

文章编号: 0258-7025(2003)08-0698-03

# $\sigma\pi$ 共轭聚合物光折变特征研究

刘成有

(通化师范学院物理系, 吉林 通化 134002)

**摘要** 合成一种  $\sigma\pi$  共轭聚合物 poly(disilanylene-2, 2'-bipyridine-5, 5'-diyl) ruthenium (PDSBpy-Ru), 双光束耦合 (2BC)、四波混频 (DFWM) 及场致双折射实验等证明了该有机物的光导及光折变特性。由于铷化合物的金属与配位体间 (MLCT) 电荷转移特性, 使得该聚合物的光折变特性得以增强。实验测得双光束耦合增益系数为  $30 \text{ cm}^{-1}$ , 四波混频实验测得光栅衍射率约为 10%。

**关键词** 有机高分子材料; 光折变; 聚合物; 非线性

**中图分类号** O 437 **文献标识码** A

## Photorefractive Properties of a $\sigma\pi$ Conjugated Polymer

LIU Cheng-you

(Department of Physics, Tonghua Teacher College, Tonghua, Jilin 134002, China)

**Abstract** A kind of polymer poly (disilanylene-2, 2'-bipyridine-5, 5'-diyl) ruthenium (PDSBpy-Ru) with a  $\sigma\pi$  alternating conjugated backbone was synthesized. The photorefractive effects were investigated by two-beam coupling (2BC), degenerated four-wave mixing (DFWM) and field-induced orientation birefringence at 532 nm. This polymer shows an enhanced photoinduced metal-to-ligand charge transfer (MLCT) inside the ruthenium complex. The coupling coefficient and the diffraction efficiency are measured to be about  $30 \text{ cm}^{-1}$  and 10%, respectively.

**Key words** organic polymer materials; photorefractivity; polymer; nonlinear

## 1 引 言

将光导性与光电效应结合于一身而形成的有机光折变材料一直是物理及化学工作者关注的对象, 许多与之相关的研究也有大量的报道<sup>[1,2]</sup>。为了提高聚合物中光电荷的量子产率, 增加光电荷在外电场作用下的迁移率并形成有效的空间电荷场, 可以将聚合物作为基质并掺入非线性 (NLO) 生色团而得到光折变材料, 另一种方法是将 NLO 分子作为基团键接到聚合物主链上去形成光折变材料。

本文报道了一种具有  $\sigma\pi$  共轭主链并含有金属化合物铷的聚合物 poly (disilanylene-2, 2'-bipyridine-5, 5'-diyl) ruthenium (PDSBpy-Ru), Ru-tri(bispyridyl) 化合物作为光电荷的源, 共轭主链起

到连接 Ru 化合物及作为电荷转移通道的双重作用。该化合物的结构式如图 1 所示, 合成方法见文献[3]。

## 2 实验和结果

### 2.1 光电流测量

将样品 PDSBpy-Ru 溶于氯仿溶剂中, 当用紫外线照射样品时, 可见较强的红色荧光辐射。实验测得吸收及荧光光谱见图 2 所示。

为了对样品的光电流进行测量, 将样品置于两片 ITO 导电玻璃中间制成厚度约为  $100 \mu\text{m}$  的薄膜并在烘箱中干燥 24 h。来自于钨灯的单色光直接作用于样品, 光强约为  $80 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。利用锁相技术

收稿日期: 2002-04-27; 收到修改稿日期: 2002-06-18

基金项目: 吉林省教育厅基金(编号: 0153)资助项目。

作者简介: 刘成有(1959—), 男, 通化师范学院物理系教授, 硕士, 主要从事非线性光学和光化学的研究。E-mail: lcy@public.th.jl.cn

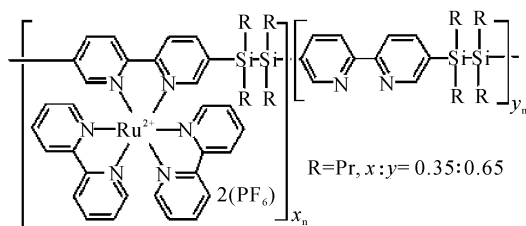


图 1 PDSBpy-Ru 聚合物结构式

Fig. 1 Structure of the polymer, poly(disilanylene-2,2'-bipyridene-5,5'-diyl) ruthenium complex

