

# 聚(2,5-二丁氧基)苯撑的三阶非线性光学性质\*

吴建耀 顾军 张晓天 孙选麓 李富铭

(三束材料改性国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

孙猛

(复旦大学 高分子科学系, 上海 200433)

**摘 要** 报道了一种新的可溶性好的, 具有连苯结构的共轭有机聚合物: 聚(2,5-二丁氧基)苯撑(简称 PPP), 采用四波混频方法测量了它在 532 nm 和 1064 nm 处的三阶非线性光学系数, 由此推算了非线性折射率, 并讨论了材料的优质因子, 指出了材料最适用的光波段。

**关键词** 聚合物, 非线性光学, 四波混频。

近年来, 有机聚合物非线性光学研究的重点集中在寻找可溶性好, 可加工性好的可成材, 并具有较大非线性光学系数的聚合物材料<sup>[1]</sup>, 努力向实用化方向发展。按照有机聚合物非线性光学理论, 具有大  $\pi$  电子结构的分子, 有强的电子离域性, 具有较大的非线性光学性能<sup>[2]</sup>。如聚乙炔, 聚双乙炔材料等。但一般这种聚合物溶解性差, 难以成材, 限制了它们的实用性。连苯结构共轭有机材料, 由于具有更好的电子共轭结构, 因此非线性光学性较好。但纯连苯结构有聚合困难, 不易溶解的缺点。本文报道了新合成的, 具有连苯结构的有机聚合物材料: 聚(2,5-二丁氧基)苯撑。由于在每个苯环上接入了两个正丁氧基, 大大改善了材料的聚合性能和溶解性。本文采用简并四波混频方法测量了聚合物材料在 532 nm 和 1064 nm 处的三阶非线性光学系数  $\chi^{(3)}$  分别为  $6.3 \times 10^{-10}$  esu 和  $0.6 \times 10^{-10}$  esu。在近共振区(500 nm 外)吸收系数较小, 具有较大的优质因子, 达到 8, 是一种很有希望的有机聚合物光子学材料。

## 1 PPP 有机聚合物材料

根据理论计算和大量的实验证明, 具有共轭大  $\pi$  电子结构的高分子, 电子的离域性大, 具有较大的三阶非线性光学系数  $\chi^{(3)}$ , 并且共轭  $\pi$  键越长,  $\chi^{(3)}$  系数越大<sup>[3]</sup>。依据这个理论有人合成了连苯结构的共轭有机分子, 从实验上证实其具有较大的非线性光学性质<sup>[4]</sup>。但是, 纯的, 无侧基的连苯分子聚合性极差, 难以聚合成高分子体系。

作者在连苯结构的基础上, 在苯环上接入了两个正丁氧基, 使有机分子的聚合性很大的提高。这样, 既保持了分子结构的共轭性, 有极好的电荷转移性能, 又改善了纯连苯结构的

\* 本工作部分得到国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1994年11月2日; 收到修改稿日期: 1995年1月30日

聚合性和可溶性、可加工性。图 1 是合成的有机聚合物——PPP 的分子结构。PPP 材料的聚合合成采用了 Scholl 反应。在室温条件下，在硝基苯溶液中，以三氯化铁为催化剂。PPP 的可见紫外吸收谱如图 2 所示。吸收带边在 450 nm 附近，380 nm 是它的吸收峰。从紫外吸收谱和粘度测量上分析，PPP 分子的分子量，数均  $M_n \approx 60,000$ ，重均  $M_w \approx 300,000$ 。材料在四氢呋喃和二氧六溶剂中有较好的溶解性。

