

聚对苯撑乙烯衍生物/氯仿溶液的自衍射  
及光限幅特性的研究

李 霞<sup>1,2</sup> 侯 洵<sup>1,2</sup> 姚保利<sup>2</sup> 杨文正<sup>2</sup> 冯晓强<sup>2</sup> 贺锋涛<sup>2</sup> 易文辉<sup>3</sup>

(1 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)  
(2 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)  
(3 西安交通大学电信学院, 西安 710049)

**摘 要** 用 532 nm 基模高斯光束对 2-甲氧基 5-丁氧基取代聚对苯撑乙烯的氯仿溶液进行激光诱导衍射实验及光限幅特性的研究. 实验发现, 当高斯光束通过样品溶液时, 在远场处出现衍射环; 随着入射功率的增大, 衍射图案会发生显著的变化. 理论分析表明, 该现象可以用光克尔效应、热效应作用下的附加相位孔对入射光束的衍射行为来解释. 还进一步研究了 532 nm 激光作用下样品溶液的光限幅特性, 根据实验结果分析得出: 由热效应引起的自衍射是产生光限幅特性的主要机制.

**关键词** 2-甲氧基 5-丁氧基取代聚对苯撑乙烯; 自衍射; 空间自相位调制; 光限幅特性  
**中图分类号** O437 **文献标识码** A

0 引言

PPV [Poly (p-phenylene vinylene)] 是聚对苯撑乙烯的缩写, 为电致发光高分子共轭聚合物<sup>[1,2]</sup>. 由于该聚合物具有良好的导电和发光性能, 近几年的研究主要集中在制备光电器件、发光二极管等方面<sup>[3,4]</sup>; 对其光学非线性的研究报道甚少, 特别是该样品对高斯光束的衍射行为的研究还未见报道. 但是 PPV 类材料含有易离域化的  $\pi$  共轭电子体系, 使其具有非线性系数大、响应速度快、化学和热稳定性好等优点; 且结构易于剪裁, 可以通过分子设计改变主链或侧链的结构来优化材料的性能; 其原料价格低, 易于大量制取. 这些优异的特性使我们对 2-甲氧基 5-丁氧基取代聚对苯撑乙烯进行了激光诱导自衍射及光学限幅实验. 实验分析表明该聚合物材料在光学限幅器领域具有潜在的应用价值.

1 实验

1.1 实验样品

实验所需样品 PPV 衍生物/氯仿溶液由西安交通大学提供, 溶液的浓度为 2 g/l. PPV 衍生物的结构式如图 1 所示. 样品溶液在可见光范围的吸收光谱测量是采用日本岛津公司生产的 3101PC 型紫外-可见-近红外分光光度计, 光谱响应范围为 190 ~ 1200 nm. 如图 2 所示, 样品稀释大约 10 倍后, 扣除有机溶剂氯仿及玻璃样品池的吸收, 样品 PPV 衍生物在 532 nm 处的光密度为 0.1904, 相应的吸收系数

为  $7.933\text{ cm}^{-1}$ .

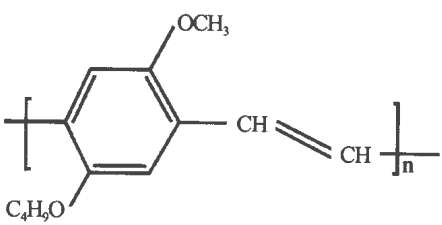


图 1 PPV 衍生物的结构式

Fig. 1 The structure of PPV derivative

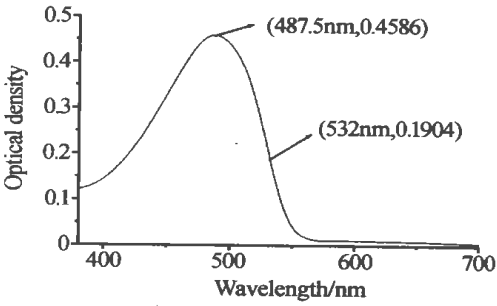


图 2 PPV 衍生物/氯仿溶液的吸收光谱

Fig. 2 Optical absorption spectrum of poly phenylene vinylene derivative in chloroform

1.2 实验装置

首先进行 PPV 衍生物的自衍射特性实验, 装置如图 3 所示. 激光光源为上海冠威光电有限公司生产的半导体泵浦固体绿光激光器, 型号为 DPGL-2200, 连续输出波长为 532 nm, 输出为基模高斯光束 (TEM<sub>00</sub>), 束腰半径为 0.5 mm, 光束发散角为 1 mrad. 532 nm 的激光经过一个焦距为 50 mm 的透

