* (西安交通大学学报), 2000, **34**(3):5~8 (in Chinese)
- 7 Yi Wenhui, Yao Xi, Wang Minqiang *et al.*. Nonlinear optical properties of novel polypyrrole derivative [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University* (西安交通大学学报), 2000, **34**(10):15~18 (in Chinese)
- 8 Ren Li-yong, Yao Bao-li, Hou Xun *et al.*. Experiment and theory on diffraction from laser-induced phase-hole in polymer film [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(10):1973~1977 (in Chinese)
- 9 T. Y. Chang. Fast self-induced refractive index changes in optical media: a survey [J]. *Opt. Eng.*, 1981, **20**(2):220~232