

· 光电器件与材料 ·

基于富勒烯聚合物的光限幅效应研究

赵万里, 王毕艺

(光电信息控制和安全技术重点实验室, 河北 三河 065201)

摘要:介绍了富勒烯材料在光限幅领域的研究进展,利用杂化合成方法制备了聚苯乙烯-富勒烯聚合物,并对合成的样品进行了性能表征,合成的聚合物材料具有均匀的分布特性,通过Z扫描实验对材料的非线性特性进行了测试分析。结果表明,该材料在较高线性透过率条件下具有良好的非线性限幅效应,对研制高性能的激光防护器具有重要意义。

关键词:富勒烯聚合物;光限幅;激光防护

中图分类号:O623.121

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2014)-06-0036-03

Research on Optical Limiting Effect Based on C₆₀ Polymer

ZHAO Wan-li, WANG Bi-yi

(Key Laboratory of Electro-optical Information Control and Security Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract: The research development of C₆₀ material in optical limiting area is introduced. Polystyrene C₆₀ polymer is prepared through hybridization synthesis method, and the characteristics of the composition sample are analyzed, which has homogeneous distribution characteristic. The non-linear characteristic of the material is tested and analyzed through Z-scan experiment. The results show that the material has good non-linear limiting effect at higher linear transmissivity, which has important value for developing laser protection devices with good characteristics.

Key words: C₆₀ polymer; optical limiting; laser protection

结构型分子材料是当前功能材料科学研究的主要应用之一,富勒烯 C₆₀ 分子具有三维共轭电子结构,在可见光到近红外波段激发态吸收截面大于其基态吸收截面,具有较强的光限幅作用,对研制高性能的激光防护器具有重要意义。

作为一种新型非线性光学激光防护材料,在非线性和光电子领域,C₆₀及其衍生物受到特别关注,其光限幅技术研究在国内外已有较多的报道。人们对 C₆₀ 衍生物的非线性光学性质进行了大量的研究。结果表明,侧链结构可以改变 C₆₀ 的电子结构,得到的衍生物的光电特性与 C₆₀ 相比,发生了较大变化,化学修饰可以对其激发态物理特性、光限幅特性进行很大的改善。通过不同方法对 C₆₀ 进行

高分子修饰,可以得到结构、性质各异的富勒烯高分子聚合物。研究发现 C₆₀-聚苯乙烯形成的是星型聚合物,可以控制链长的聚苯乙烯链连在 C₆₀ 上,得到的聚合物中 C₆₀ 含量很高,因此可得到较好的三阶非线性响应。

1 材料的制备与表征

1.1 材料的制备

利用氢氧化钠溶液和去离子水除去苯乙烯中的阻聚剂并调节至中性。无水硫酸镁干燥后,减压蒸馏后备用。将 C₆₀ 通过超声 10 min 均匀分散于 15 ml 苯乙烯中,加入过氧化苯甲酰作为引发剂,在

收稿日期:2014-10-13

作者简介:赵万里(1981-),男,河北张家口人,硕士研究生,主要从事激光限幅材料特性研究;王毕艺(1983-),男,湖南湘潭人,硕士研究生,主要从事激光与物质相互作用研究。

磁力搅拌下于 60 °C 下反应 32 h, 可得深褐色物质。将其溶于热的甲苯中, 冷却至室温。在搅拌过程中慢慢加入足量甲醇, 析出固体, 过滤烘干, 得棕色聚苯乙烯-C₆₀复合物。