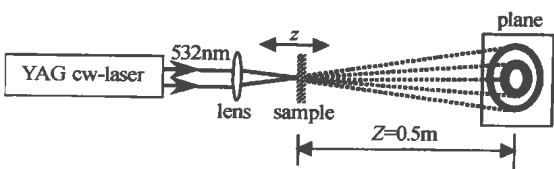


图 3 激光诱导衍射实验装置

Fig. 3 Experimental setup for laser-induced diffraction

镜会聚到样品上，将样品置于透镜焦点处，测得焦点处的激光光斑半径约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ ，在样品后 $Z=0.5\text{ m}$ 处的接受屏上观察衍射光场分布，并用数码相机记录衍射图案。

光限幅特性测试实验装置同图 3，只需将接收屏用大小可变的光阑取代，在此实验中光阑直径设置为 $12\text{ mm}$ ，分别测出照射样品的激光入射功率及经过光阑后的出射功率，将两者功率进行对比，研究样品的光限幅特性。

2 实验结果与讨论

2.1 自衍射

实验发现，将样品置于透镜焦点附近时，当入射

激光功率达到一定的阈值( $0.71\text{ mW}$ )之后，出射光在远场接收屏上出现衍射现象，但衍射图案不够明显。当激光功率增加到 $0.837\text{ mW}$ 时，在中心亮斑的外围出现第一个明显的同心衍射环(如图 4(a)所示)。随着入射激光功率的逐渐增大，衍射环的个数也随之增多。当激光功率达到 $1.9\text{ mW}$ 时，中心亮斑的外围出现了三级衍射环。为了排除有机溶剂氯仿具有这种效应的可能性，我们单独对氯仿重复了上述实验，无论激光功率如何变化，也未观察到任何衍射环<sup>[5]</sup>。由此可以肯定衍射环是由非线性介质 PPV 衍生物产生的。图 4 和图 5 是用数码相机记录的不同入射功率下的激光诱导 PPV 衍生物/氯仿溶液的衍射图案。



图 4 光克尔效应引起的衍射环  
Fig. 4 Diffraction rings caused by Kerr effect

当激光通过非线性介质时，由光克尔效应引起的介质非线性折射率的变化与光强成正比例关系<sup>[6]</sup>(即 $\Delta n = \gamma I$ )，而热效应引起的介质非线性折射率的变化仅与入射光功率成正变关系<sup>[7]</sup>。所以说，在入射激光功率较低的情况下(本文入射激光功率低于 $2.52\text{ mW}$ )，热效应的作用基本可以被忽略。上述实验现象可以认为是由介质的光克尔效应对激光束横截面上的空间自相位调制引起的。当激光通过非线性介质时，由于存在较强的光克尔效应，使介质的折射率分布发生变化，进而使得高斯光束的相位发生变化，在出射样品时产生了一个近似高斯分布的横

向附加相移<sup>[8]</sup>。这相当于在非线性介质内诱导出了一个高斯分布的相位型微孔。该孔要对入射光产生类似标准圆孔的衍射，根据衍射理论<sup>[9]</sup>，在远场接受屏处就会观察到如图 4 所示的衍射图案。

继续增大入射激光功率，当激光功率增大到 $2.52\text{ mW}$ 时，衍射图案开始发生明显变化(如图 5 所示)。这可能是由于进一步增大激光功率，介质的光吸收增大，由此产生的热效应不可以再忽略。热效应会导致介质横向分布的温度的上升，从而引起横向折射率分布发生变化，形成自相位调制，从而形成自衍射。

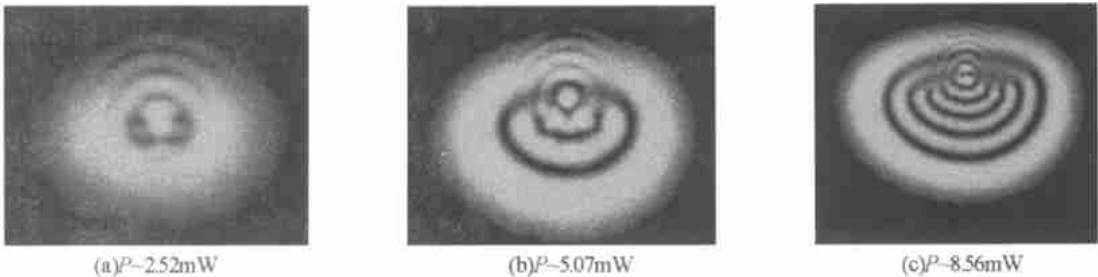


图 5 热效应占优势的激光诱导自衍射  
Fig. 5 Diffraction rings caused by thermo-optic effect that held dominant position

