

文章编号: 0258-7025(2005)01-0115-04

可溶性聚对苯乙炔衍生物非线性光学效应研究

李宝铭, 吴洪才, 高 潮, 孙建平

(西安交通大学电信学院光电技术与太阳能研究所, 陕西 西安 710049)

摘要 以对甲氧基苯酚和溴代烷为原料, 经过脱氯化氢反应合成了三种可溶性非对称烷氧基取代聚对苯乙炔 (PPV) 衍生物, 分别为聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔 (PMOBOPV)、聚[2-甲氧基-5-(3'-甲基)丁氧基]对苯乙炔 (PMOMBOPV) 和聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔 (PMOCOPV)。利用后向式简并四波混频 (DFWM) 研究了它们的三阶非线性光学性质。结果表明 PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 的三阶非线性极化率 ($\chi^{(3)}$) 分别为 3.14×10^{-10} , 5.96×10^{-10} 和 3.71×10^{-10} esu, 相应的二阶分子超极化率 (γ) 分别为 4.22×10^{-28} , 7.78×10^{-28} 和 5.00×10^{-28} esu。分析了分子结构对聚对苯乙炔衍生物非线性光学性质的影响。采用分光光度计对三种材料的光学禁带宽度 (E_g) 进行了测量, 线性拟合的结果表明 PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 的 E_g 值分别为 2.08, 2.03 及 2.05 eV。

关键词 非线性光学; 聚对苯乙炔衍生物; 三阶非线性极化率; 简并四波混频; 光学禁带宽度

中图分类号 O 631; O 437 **文献标识码** A

Nonlinear Optical Properties of Soluble Poly (phenylene vinylene) Derivatives

LI Bao-ming, WU Hong-cai, GAO Chao, SUN Jian-ping

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

Abstract The soluble π -conjugated polymer materials, poly (2-methoxy-5-butoxy)-*p*-phenylene vinylene (PMOBOPV), poly[2-methoxy-5-(3'-methyl) butoxy]-*p*-phenylene vinylene (PMOMBOPV) and poly(2-methoxy-5-octoxy)-*p*-phenylene vinylene (PMOCOPV), were prepared by dehydrochlorination reaction from *p*-methoxyphenol and alkyl bromide as raw materials. Their third-order nonlinear optical properties were studied with the backward degenerate four-wave mixing (DFWM) at 532 nm. The experimental result showed that the third-order nonlinear optical susceptibilities $\chi^{(3)}$ values of PMOBOPV, PMOMBOPV and PMOCOPV were 3.14×10^{-10} , 5.96×10^{-10} and 3.71×10^{-10} esu, respectively, and corresponding hyperpolarizability γ values were 4.22×10^{-28} , 7.78×10^{-28} and 5.00×10^{-28} esu, respectively. The effects of molecular structures on nonlinear optical properties of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) derivatives were also studied. Moreover, the optical bandgaps, E_g , of PPV derivatives were measured by spectrometer and the result of data fitting showed that E_g values of PMOBOPV, PMOMBOPV and PMOCOPV were 2.08 eV, 2.03 eV and 2.05 eV, respectively.

Key words nonlinear optics; poly(*p*-phenylene vinylene) derivative; third-order nonlinear susceptibility; degenerate four-wave mixing; optical bandgap

收稿日期: 2003-07-31; 收到修改稿日期: 2004-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(10075038)资助项目。

作者简介: 李宝铭(1977—), 男, 西安交通大学博士研究生, 主要从事聚合物光电材料及器件的研究。E-mail: baoming_li@sina.com

1 引 言

有机非线性光学材料由于具有极化率高、响应速度快、直流介电常数低、介电常数在低频和高频区域相差不大、光学损伤阈值高、力学性能突出及分子设计简便等优点,在光开关、光调制器、光学双稳等领域呈现出广阔的应用前景。在众多有机非线性光学材料中,容易发生电子离域的 π 共轭聚合物材料成为人们研究最多的非线性光学材料之一^[1~5]。

聚对苯乙炔(简称 PPV)是近几年来研究比较活跃的一种 π 共轭聚合物材料。未取代的 PPV 是一种不溶不熔的固体。如何利用简便的合成工艺制备出加工性能优良、非线性光学响应大的 PPV 衍生物已经日益成为国内外非线性光学聚合物材料领域研究的热点之一^[6~8]。