1.2 性能表征

对合成的样品通过透射电镜、紫外红外光谱和 XRD 测试进行了性能表征, 结果如图 1 所示。

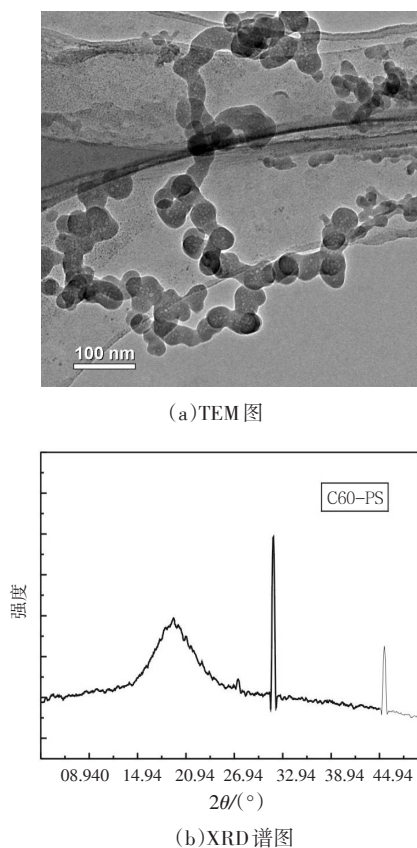


图 1 聚苯乙烯-C₆₀聚合物 TEM 图和 XRD 谱图

由场发射透射电镜照片可以看出, 聚苯乙烯类类似于小圆球交联在一起。而颗粒更小的富勒烯粒子均匀分散于聚苯乙烯小球中。由聚苯乙烯-富勒烯复合物 XRD 谱图中可以看出, 复合物在 $2\theta = 31.96^\circ$ 、 45.15° 处出现一个较强的衍射峰和一个弱的衍射峰。

聚苯乙烯红外光谱图和紫外光谱图如图 2 所示。在聚苯乙烯红外光谱图中, 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 是亚甲基 C-H 的伸缩振动, 1600 cm^{-1} 是苯环的骨架振动, 750 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 是苯环的面外弯曲振动。复合材料的红外光谱图与其比较, 在 1020 cm^{-1} 、 2

850 cm^{-1} 处的峰明显加强, 主要是由于富勒烯的影响, 使振动强度加大。由紫外谱图中可以看到, 吸收谱图在 330 nm 有吸收峰, 它来自富勒烯上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。

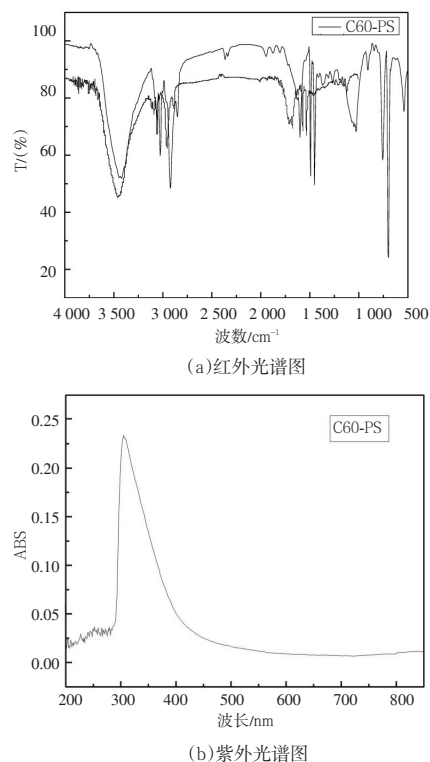


图 2 聚苯乙烯-C₆₀聚合物红外光谱图和紫外光谱图

2 实验数据和结果分析

2.1 实验方法

合成的材料是否具有良好的光限幅特性, 需要通过相关实验测试。首先采用 Z-扫描方法对材料的非线性参数(非线性折射系数)进行了测试, Z-扫描原理图如图 3 所示。

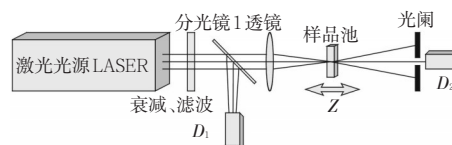


图 3 Z-扫描装置示意图

利用该实验装置, 通过样品沿光轴方向在焦点左右移动, 记录下 D_2 处激光能量的变化, 与 D_1 能量进行归一化处理, 得到该样品的闭孔 Z-扫描曲线。

曲线中峰谷透过率之差为 $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ 。按照 Sheik-Bahae 的理论计算, ΔT_{p-v} 与小孔透过率 s , 轴上焦点处的位相变化 $|\Delta\Phi_0|$ 关系可用公式表示为