在本实验中，当激光功率达到 $2.52\text{ mW}$ 时会导致样品具有明显的热效应，而使光克尔效应产生的衍射环开始变得模糊(如图 5(a))。继续增大入射激光功率，就可以观察到热效应和光克尔效应同时存

在所产生的衍射图案。如图 5(b)所示。当激光功率增大至 $8.56\text{ mW}$ 时，热效应占据主导地位，由热效应引起的衍射环会逐步淹没光克尔效应产生的衍射环，此时可以忽略光克尔效应。

2.2 光限幅

图3实验装置中的接收屏换成大小可变的光阑,对比照射样品的激光入射功率及经过光阑后的出射功率得到光限幅曲线(如图6所示)。在整个实验中,衍射环的产生我们认为是由光克尔效应和热效应引起的;而且随着激光功率的逐步增大,当其功率达到2.52 mW时,热效应已经变得非常显著,开始取代光克尔效应的主导地位。在该实验中,测得光阑后出射功率的峰值为1.2 mW时对应样品的激光入射功率为5.351 mW,因此我们认为样品的热效应引起的自衍射是该光限幅效应的主要机制。

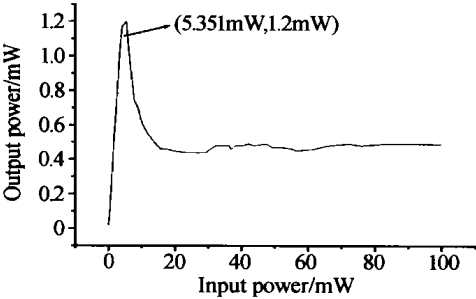


图6 PPV 衍生物的光限幅效应  
Fig.6 The optical limiting behaviors of PPV derivative in chloroform

可将该限幅曲线分为三部分进行分析,即上升、下降和水平部分。

在上升部分,衍射环还没有超出光阑的收集范围。所以在入射功率低于2.52 mW时,光阑收集的衍射环主要是由光克尔效应产生的,热效应被忽略;在入射功率高于2.52 mW而低于5.351 mW时,两种效应同时存在,但它们所产生的衍射环仍未超出光阑的收集范围,被光阑完全接收。这个过程中,出射功率随入射功率线性增加,透过率为常数。

在下降部分,热效应引起的衍射环逐步淹没了光克尔效应产生的衍射环,使光克尔效应引起的衍射环逐渐消失,进而使得出射功率有一定程度的下降。

在限幅曲线的水平部分,就只需考虑热效应引起的衍射环,忽略光克尔效应。这时,光阑起到了限制光束截面的作用。随着入射功率的增大,衍射环数随之增多,图案也随着增大,外层的衍射环不断超出小孔的收集范围。我们现在把图5(b)和图5(c)分别顺时针翻转90°,只取热效应引起的衍射环,然后用灰度曲线积分的方法得到其衍射环的灰度分布,如图7中(a)和(b)所示。从图中可以看出,衍射环的粗细虽然不同,但它们的强度分布几乎是完全相同的。随着入射功率的进一步增大,小孔收集到的环数基本保持不变,而且每个环的强度也保持不变,所以出射功率为一常数。关于产生这种现象的机理,我们将在以后讨论。

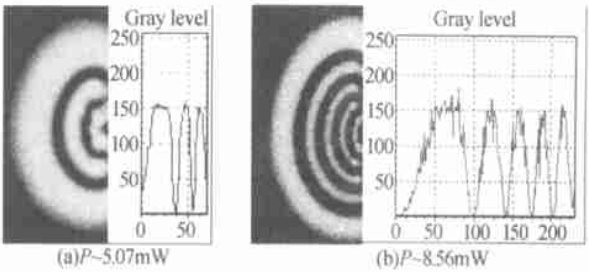


图7 衍射环的灰度分析曲线  
Fig.7 Grey-degree analytic curve of diffraction rings

根据以上分析,由PPV 衍生物的自衍射特性结合一个小孔可表现出光限幅效应,可以用来制备光学限幅器件。从图6可看出,当入射功率超过一定阈值后,随着入射功率的增加,限幅器的出射功率首先快速下降,然后基本保持一个常数,起到光限幅作用。

