

· 研究简报 ·

聚苯胺/聚氯乙烯和聚苯胺聚甲基丙烯酸甲酯 复合物薄膜三阶非线性光学效应*

欧阳萌 龚克成

(华南理工大学高分子材料系 广州 510641)

莫 党 王 惠 林位株

(中山大学物理系 广州 510275)

关键词 聚苯胺复合物, 光学透过率, 三阶非线性光学效应

对于具有共轭双键结构的聚合物(简称共轭聚合物),例如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等,其离域化 π 电子体系的极化,使其呈现出很高的三阶非线性光学系数、快速的光学响应,有希望发展成为一类新型的非线性光学材料^[1-3]。但是这类材料的致命弱点是对可见光的吸收过大,可加工性也较差,不易获得高质量的光学薄膜^[4]。有鉴于此,我们研究了由反掺杂态聚苯胺(PAn)分别与聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)构成的复合物薄膜的三阶非线性光学效应。本文报道一些颇具意义的结果。

1 试样制备

PVC、PMMA 均为市售商品。PAn 由本实验室合成^[5],并进行了反掺杂处理。以四氢呋喃为溶剂,分别将 PAn、PVC、PMMA 配制成溶液。再按一定比例,将 PAn 溶液分别与 PVC 及 PMMA 溶液混合。混合液色泽均匀,粘度稳定。用厚约 1mm 的玻璃片作为衬底,将混合液滴于洁净的处于水平位置的衬底上,自然流涎成膜。室温下干燥,薄膜外观质量良好。制成的 PAn/PVC 及 PAn/PMMA 复合物薄膜中, PAn 含量约为 5wt%。

2 复合物薄膜的光学透过率

光学透过率是非线性光学材料的重要性能之一。本实验采用日本 HITACHI 公司的 U-3400 型分光光度计。为了排除衬底的影响,将复合物薄膜从衬底上取下作为试样。试样厚度为 1 μ m。测试温度为 20 $^{\circ}$ C。

纯 PVC 薄膜(曲线 1)和 PAn/PVC 复合物薄膜(曲线 2)的光学透过率 T 与波长 λ 的关系示于图 1。

在可见光区, PVC 薄膜的透过率为 70—90%。PAn/PVC 复合物薄膜的透过率相对较低。这主要是由于 PAn 的加入使光吸收变大,尤其在 λ 为 400nm 附近产生了明显吸收。在可见波段的透过率可保持在 40% 以上。这是相同厚度的纯 PAn 薄膜所不能及的。

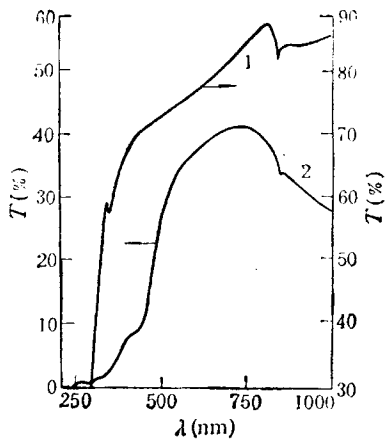


Fig. 1 Optical transmittance of PVC(1) and PAn/PVC(2) films

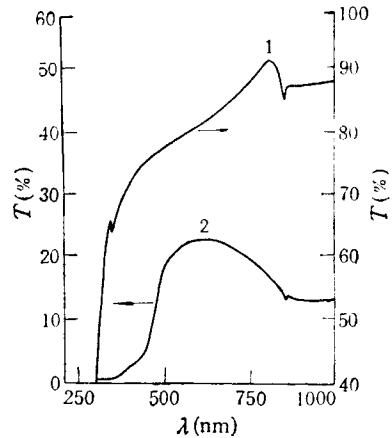


Fig. 2 Optical transmittance of PMMA(1) and PAn/PMMA(2) films

纯 PMMA 薄膜和 PAn/PMMA 复合物薄膜的光学透过率与波长的关系分别与 PVC 薄膜和 PAn/PVC 复合物薄膜类似(见图 2)。但 PAn/PMMA 复合物薄膜在可见光区的透过率为 20%, 比 PAn/PVC 复合物薄膜略低一些。

3 复合物薄膜的三阶非线性光学系数

针对薄膜试样的特点, 本实验采用光强纵向扫描法(Z-scan)测定 $\chi^{(3)}$ 值^[6]。测试系统以 CPM 激光器为激发光源, 波长 630nm, 脉冲宽度 100fs, 平均功率 3mW。测试温度为 20℃。

实验测得的复合物薄膜厚度 l 、折射率 n 及三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 值列于表 1。PAn 复合物薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值高达 10^{-8} esu, 与 Ginder 等人^[7]报道的纯 PAn 薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值相当。目前大多数研究者认为共轭聚合物的三阶非线性光学效应是源于其离域化的 π 电子体系的极化。值得一提的是, 复合物薄膜中共轭结构的聚苯胺含量较低, 也同样获得了可观的 $\chi^{(3)}$ 值, 只用离域化 π 电子体系的极化来解释似乎是不够的, 可能还要考虑共轭聚合物与非共轭聚合物形成复合体系时产生“量子尺寸效应”的问题。这方面的研究尚待深入。

 Tab. 1 Third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of the blend films

Film	$l(\text{nm})$	n	$\chi^{(3)}(\text{esu})$
PAn/PVC	250	1.496	1.45×10^{-8}
PAn/PMMA	280	1.430	3.13×10^{-8}

由表 1 所列的结果还表明, 尽管 PVC 的化学结构与 PMMA 不同, 但两者与 PAn 构成的复合物薄膜的 $\chi^{(3)}$ 值差别很小。PVC 和 PMMA 同属非晶的、极性的高分子, 两者相近的 $\chi^{(3)}$ 值可能与此有关。本实验中, $\chi^{(3)}$ 测试系统所用的激发光源波长为 620nm, 由图 1 和图 2 可知, 不在复合物薄膜的共振吸收区; 这样热积累较小, 而且光脉冲

宽度为 10^{-15} s, 因此可以排除热效应对 $\chi^{(3)}$ 值的影响。

参 考 文 献

- [1] Bolger J. *J Opt Soc. Am.*, 1992, **B9**(9): 1552
- [2] 村田英幸. 高分子, 1991, **40**(3): 186
- [3] Swiatkiewicz J. *Appl Phys Lett*, 1989, **62**: 1492
- [4] Alper Joseph. *Science*, 1989, **246**: 208
- [5] 张贵萍. 华南理工大学博士论文, 1992
- [6] Shcik-bahac M. *Optics Lett*, 1989, **14**: 17
- [7] Ginder J M. *Synth Met*, 1989, **29**: 395

THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL EFFECT OF PAN/ PVC AND PAN/PMMA BLENDS

OUYANG Meng, GONG Kecheng

(Department of Polymer, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

MO Dang, WANG Hui, LIN Weizhu

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The blend films of PAN/PVC and PAN/PMMA were prepared by means of casting from the solutions. The characterization and the transmission of the films were determined with UV-Vis absorption spectra. The third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of the films was measured by using single laser beam technique. The results indicate that it is easy to obtain the qualified optical films with PAN/PVC and PAN/PMMA blends. The transmission of the films in visible range is above 40% that is unable to be reached by pure PAN films with the same thickness. The third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ is up to 10^{-8} esu which corresponds to the values for pure PAN films.

Key words Polyaniline blens, Optical transmission, Nonlinear optical effect