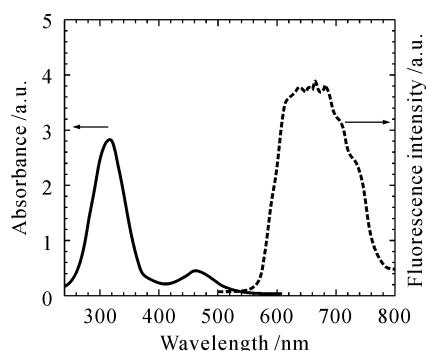


图 2 PDSBpy-Ru 的吸收及荧光光谱

Fig. 2 UV-vis absorption and fluorescence spectra of the polymer in chloroform

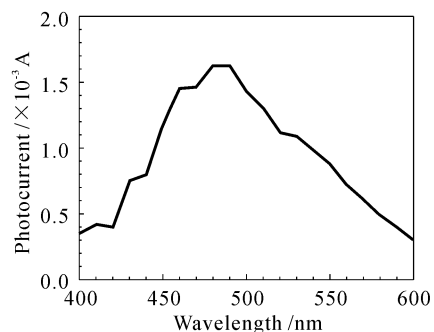


图 3 光电流与激发光波长的关系

Fig. 3 Photocurrent spectrum of polymer in an ITO sandwich type cell at 5 V

对光电流进行检测,入射光的调制频率为 278 Hz。两 ITO 电极间电压为 5 V。实验结果如图 3 所示。

由图 3 可见曲线的最大值出现在激发光波长 470 nm 附近,这一位置刚好与样品吸收光谱在 400 ~ 500 nm 间的吸收峰相对应。体现了聚合物中 Ru 金属化合物与配位体间 (MLCT) 的电荷转移特性。

## 2.2 光折变特性

为了研究该材料的光折变特性,进行了外场作用下的双光束耦合 (2BC) 及简并四波混频 (DFWM) 实验。

在双光束耦合中,光源由一台 YLF 激光器提供,532 nm 激光束 ( $P$  偏振) 被分成相等强度的两束写光束 ( $30 \text{ mW/cm}^2$ ),二者夹角为  $20^\circ$ ,样品的表面法线与两束写光束的平分线成  $60^\circ$  夹角。读出光由光电探测器接收并输入存储示波器 (LeCroy9362) 获得,实验结果如图 4 所示。

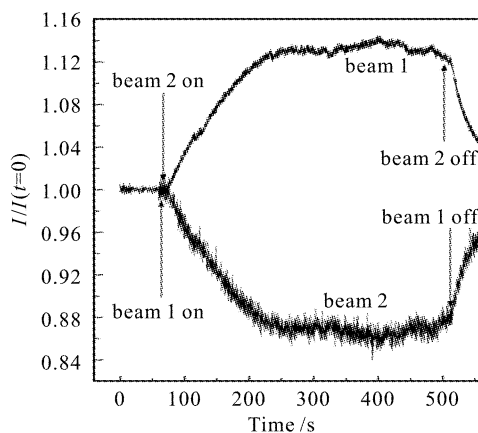
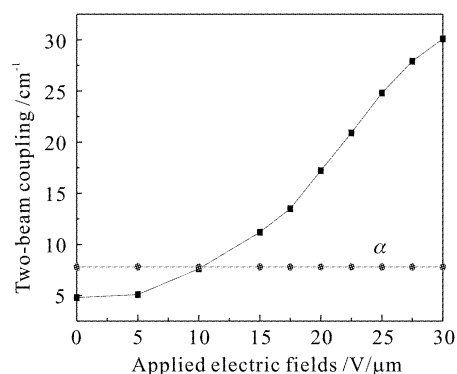
图 4 双光束耦合实验结果,极化场  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ Fig. 4 Dynamics of the grating formation in the sample when the applied electric field is  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ 

图 5 增益系数随极化外场的变化关系

Fig. 5 Two-beam coupling gain coefficient as a function of the applied electric field

由图 4 观察到了两写入光束之间的能量转移呈对称态。此外还观察到样品内光栅的建立需要一定的时间。

双光束耦合的增益系数与极化外场的实验曲线如图 5 所示。当外场大约为  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$  时,增益系数为  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,样品的吸收系数为  $7.8 \text{ cm}^{-1}$ ,所以净增益系数为  $\Gamma - \alpha = 22.2 \text{ cm}^{-1}$ 。

