

可溶性聚噻吩甲烯包覆碳纳米管的三阶非线性光学响应^{*}

易文辉¹⁾ 徐友龙¹⁾ 封伟^{2)†} 吴洪才¹⁾ 高潮¹⁾

1) 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

2) 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

(2005 年 10 月 17 日收到, 2005 年 12 月 12 日收到修改稿)

采用原位聚合的方法合成了聚((3-己基噻吩)-2,5-二(4-羟基-3-甲氧基苯甲烯))包覆的多壁碳纳米管(PHTHMOBQ/MWNTs)。荧光光谱分析表明, PHTHMOBQ/MWNTs 复合体中, 碳纳米管与共轭聚合物 PHTHMOBQ 之间形成光致电子转移体系, 使得 π 电子离域程度增加, 并且导致荧光量子效率降低。根据 E_g 与入射光子能量 $h\nu$ 的关系, 拟合了 PHTHMOBQ/MWNTs 薄膜的光学禁带宽度。发现随着碳纳米管含量的增加, E_g 逐步减小。采用简并四波混频的方法(532nm, 8ns)测量 PHTHMOBQ/MWNTs 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 以及二阶分子超极化率 γ 。为了避免形成热效应光栅, 从而抑制热效应的贡献, 控制两束抽运光为垂直偏振方向而探测光为水平偏振方向。随着碳纳米管含量的增加, PHTHMOBQ/MWNTs 的非线性光学响应逐渐增强。这归功于共轭聚合物 PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间形成了分子间光致电子转移体系。

关键词: 共轭聚合物, 碳纳米管, 光致电子转移, 三阶非线性光学效应

PACC: 7865T, 7865V, 4270J

1. 引言

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 碳纳米管以其独特的一维电子结构以及优异的机械性能、电学性能、光电性能、光学性能, 引起人们广泛的研究兴趣, 成为目前材料科学领域研究的热点。碳纳米管独特的大 π 共轭结构引起人们对其非线性光学性质的研究兴趣。理论^[2-6]与实验^[7,8]研究表明, 单壁碳纳米管(SWNT)的二阶分子超极化率可以达到或超过 10^{-29} esu。由于碳纳米管有着大的非线性光学响应以及超快的时间响应, 所以在光子学领域, 特别是超高速全光开关方面有着潜在的应用前景。超高速的全光开关是未来光通信网络以及光计算机的关键部件。共轭聚合物/碳纳米管复合材料体系被认为是有前途的光通信超高速光开关的材料体系^[9]。一方面, 聚合物/碳纳米管复合体系可以解决碳纳米管的分散性和加工性能的问题。另一方

面, 上世纪 90 年代以来, 人们发现共轭聚合物与富勒烯(包括碳纳米管)之间存在光致电子转移效应^[10,11], 光致电子转移是一个超快过程, 导致材料的非线性光学响应大幅度提高。McBranch 等^[12]发现 MEH-PPV/ C_{60} 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ esu, 比纯 MEH-PPV ($\chi^{(3)} = 10^{-11} \sim 10^{-10}$ esu) 提高 2—3 个数量级。Blau^[13,14]等制备了 PmPV 与 MWNTs 的复合材料(PmPV/MWNTs), 发现其三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = 1.1 \times 10^{-10}$ esu, 较纯 PmPV 聚合物提高 20 倍。实部 $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} \sim 10^{-10}$ esu, 比纯 PmPV 聚合物 ($\text{Re}\{\chi^{(3)}\} \sim 10^{-11}$ esu) 提高一个数量级。Zhang 等^[9]发现聚酰亚胺与碳纳米管的复合材料体系(PI/MWNTs)具有大的非线性光学响应 ($\chi^{(3)} \sim 10^{-10}$ esu), 弛豫时间小于 1ps。