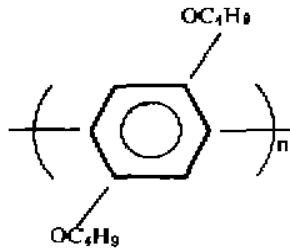


Fig. 1 PPP molecular structure

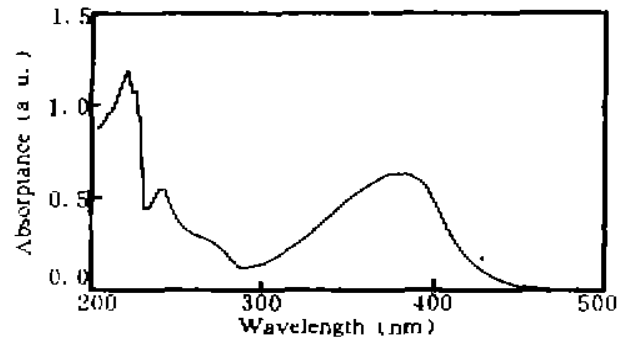


Fig. 2 PPP absorption spectrum

## 2 简并四波混频实验测量

将 PPP 溶解在二氧六环中，配成一系列浓度的溶液，装入 5 mm 厚的比色皿中作为实验的样品。实验中样品浓度从 0.5 mg/ml 至 2 mg/ml。

PPP 三阶非线性光学系数的测量采用相位共轭的反向简并四波混频方法。其光路如图 3 所示。其中  $E_1$  和  $E_2$  是一对泵浦光，相互之间成一直线，方向相反。 $E_s$  是探测光， $E_c$  是共轭信号光。由于实验波段选在 532 nm 和 1064 nm，在 PPP 材料的吸收带外，因此采用了低吸近似，同时采用了耦合波方程的慢变波包络近似，准静态条件和非饱和吸收假设得到了简并四波混频实验共轭光和泵浦光、探测光的关系式<sup>[5]</sup>。并在实验中运用了相对测量法，以  $CS_2$  作为参比，得出了聚合物 PPP 溶液  $\chi^{(3)}$  ( $-m; w, w, -m$ ) 系数的实验测量公式。

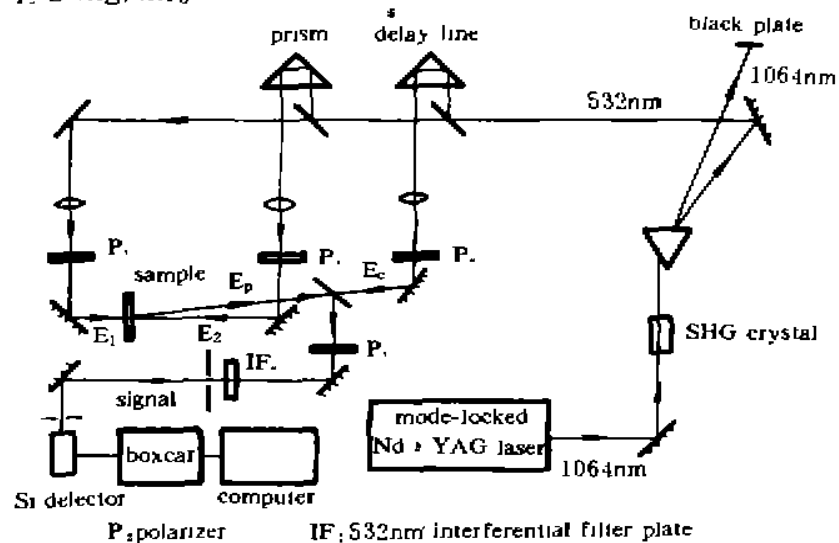


Fig. 3 DFWM experimental setup

$$\chi^{(3)} = \left( \frac{I}{I_{cs_2}} \right)^{1/2} \left( \frac{n}{n_{cs_2}} \right)^2 \frac{\alpha L \exp(\alpha L/2)}{1 - \exp(-\alpha L)} \chi_{cs_2}^{(3)} \quad (1)$$

式中的  $I$ 、 $I_{cs_2}$ 、 $n$  和  $n_{cs_2}$  分别为 PPP 样品简并四混频信号光强、 $cs_2$  参考简并四混频信号光强、PPP 折射率和  $CS_2$  折射率。 $\alpha$  和  $L$  分别为样品吸收系数和光通过厚度。

图 3 是简并四混频实验装置安排。激光光源是主被动锁模的  $Nd^{3+} : YAG$  激光器，重复频率 10 Hz，输出的 1064 nm 近红外光脉冲宽度约 70 ps，单脉冲能量为 2 mJ。脉冲经  $KD^*P$  晶体倍频，通过色散棱镜把 1064 nm 和 532 nm 的光束分开，实验中首先在 532 nm 处测量，光束经两个分束片两次分束，分为三束强度近似为  $I_1 : I_2 : I_3 = 1 : 1 : 1$  的光束。其中泵浦光

$I_2$  和探测光  $I_3$  通过直角棱镜光学延迟来控制光程。三束光用  $\lambda/2$  波片选择偏振方向来测量  $\chi^{(3)}$  系数的各个张量元。光束经会聚透镜聚焦到样品上。1 光和 2 光成一直线，2 光和 3 光的夹角为  $3^\circ$ 。样品产生的简并四混频信号光经 3 光原路返回，经一检偏器检偏，Si 光电探头接收，经 Boxcar 积分平均，输出到计算机上显示并处理。