2 材 料

以对甲氧基苯酚为原料,在乙醇和乙醇钠的混合溶液中,由 N_2 保护下回流 30 min。然后同一定摩尔比的溴代烷烃混合回流 18 h,经洗涤、分离和干燥,得到白色片状非对称烷氧基取代结构的双醚。将合成的双醚、浓盐酸、甲醛溶液和二噁烷及少量多聚甲醛搅拌回流 5 h,分离后得到白色粉末状双氯苄。最后,将双氯苄加入到叔丁醇钾的四氢呋喃溶液中,在 N_2 气保护下回流 8 h。洗涤、分离、干燥得到红色的 PPV 衍生物粉末。合成产物的分子结构如表 1 所示。

表 1 PPV 衍生物的分子结构
Table 1 Structures of PPV derivatives

Compound	Structure of molecule
PMOBOPV	
PMOMBOPV	
PMOCOPV	

3 实验原理及装置

3.1 光学禁带宽度的测量原理

光学禁带宽度 E_g 同入射光子能量 $h\nu$ 存在如下关系^[9]

$$\alpha h\nu \propto h\nu - E_g, \quad (1)$$

其中 α 为薄膜材料的吸收系数。

利用布格-朗伯公式

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \frac{(1-r_1)(1-r_2)}{T}, \quad (2)$$

其中 l 为薄膜的厚度,采用美国 Emerstu 台阶仪和 AUDEL-3 激光自动偏偏仪测量; T 为薄膜的透光率,利用 721 型分光光度计进行测量; r_1 和 r_2 分别为空气-薄膜、薄膜-衬底的反射率,采用 JD-2 型阿贝折射仪和 AUDEL-3 激光自动偏偏仪测量后,通过计算可以得到。

已知 α 后,作出 $\alpha h\nu$ 与 $h\nu$ 的关系图,线性拟合得到的直线同横坐标轴的交点即为材料的光学禁带宽度 E_g 。

3.2 简并四波混频系统的建立及原理

本实验采用标准后向式相位共轭简并四波混频(DFWM)系统,用美国光谱物理公司研制的 GCR-170 型 YAG 激光器作为激发光源,输出波长 λ 为 532 nm,脉宽 Δt 为 10 ns,光路如图 1 所示。其中,BS1,BS2,BS3 和 BS4 为分束镜, M_1 , M_2 和 M_3 为全反镜, S 为样品, D_1 , D_2 分别为热释电探头(RjP-735)和硅探头(RjP-765a)的探测器。 J_f , J_b 为前、后向抽运光的能量, J_p 为探测光能量, J_s 为信号光能量。设置各抽运光和探测光的光程近似相等,且两束抽运光强度几乎相同,探测光强度约为抽运光强度的 10%~20%;探测光与抽运光的夹角约为 5° ;偏振方向通过半波片或偏振片来调整,确保所有的入射光的偏振方向保持一致。入射的激光通过透镜聚焦,到达样品上的光斑直径 D 为 1 mm。

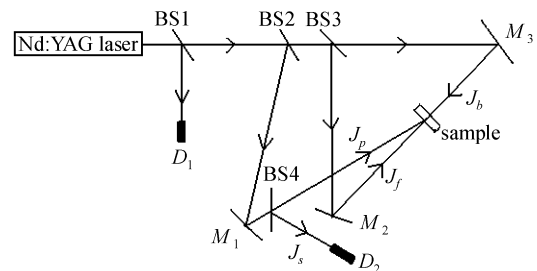


图 1 简并四波混频实验装置

Fig. 1 DFWM experiment setup

为了准确测量实验参数,提高测量精度,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($\chi_S^{(3)}$)。待测样品的 $\chi_S^{(3)}$ 可由下式给出

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

其中下标 R, S 分别表示参考样品和待测样品, n_{R0} , n_{S0} 分别为参考样品和待测样品的线性折射率, 通过 JD-2 型阿贝折射仪进行测量; L_{Reff} , L_{Seff} 分别为各自的有效长度

$$L_{\text{eff}} = -\frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha \exp(\alpha L/2)}, \quad (4)$$

线性吸收系数

$$\alpha = A/dc, \quad (5)$$

待测样品溶液的浓度 c 均为 3.3×10^{-4} mol/L, 溶剂为三氯甲烷; 待测样品的吸光度 A 从样品的 UV-Vis 吸收光谱读出; 样品池厚度 d 为 1 cm。