为了解写入光束光强对光折变特性的影响,实验测量了衍射效率的时间响应曲线 (极化外场  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ )。由图 6 可见,样品内光栅的形成速度随写入光束光强的增加而增加,当光强为  $10 \text{ mW/cm}^2$

时,光栅的建立需要 450 s 才能达到稳态,而对 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$  的写入光束光强,经 150 s 光栅衍射效率可达到最大值的 50%。

用一样品进行了简并四波混频的实验研究,写入光束(S)强度为 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,探测光束(P)强度为 2  $\text{mW}/\text{cm}^2$  并与一写入光束逆向传播<sup>[4]</sup>,衍射信号由光电二极管探测。实验结果见图 7 所示。

光折变特性的另一证据来自于样品的场致双折射,利用椭圆偏光法测得双折射与外加极化场的关系如图 8 所示。

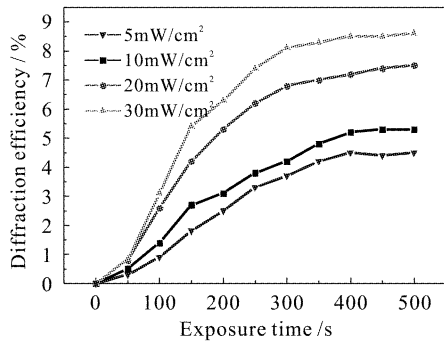


图 6 写入光束密度不同时光栅建立的时间响应曲线

Fig. 6 Influence of varying intensities on the diffraction efficiency

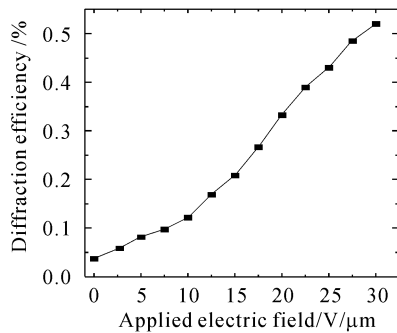


图 7 DFWM 衍射效率与外加极化场的变化曲线

Fig. 7 Diffraction efficient as a function of the applied field

### 3 结 论

合成了一种 $\sigma\pi$ 共轭主链并含有金属化合物物

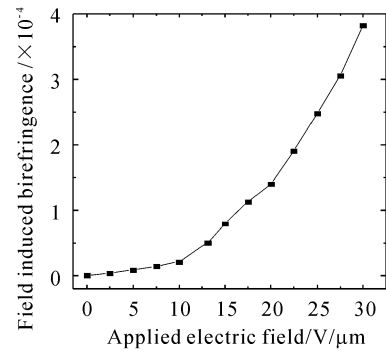


图 8 场致双折射实验曲线

Fig. 8 Field induced birefringence as a function of applied electric field

的高分子聚合物,实验证明了该聚合物具有较好的光折变特性。实验发现光折变特性与外加极化电场密切相关。当外加电场为 30  $\text{V}/\mu\text{m}$  时,双光束耦合的增益系数达到 30  $\text{cm}^{-1}$ 。有关材料的其他非线性特性正在实验中。

致谢 部分实验在日本国理化学研究所完成,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 Zhonghua Peng, Ali R. Gharavi, Luping Yu. Synthesis and characterization of photorefractive polymers containing transition metal complexes as photosensitizer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(20):4622~4632
- 2 Kevin D. Ley, C. Ed Whittle, Michael D. Bartberger *et al.*. Photophysics of  $\pi$ -conjugated polymers that incorporate metal to ligand charge transfer chromophores [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(14):3423~3424
- 3 Satoshi Tokura, Takashi Yasuda, Yusaburo Segawa *et al.*. Novel  $\sigma\pi$  alternating polymers having 2,2'-Bipyridyl in the polymer backbone and their ruthenium complexes [J]. *Chemistry Letters*, 1997, . 1163~1164
- 4 Brian E. Jones, Stephen Ducharme, Martin Liphardt *et al.*. Photocoductivity and grating response time of a photorefractive polymer [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(6):1064~1072