### 3 实验结果和讨论

首先验证了  $\chi^{(3)}$  系数推导公式(1)在本实验中的准确性。图 4 和图 5 表示了简并四混频信号随泵浦光和探测光强度变化的关系图。从图上拟合看到，简并四混频信号强度和探测光、泵浦光强度变化线性关系很好，表明前面公式(1)推导中采用的近似和假设成立。下面采用公式(1)来计处 PPP 溶液的  $\chi^{(3)}$  系数。

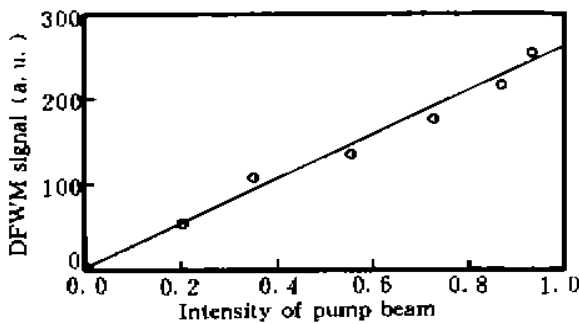


Fig. 4 Dependence of DFWM signal on pump beam intensity

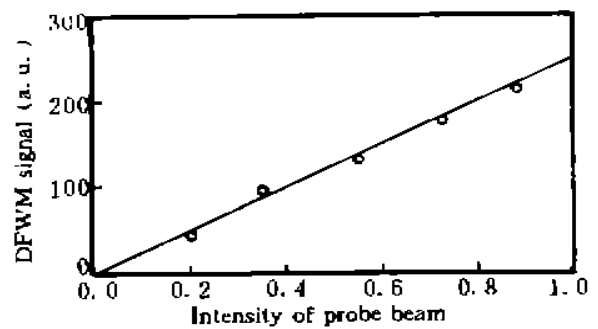


Fig. 5 Dependence of DFWM signal on probe beam intensity

实验中对 PPP 溶液  $\chi^{(3)}$  系数的不同张量元进行了测量。图 6 是 PPP 二氧六环溶液的  $\chi_{1111}^{(3)}$  张量元随溶液浓度变化关系图。图中的圆圈是实验点，线是实验点的直线拟合，可看出 PPP 溶液的  $\chi_{1111}^{(3)}$  系数和溶液浓度成线性关系。图 7 和图 8 中  $\chi_{1121}^{(3)}$  和  $\chi_{1112}^{(3)}$  也都与溶液浓度成线性关系。这表明非线性系数  $\chi^{(3)}$  与参与非线性过程的聚合物分子的数目成正比，从而有下式

$$\chi^{(3)}(-w; w, w, -w) = L^4 [N_p \langle \gamma_p(-w; w, w, -w) \rangle + N_0 \langle \gamma_0(-w; w, w, -w) \rangle] \quad (2)$$

式中  $N_p$  和  $N_0$  分别为聚合物溶质和溶剂分子的数密度， $\gamma_p$  为聚合物分子的非线性超极化率， $\gamma_0$  为溶剂分子的非线性超极化率， $\langle \rangle$  符号代表平均。 $L = (n^2 + 2)/3$  是 Lorentz 局域场修正因子， $n$  是溶液在实验波段处的折射率。

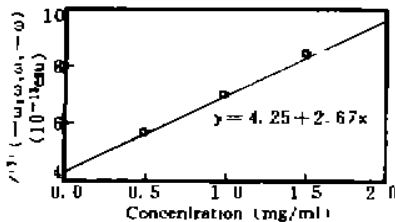


Fig. 6 Dependence of  $\chi_{1111}^{(3)}$  of PPP/dioxane solution on its concentration

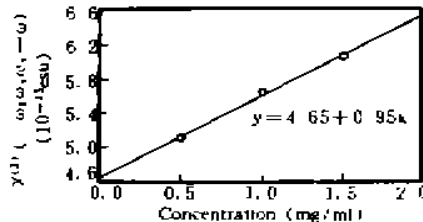


Fig. 7 Dependence of  $\chi_{1121}^{(3)}$  of PPP/dioxane solution on its concentration

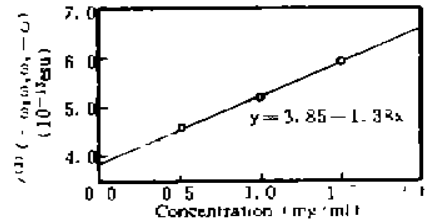


Fig. 8 Dependence of  $\chi_{1112}^{(3)}$  of PPP/dioxane solution on its concentration