以上研究中, 人们主要采用非线性效应较弱的共轭聚合物作为分散介质, MEH-PPV, PmPV 的三

^{*} 国家自然科学基金(批准号: No. 50473073, 60307001, 60277002)资助的课题。

[†] E-mail: weifeng@tju.edu.cn

阶非线性极化率仅为 10^{-11} — 10^{-10} esu, 虽然可以制备溶解性和成膜性较好的碳纳米管/聚合物复合材料, 但对整个材料体系改善三阶非线性光学效应贡献不大. 理论与实验研究表明, 具有交替芳香结构与醌式结构的聚噻吩甲烯是理想的分散介质材料. 聚噻吩甲烯的能隙仅为 0.7 — 1.10eV ^[15,16], 其三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 达到 10^{-9} — 10^{-7} esu^[17,18], 比聚噻吩 (10^{-12} esu)、聚吡咯 (10^{-12} esu)、聚苯胺 (10^{-10} esu)、聚对苯撑乙炔 (10^{-11} esu) 等共轭聚合物高 2—3 个数量级. 近年来, 本课题组^[19—22]陆续合成了一系列聚噻吩甲烯和聚吡咯甲烯衍生物, E_g 为 1.3 — 1.8eV , $\chi^{(3)}$ 达到为到 10^{-9} — 10^{-8} esu, 同时具有良好的溶解性能和成膜性能. 因此, 我们设想选择一种具有良好溶解性与大非线性光学响应的聚噻吩甲烯衍生物 (PHTHMOBQ) 作为分散介质, 制备其与碳纳米管的复合材料 PHTHMOBQ/MWNTs, 希望得到既具有良好溶解性、成膜性, 又具有大的非线性光学响应的碳纳米管/共轭聚合物复合材料.

本文着重介绍 PHTHMOBQ/MWNTs 光致电子转移与三阶非线性光学性能 (包括非线性极化率、分子超极化率、非线性吸收系数、非线性折射率等).

2. 实验部分

3-己基噻吩 (本实验室合成) 使用前重蒸; 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (北京化学试剂公司) 分析纯; 碳纳米管, 清华大学机械系提供, 使用前在浓硝酸中回流 2h, 其余试剂均为分析纯. PHTHMOBQ/MWNTs 的合成与表征将另文发表^[23].

简并四波混频测试采用标准后向式相位共轭简并四波混频系统, 激光器为美国光谱物理公司生产的 GCR-170 型 Nd:YAG 激光器 (532nm , 8ns). 在纳秒范围内, 热效应对光学非线性响应的贡献十分显著. 我们只关心电子过程产生的非线性响应. 因此, 我们通过控制光束偏振方向的方法来抑制热效应, 即控制两束抽运光为垂直偏振, 而探测光为水平偏振. 因为, 偏振方向相互垂直的光束不会相互干涉, 所以不会形成热效应光栅^[24]. 抽运光和探测光的夹角为 8° , 两束抽运光的能量几乎相等, 抽运光与探测光的能量之比为 $5:1$. 沿探测光反方向射出的信号光用分束镜进行分离, 并用硅探头 (RjP-765a) 探测其能量. 该测试系统用二硫化碳 CS_2 进行标定, 测量得 $\chi^{(3)} = 1.70 \times 10^{-12}$ esu, 与国际公认值 $1.64 \times$

10^{-12} esu 十分接近, 表明系统工作正常.

3. 结果与讨论

3.1. 微观形貌分析

图 1 显示了 PHTHMOBQ/MWNTs 的微观形貌. PHTHMOBQ 将碳纳米管均匀包覆, 形成所谓同轴纳米管的结构. 碳纳米管的直径约为 10nm , 聚合物包覆层的厚度约为 20 — 30nm , 所得 PHTHMOBQ/MWNTs 复合管的直径大约在 60 — 70nm . 由于碳纳米管有着巨大的比表面积, 单体被充分的吸附在碳纳米管表面, 并发生聚合反应, 随着反应程度加深, 聚合物分子链沿着碳纳米管表面生长, 并缠绕在碳纳米管的表面, 最终形成均匀同轴包覆的管状结构. 此前, 我们^[25,26]采用原位聚合的方法合成了聚苯胺均匀包覆的碳纳米管阵列. 由于溶剂分子的作用, 苯胺单体渗透到碳纳米管阵列中, 被吸附在碳纳米管的表面并发生聚合反应, 缠绕在碳纳米管的表面, 聚合反应时间越长, 包覆层越厚.

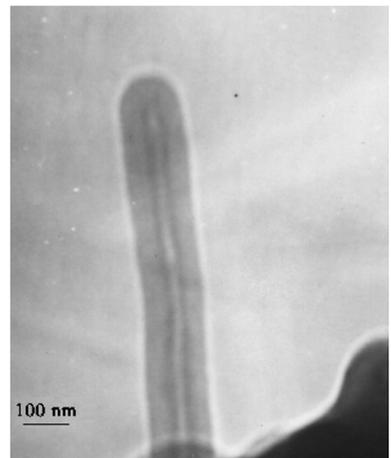


图 1 PHTHMOBQ/MWNTs 的微观形貌

3.2. 紫外-可见光谱分析

具有不同碳纳米管含量的 PHTHMOBQ/MWNTs 的紫外—可见光谱如图 2 所示. 300nm 处的吸收峰归属于苯环以及芳香结构噻吩环上 $\pi-\pi^*$ 跃迁. 400 — 600nm 处的吸收峰归属于醌式结构噻吩环上 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 该吸收峰的出现, 表明分子链上桥碳原子经过醌化脱氢, 形成了甲烯结构, 使主链形成共轭结构. 随着碳纳米管含量增加, PHTHMOBQ/MWNTs 在可见光区的吸收增强. 对于本文采用原位