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (1)$$

轴上焦点处的位相变化可以表示为

$$|\Delta\Phi_0| = k\Delta n_0(t)L_{eff} \quad (2)$$

这就表明, 从 Z 扫描测量曲线中找出峰谷之差 ΔT_{p-v} , 利用式(1)和式(2)就可以估算出 γ 的大小

$$\gamma = \Delta T_{p-v} / 0.406(1-s)^{0.25} kL_{eff} I_0 = \frac{\lambda\tau\omega_0^2}{0.812(1-s)^{0.25}} \times \frac{\alpha_0 \times \Delta T_{p-v}}{(1-e^{-\alpha L})E} \quad (3)$$

样品的三阶非线性折射率与 γ 的关系可以表示如下

$$n_2 = \frac{cn_0}{80\pi} \times \gamma \quad (4)$$

2.2 实验结果分析

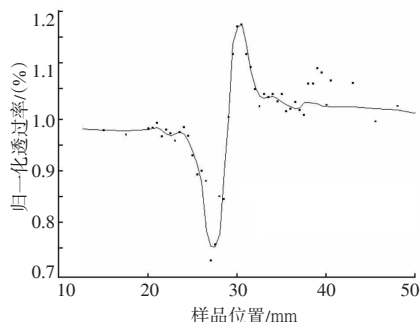
实验测量了合成的聚苯乙烯- C_{60} 复合材料的 NMP 溶液的开孔和闭孔 Z 扫描曲线, 如图 4 所示。实验参数分别为: 入射激光能量 $I_0 = 45 \mu\text{J}$; 小孔直径 $L = 1 \text{ mm}$; 透过率峰谷差 $\Delta T = 0.4$ 。把试验参数和试验结果代入非线性折射系数的计算公式(3)中, 计算得出下式

$$\gamma \approx 1.1 \times 10^{-18} (\text{m}^2/\text{W}) \quad (5)$$

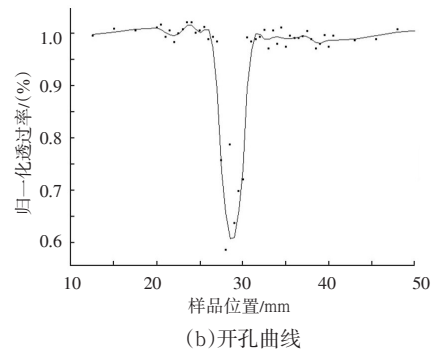
从而可得样品的非线性折射率为

$$n_2 = \frac{cn_0}{80\pi} \times \gamma = 1.9 \times 10^{-12} (\text{esu}) \quad (6)$$

由图 4b 的开孔曲线中可以看出, 在焦点处透过率降低接近 40%, 具有良好的非线性吸收特性, 表明该材料可以实现非线性光限幅效应。同时进行了复合材料 NMP 溶液线性透过率测试, 如图 5 所示。



(a) 闭孔曲线



(b) 开孔曲线

图 4 聚苯乙烯- C_{60} 聚合物的 Z 扫描闭孔曲线和开孔曲线

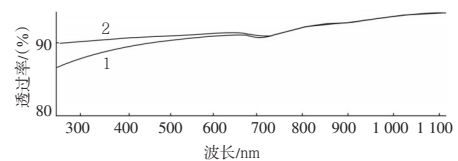


图 5 富勒烯-聚苯乙烯的线性光谱透过率曲线

从图 5 材料的线性透过率曲线中可知, 该材料在可见到近红外区间具有较好的线性透过率, 既能保证在线性工作区间的高透光特性, 又具有好的非线性吸收折射特性, 所以此类材料满足良好光限幅材料的特征。

3 结束语

通过对合成聚苯乙烯- C_{60} 材料的非线性特性和光限幅特性研究, 发现该类材料属于较好的非线性光限幅效应, 是未来激光防护材料发展的方向。通过更多的实验有望得到具有防护波段更宽、高光密度、高线性透过率、高损伤阈值、低限幅阈值和响应速度快等特性的新型非线性激光防护材料, 更有效为仪器设备和工作人员提供有效的防护, 减少激光对人眼和光电设备的威胁。

参考文献

- [1] 张晓光. 有机材料的非线性光学限幅效应[J]. 光电技术应用, 2009, 24(3): 20-23.
- [2] 焦丰, 刘鑫, 张晓光. 有机三阶非线性光学材料的研究概述[J]. 光电技术应用, 2009, 24(6): 23-27.
- [3] 毕祥丽, 赵万利, 张晓光. 全自动激光 Z 扫描实验系统设计[J]. 光电技术应用, 2011, 26(1): 8-11.