根据化学结构光学折射率可加的克分子折射度 Lorentz & Lorenz 公式<sup>[6]</sup>

$$R_{LL} = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) V \quad (3)$$

式中  $R_{LL}$  为可加性克分子折射度， $V$  为克分子体积。近似 PPP 的密度为  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ，推算出

PPP 的折射率  $n = 1.66$ 。利用图 6、图 7 和图 8 中的直线拟合斜率和(2)式可算出 PPP 分子的非线性超极化率  $\gamma$  和 PPP 材料的  $\chi^{(3)}$  值, 见下表。

$\langle \gamma_{1111} \rangle$	$8.2 \times 10^{-30}$ esu	$\chi_{1111}^{(3)}$	$6.3 \times 10^{-10}$ esu
$\langle \gamma_{1221} \rangle$	$3.1 \times 10^{-30}$ esu	$\chi_{1221}^{(3)}$	$2.3 \times 10^{-10}$ esu
$\langle \gamma_{1212} \rangle$	$4.4 \times 10^{-30}$ esu	$\chi_{1212}^{(3)}$	$3.4 \times 10^{-10}$ esu

进而根据关系式<sup>[7]</sup>:

$$n_2 = 12 \pi \chi_{1111}^{(3)} (-w; w, w, -w) / n \quad (4)$$

式中  $n_2$  非线性折射率,  $n$  线性折射率。推算出 PPP 的非线性折射率,  $n_2 = 1.4 \times 10^{-5}$  esu。

以上的数据是在 532 nm 波段处的结果, 实验还测量了 1064 nm 近红外处的非线性超极化率。 $\langle \gamma_{1111} \rangle = 1.4 \times 10^{-30}$  esu,  $\chi_{1111}^{(3)} = 0.6 \times 10^{-10}$  esu。结果比 532 nm 处的相应数值小了很多。紫外吸收谱显示, 532 nm 虽处在吸收带外, 但比较靠近, 是近共振区域。三阶非线性系数因共振效应或光致效应而增强, 而 1064 nm 远离共振区, 测定的三阶非线性系数较小。从 1064 nm 到 532 nm, 三阶非线性系数有较大的增强, 而吸收系数无同样明显的增大。优质因子  $\chi^{(3)}/a$  (figure of merit) 在 532 nm 处较大, 约为 8, 说明 PPP 的较好的实用光波在红绿光的近共振区域。同时在 532 nm 和 1064 nm 处简并四混频时间响应测量, 表明 PPP 的响应快于实验分辨时间 30 ps。

### 参 考 文 献

- [1] D. R. Ulrich, Polymer for nonlinear optical applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, (189): 3~38
- [2] K. C. Rustagi, J. Ducuing, Third-order optical polarizability of conjugated organic molecules. *Opt. Comm.*, 1974, 10(2): 258~261
- [3] J. P. Hermann, J. Ducuing, Third-order polarizabilities of long-chain molecules. *J. Appl. Phys.*, 1974, 45(11): 5100~5102
- [4] H. O. Marcy, M. J. Rosker, L. F. Warren *et al.*, Time-resolved third-order optical nonlinearities in solid-state p-polyphenylene oligomers, *QELS'93*, 17 Baltimore, Maryland, 1993, OSA.
- [5] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Amsterdam. The Netherland Elsevier Scientific Publishing Company, 1976: 165
- [6] T. Y. Chang, Fast self-induced refractive index changes in optical media: a survey. *Opt. Eng.*, 1981, 20(2): 220~232

## Third-Order Nonlinear Optical Properties of Poly (2,5-Dialkoxyphenylene)

Wu Jianyao    Yan Jun    Zhang Xiaotian    Sun Diechi    Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beam,  
Department of Physics, Fudan University, SHanghai 200433)

Sun Meng

(Department of Macromolecule Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 2 November 1994; revised 30 January 1995)

**Abstract** The nonlinear optical properties of a soluble and  $\pi$  electron conjugated organic polymer: poly (2,5-dialkoxyphenylene) (abbreviation called PPP) were studied by degenerate four-wave mixing (DFWM) at 532 nm and 1064 nm. The third-order nonlinear optical coefficient and nonlinear refractive were measured, and the figure of merit is discussed to point out the suitable wavelength for PPP practical application.

**Key words** polymer, nonlinear optical, DFWM.