聚合方制备的 PHTHMOBQ/MWNTs 而言,由于 PHTHMOBQ 分子上存在羟基,而碳纳米管(浓硝酸处理)上存在羧基,所以在聚合过程中,部分 PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间发生酯化反应通过化学键连接,使得共轭聚合物 PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间形成了分子内光致电子转移体系,使得 π 电子离域程度增加,分子共轭程度提高. Tang 等^[27]报道了通过原位聚合方法制备的聚苯乙炔与碳纳米管的复合体系(PPA-MWNTs),PPA 与碳纳米管之间存在化学键连接. PPA-MWNTs 的吸收光谱与 PPA 相比,在可见光区的吸收明显增强. 此前,我们在聚噻吩甲烯键合碳纳米管复合体系中(POTABQ-MWNTs)观察到在长波方向出现宽吸收带,这是由于 POTABQ 与 MWNTs 之间通过共轭键相连,形成分子内电子转移体系,导致 π 电子离域程度增大^[28]. 此外,我们还在增感的 MWNTs 复合体系(PV-MWNTs)观察到类似现象^[29].

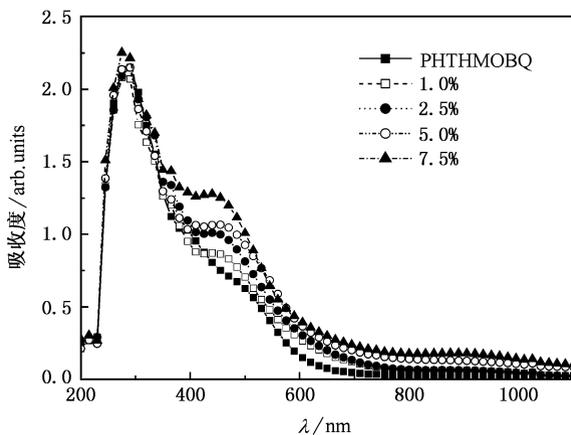


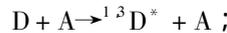
图2 PHTHMOBQ/MWNTs 的 UV-vis 吸收光谱

3.3. 荧光光谱分析

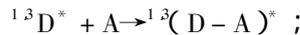
图 3 给出了 PHTHMOBQ 以及 PHTHMOBQ/MWNTs 复合体的荧光光谱,当用 280nm 的紫外光激发时, PHTHMOBQ 发出波长范围为 400—650nm 的荧光,峰值位于 490nm 处. 对 PHTHMOBQ/MWNTs 复合体而言,随着碳纳米管含量的增加,该荧光峰的强度逐渐下降. 当碳纳米管的含量很少(1.0%)时,荧光峰强度和峰型几乎没有变化,随着碳纳米管含量的增加(达到 2.5%—5.0%),荧光强度大幅度下降,随着碳纳米管含量进一步增加(7.5%),荧光已经十分微弱,几乎观察不到. 此前, Curran 等^[30]和 Tang 等^[27]分别在 PmPV/MWNTs 以及 PPA/

MWNTs 复合体中观察到这种荧光量子效率降低的现象,认为由于碳纳米管的存在,导致吸收、淬灭以及散射是导致荧光强度降低的根本原因,并认为光致电子转移可能是导致荧光淬灭的原因之一. Heeger 等^[10]和 Yoshino 等^[11]最早发现共轭聚合物与富勒烯可以形成光致电子转移体系,共轭聚合物由于富含 π 电子是电子给体 D,富勒烯是电子受体 A,通过光激发,共轭聚合物上处于激发态的 π 电子可以在 300fs 内向富勒烯进行初始的电子转移,然后迅速弛豫到亚稳态(电子转移到富勒烯上,共轭聚合物上形成空穴). 光致电子转移机理可以分为以下 5 个步骤:

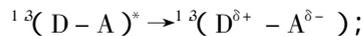
第一步,给体的光激发



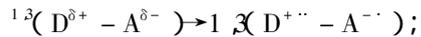
第二步,激发离域形成给体-受体对



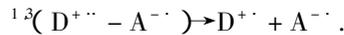
第三步,初始电子转移



第四步,离子自由基对的形成



第五步,电荷分离



在此过程中,给体和受体可以是化学键合的(分子间电子转移),也可以是非键合的(分子间电子转移). 式中,上标 1 和 3 分别代表单重态和三重态.