相应的二阶分子超极化率 γ_s 为

$$\gamma_s = \chi_S^{(3)} / Nf^4, \quad (6)$$

其中 N 为样品的分子数密度, f 为局域场修正因子, $f = (n^2 + 2)/3$, n 为样品溶液的折射率。

实验中采用 CS_2 作为参考样品对系统的稳定性进行标定。计算公式为

$$\chi_R^{(3)} = \frac{9\epsilon_0 c \lambda n_{R0} \sqrt{\left(\frac{J_{Rs}}{S_{Rs} \Delta t}\right) \left(\frac{J_{Rp}}{S_{Rp} \Delta t}\right)} \times 10^8}{8\pi^2 L_{\text{Seff}} \sqrt{\frac{J_{Rb}}{S_{Rb} \Delta t} \cdot \frac{J_{Rf}}{S_{Rf} \Delta t}}}, \quad (7)$$

其中 S_f, S_b, S_p, S_s 为入射到样品上各束光的光斑面积。

参考样品 CS_2 的折射率 n_{R0} 为 1.63, 测量的 $\chi_R^{(3)}$ 值为 1.70×10^{-12} esu, 与国际上公认值 1.64×10^{-12} esu 十分接近, 表明此系统工作稳定。

4 结果与讨论

4.1 PPV 衍生物光学禁带宽度

由式(1)作出 $\alpha h\nu$ 与 $h\nu$ 的关系图, 由线性拟合直线同横轴的交点即可得到材料的光学禁带宽度(如图 2 所示)。PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 的光学禁带宽度分别为 2.08 eV, 2.03 eV 和 2.05 eV。可以看出, 本实验合成出的三种 PPV 衍生物具有较窄的光学禁带宽度, 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, 有效地减小了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量。此外, 三种材料的光学禁带宽度之所以不同, 主要是由于烷氧基取代基团推电子能力强弱的影响。

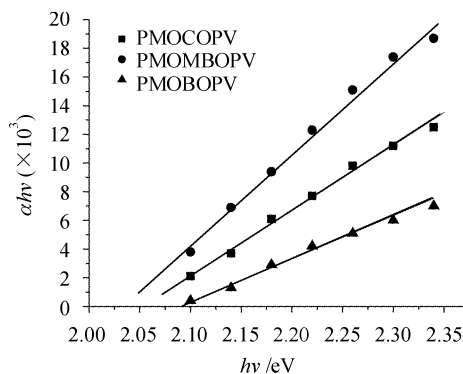


图 2 PPV 衍生物光学禁带宽度

Fig. 2 Optical bandgap of PPV derivatives

4.2 PPV 衍生物三阶非线性光学极化率

利用建立的简并四波混频系统对合成的三种 PPV 衍生物的氯仿溶液进行测量, 由式(3), (6) 计算得到 $\chi_S^{(3)}$ 和 γ_s 值, 结果示于表 2。

表 2 PPV 衍生物的三阶非线性极化率 $\chi_S^{(3)}$ 和二阶分子超极化率 γ_s

Table 2 Third-order optical susceptibility and hyperpolarizability of PPV derivatives

Compound	α / cm^{-1}	n_0	$L_{\text{Seff}} / \text{m}$	$\chi_S^{(3)} / (\times 10^{-10} \text{ esu})$	$\gamma_s / (\times 10^{-28} \text{ esu})$
PMOBOPV	1.12×10^3	1.4547	8.93×10^{-6}	3.14	4.22
PMOMBOPV	1.94×10^3	1.4583	5.15×10^{-6}	5.96	7.78
PMOCOPV	1.30×10^3	1.4525	7.70×10^{-6}	3.71	5.00

PPV 衍生物在分子主链上存在双键和苯环交替的大 π 共轭结构, 在入射光的激发下, π 电子的离域程度比较强, 呈现出较大的跃迁偶极矩。同时在分

子链上引入具有推电子效应的烷氧基团, 致使分子 π 共轭体系中电荷密度增大, 电子的离域程度增强。因此, 合成的三种 PPV 衍生物材料具有较大的 $\chi^{(3)}$