(下转第 63 页)

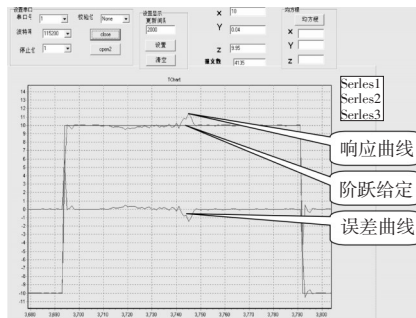


图10 脉冲干扰下的自抗扰校正结果

通过仿真结果和试验结果均可以看出,高精度跟瞄系统采用自抗扰控制器比PID控制器更具有鲁棒性,对大惯量系统来说,对克服摩擦、风阻、不平衡力矩等未知扰动下,精度稳定性更高。

4 结束语

根据跟瞄系统的模型特点,充分利用自抗扰控制器的主要功能,将自抗扰控制技术应用于控制系统当中,通过速度环仿真设计和试验验证证明了加入自抗扰控制器的控制效果与常规PID控制相比,不仅在系统的抗干扰性和鲁棒性上得到极大提高,而且还具有很好的动态和稳态性能。考虑到跟瞄系统的抗扰性主要是在速度环,而未对位置环进行

设计,对高精度跟瞄系统的整个设计验证工作还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 马佳光.捕获跟踪与瞄准系统的基本技术问题[J].光学工程,1989,81(3):2-3.
- [2] 蔡美华.陀螺稳定吊舱控制系统设计与研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
- [3] 韩京清.自抗扰控制技术[J].前沿科学,2007,1(1):24-30.
- [4] 韩京清.从PID技术到“自抗扰控制”技术[J].控制工程,2002,9(3):13-18.
- [5] 纪恩庆.二阶自抗扰控制器的参数简化[J].自动化仪表,2007,28(5):26-31.
- [6] 吴赛成.自抗扰控制器在激光陀螺单轴稳定平台中的应用研究[D].长沙:国防科技大学,2006.
- [7] 尹明东.自抗扰稳瞄控制技术研究[D].西安:西安工业大学,2012.
- [8] 周涛.光电平台伺服系统稳定环结构谐振自抗扰控制[J].光电工程,2013,40(5):1-11.
- [9] 王帅.光电望远镜伺服系统速度环的自抗扰控制[J].光学精密工程,2011,19(10):2443-2449.
- [10] 韩京清.自抗扰控制技术—估计补偿不确定因素的控制技术[M].北京:国防工业出版社,2008.

(上接第38页)

- [4] Moran M J, She C Y, Carman RL. Interferometer measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS₂ in laser-system-related materials[J]. IEEE J. Quantum Electronics, 1975, 11(6): 259-263.
- [5] Friberg S R, Smith P W. Nonlinear optical glass for ultra fast optical switches[J]. IEEE J. Quantum Electronics, 1987, 23(12): 2089-2094.
- [6] Owyong A. Ellipse rotation studies in laser host materials [J]. IEEE J. Quantum Electronics, 1973, 9(11): 1064-1069.
- [7] Williams W E, Soileau M J, Stryland E W Van. Optical switching and n₂ measurements in CS₂[J]. Optics Communications, 1984, 50(4): 256-260.
- [8] Sheik-Bahae, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. IEEE J Quantum Electronics, 1990, 26: 760.
- [9] Sheik-Bahae, Said A A, Stryland E W Van. High sensitivity single beam n₂ Measurements[J]. Opt Lett, 1989, 14: 955.
- [10] 臧维平, 田建国, 张光寅. 厚光学非线性介质Z扫描理论分析[J]. 物理学报, 1994, 43(3): 476.
- [11] Marburger J H. Prog. J Quantum Electronics[J]. 1975, 4: 35.
- [12] Weaire D, Wherrett B S, Miller D A B, et al. Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb[J]. Opt. Lett., 1974, 4: 331.
- [13] Bridges R E, Fischer G L, Robert W B. Z-scan measurement technique for non-Gaussian beams and arbitrary sample thicknesses[J]. Opt. Lett., 1995, 20(5): 1821.