3 结论

用532 nm的连续激光照射PPV 衍生物的氯仿溶液,发现溶液具有明显的自衍射现象。当入射功率在[0.71 mW, 2.52 mW]这个范围时,衍射环的个数会随着入射激光功率的增加而增加,分析其原因是由光克尔效应对激光横截面上的空间自相位调制引起的。增大激光功率,衍射图案发生明显变化,激光作用于介质产生的热效应对激光横截面上的空间自相位调制也引起了衍射环,此时热效应和光克尔效应同时作用于样品溶液。随着激光功率的进一步增大,热效应占优势,热效应引起的衍射环会逐步淹没光克尔效应产生的衍射环。研究了532 nm激光作用下样品溶液的光限幅效应。实验结果分析表明,由热效应引起的自衍射是产生光限幅特性的主要机制,其大的光学限幅效应在制备光学限幅器方面具有潜在的应用价值。

参考文献

1 印寿根,李晨曦,尹春,等·聚合物电致发光材料研究进展·高分子通报,1997,(2):95~101  
Yin S G, Li C X, Yin C, et al. *Polymer Bulletin*, 1997, (2): 95~101

2 郑敏,白凤莲,朱道本·聚(对苯撑乙烯)发光材料·感光科学与光化学,1997,15(4):357~362  
Zheng M, Bai F L, Zhu D B. *Photographic Science and Photochemistry*, 1997, 15(4): 357~362

3 潘秀梅,苏忠民,王荣顺,等·聚对苯撑乙烯齐聚物及其衍生物电子结构和发光机理的理论研究·分子科学学报,2001,17(3):129~134  
Pan X M, Su Z M, Wang R S, et al. *Journal of Molecular Science*, 2001, 17(3): 129~134

4 吴大勇,张丽萍,马利川,等·聚对苯撑乙烯类共聚物/TiO<sub>2</sub>复合物材料光物理性能的研究·感光科学与光化

- 学, 2002, **20**(5): 383~390
- Wu D Y, Zhang L P, Ma L C, *et al.* *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, **20**(5): 383~390
- 5 任立勇.  $\pi$  共轭聚合物非线性光学特性的实验和理论研究. [硕士论文] 西北大学, 2000. 15~16
- Ren L Y. The studies of experiment and theory on nonlinear optical properties in  $\pi$ -conjugated polymer. [Master's Dissertation] Northwest University, 2000. 15~16
- 6 Mansoor S B, Ali A S, Tai W H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electron*, 1990, **26**(4): 760~769
- 7 Tian Jianguo, Zhang Chunping, Zhang Guangyin, *et al.* Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid. *Appl Opt*, 1993, **32**(33): 6628~6631
- 8 Durbin S D, Araklian S M, Shen Y R. Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film. *Opt Lett*, 1981, **6**(9): 411~413
- 9 赵凯华, 钟锡华著. 光学(第六版). 北京: 北京大学出版社, 1998. 186~190
- Zhao K H, Zhong X H. *Optics* (6th Edition). Beijing: Beijing University Press, 1998. 186~190

## Study on Self-diffraction and Optical Limiting Property of Poly-Phenylene Vinylene Derivative/Chloroform Solution

Li Xia<sup>1,2</sup>, Hou Xun<sup>1,2</sup>, Yao Baoli<sup>2</sup>, Yang Wenzheng<sup>2</sup>, Feng Xiaoqiang<sup>2</sup>, He Fengtao<sup>2</sup>, Yi Wenhui<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

<sup>3</sup> School of Electronic and Information Engineer, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Received date: 2003-09-26

**Abstract** By using the 532 nm TEM<sub>00</sub> laser beam, the laser-induced diffractive and optical limiting properties of the (2-methoxy-5-butoxy) Poly-phenylene vinylene derivative/chloroform Solution are studied. When the 532 nm laser beam passes through the sample solution, the patterns of diffraction rings are observed in far field. With laser's input power being increased, the patterns have apparent changes. These phenomena can be explained by the diffraction effect of the Gaussian beam from the laser-induced phase-hole in the nonlinear medium caused by Kerr effect and thermo-optic effect. Further, optical limiting properties of PPV derivative are discussed at 532 nm. According to experimental results, the main mechanism of optical limiting can be explained by the effect of diffraction rings caused by thermo-optic action.

**Keywords** (2-methoxy-5-butoxy) Poly-phenylene vinylene derivative; Self-diffraction; Spatial self-phase modulation; Optical limiting property



**Li Xia** was born in 1978. She received the B. S. degree in Physics Department of Henan University, Kaifeng, in 2001. Now she is working the M. S. degree in College of Physics and Information Optoelectronics of Henan University. Her researches are focusing on the theory and the experiment on nonlinear optical properties in  $\pi$ -conjugated conducting polymer.