和 γ 值。

比较不同烷氧基取代 PPV 衍生物的 $\chi^{(3)}$ 和 γ 值可以发现, $\chi^{(3)}$ 及 γ 的值从大到小依次对应的 PPV 衍生物分别为 PMOMBOPV, PMOCOPV 和 PMOBOPV, 这表明取代基团的结构对 $\chi^{(3)}$ 及 γ 的值具有显著的影响。共轭聚合物分子中三阶非线性光学响应与体系的 π 电子离域有关, 而且离域程度的增强会显著地提高 γ 。为了使分子获得较大的 γ 值, 关键是要提高聚合物体系中 π 电子的离域程度。C. Sauteret 等用简单的一维导电模型成功地解释了共轭聚合物体系的大 π 电子对 $\chi^{(3)}$ 的贡献。在此模型中, 共轭聚合物沿链的方向的 γ 值最大, 而且有效的 π 电子共轭程度越大, 禁带宽度越窄, 则 γ 值越大, 即

$$\gamma_{xxxx} \propto (e^{10}/\sigma)(a_0/d)^3(1/E_g^6), \quad (8)$$

其中 a_0 为玻尔半径; d 为 C—C 键的平均长度; σ 为横截面积。对于 PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 而言, 由于烷氧基取代基团不同, 它们推电子能力的强弱顺序为 3'-甲基丁氧基、辛氧基、丁氧基。由 4.1 及式(8)可知, 三种 PPV 衍生物材料的光学禁带宽度以及相应的 $\chi^{(3)}$ 及 γ 值由大到小的次序为 PMOMBOPV, PMOCOPV 和 PMOBOPV。

5 结 论

1) 合成了三种可溶性非对称烷氧基取代的聚对苯乙炔衍生物, 分别为聚(2-甲氧基-5-丁氧基)对苯乙炔(PMOBOPV)、聚[2-甲氧基-5-(3'-甲基)丁氧基]对苯乙炔(PMOMBOPV)和聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔(PMOCOPV)。

2) 合成的 PPV 衍生物是一类禁带宽度比较窄的聚合物材料, PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 的光学禁带宽度值分别为 2.08 eV, 2.03 eV 及 2.05 eV。

3) 简并四波混频的测量结果表明 PMOBOPV, PMOMBOPV 和 PMOCOPV 的三阶非线性极化率分别为 3.14×10^{-10} , 5.96×10^{-10} 和 3.71×10^{-10} esu, 相应的二阶分子超极化率分别为 4.22×10^{-28} , 7.78×10^{-28} 和 5.00×10^{-28} esu。

4) 烷氧基取代基团的结构对 PPV 衍生物非线性光学性能具有显著的影响。

参 考 文 献

- 1 H. K. Shim, C. B. Yoon, J. I. Lee *et al.*. Synthesis, electroconductivity and third-order nonlinear optical property of poly (2-isopropoxy-5-methoxy-1, 4-phenylenevinylene) [J]. *Polymer Bulletin*, 1995, **34**(2):161~167
- 2 Huang Jinrong, Liu Jianhua, Zhu Heyuan *et al.*. Z-scan measurement on the third-order nonlinear optical absorption of conjugated PPQ polymer film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(12):1118~1122
黄金荣, 刘建华, 朱鹤元 等. 共轭有机高聚物 PPQ 薄膜非线性吸收的 Z-扫描测量[J]. 中国激光, 2000, **A27**(12):1118~1122
- 3 M. A. Bader, H.-M. Keller, G. Marowsky. Polymer-based waveguides and optical switching [J]. *Opt. Materials*, 1998, **9**:334~341
- 4 T. Kaino, H. Kanbara, T. Kurihara *et al.*. Nonlinear optical properties of organic materials and their application for switching devices [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section B: Nonlinear Optics*, 1994, **7**(3-4):277~282
- 5 Yao Baoli, Ren Liyong, Hou Xun *et al.*. Measurement of nonlinear optical response time of a π -conjugated polypyrrole derivative [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(1):65~68
姚保利, 任立勇, 侯 洵 等. π 共轭聚吡咯衍生物非线性响应时间的测量[J]. 中国激光, 2002, **A29**(1):65~68
- 6 D. H. Hwang, J. I. Lee, H. K. Shim. Synthesis of poly[(2-(2-(4-cyanophenyl) ethenyl)-5-methoxy-1, 4-phenylene) vinylene] and poly (1, 4-phenylenevinylene) copolymers: Electrical and the second- and third-order nonlinear optical properties [J]. *Macromolecules*, 1994, **27**(21):6000~6006
- 7 H. L. Li, S. Rentsch, H. Bergner. Third order nonlinear optical properties of substituted poly (*p*-phenylene vinylene) derivatives [J]. *Institute of Physics Conference Series*, 1991, **126**:231~234
- 8 A. Samoc, M. Samoc, B. Luther-Davies *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of poly (*p*-phenylenevinylene) derivatives substituted at vinylene position [C]. *SPIE*, 1998, **3473**:79~90
- 9 J. C. Tauc. Amorphous and Liquid Semiconductor [M]. New York; Plenum Press, 1974. 159