可以采用四能级模型解释光致电子转移导致共轭聚合物/富勒烯复合体的荧光量子效率降低的现象. 图 4 给出了分子激发态衰减的 Jablonski 图解. 从图 4 可知,当共轭聚合物分子的电子从基态 S_0 被光激发到第一单重激发态 S_1 以后,存在以下 6 种相互竞争的激发态衰减过程: 1) 荧光过程; 2) 非辐射衰减(内转换); 3) 系间窜越; 4) 激发态能量传递; 5) 光致电子转移; 6) 光化学过程.

由于共轭聚合物与富勒烯(包括碳纳米管)之间形成有诱导电子转移体系,所以使得共轭聚合物的 π 被光激发到激发态以后,主要发生光致电子转移的过程,通过荧光过程跃迁回基态的激子比例减小,因而导致荧光量子效率降低甚至发生荧光淬灭.

此前,我们曾在聚苯胺/MWNTs^[31]以及聚噻吩甲烯键合碳纳米管的复合体(POTABQ-MWNTs)^[27]中观察到这种荧光衰减现象. PHTHMOBQ/MWNTs

的荧光量子效率降低的现象表明,共轭聚合物 PHTHMOBQ 与碳纳米管之间形成光致电子转移体系,从而使得 π 电子离域程度提高,整个分子的共轭程度提高.这与紫外—可见吸收光谱分析以及光学禁带宽度的计算结果相一致.

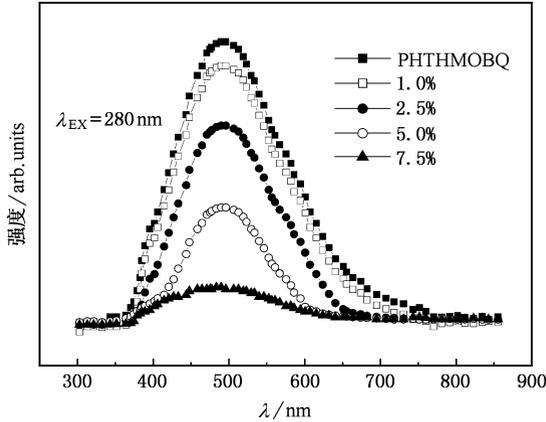


图3 PHTHMOBQ/MWNTs的荧光光谱

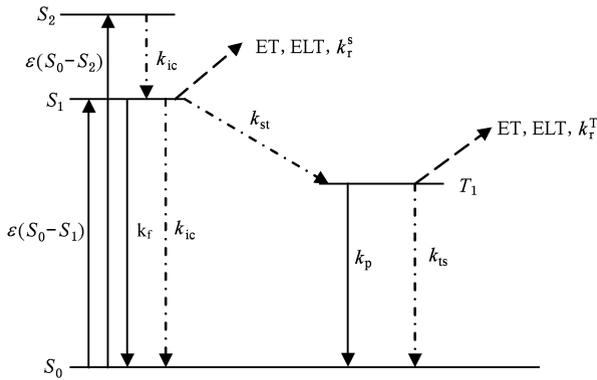


图4 Jablonski 能级模型 $\epsilon(S_0 - S_1)$: $S_0 - S_1$ 的吸收; $\epsilon(S_0 - S_2)$: $S_0 - S_2$ 的吸收; k_f : 荧光; k_p : 磷光; k_{isc} : 非辐射衰减; k_{isc} : 系间窜越; ET: 能量转移; ELT: 电子转移; k_r^S , k_r^T : 光化学过程

3.4. 光学禁带宽度的测量

薄膜的光学禁带宽度 E_g 同入射光子能量 $h\nu$ 存在如下关系:

$$(\alpha h\nu)^r = \alpha(h\nu - E_g), \quad (1)$$

式中 α 为薄膜的线性吸收系数, r 通常取 1/2, 1, 2, 对有机聚合物而言, r 通常取 1 和 2, 本文采用 $r = 1$ 进行计算. 根据上式作出 $(\alpha h\nu)^r - h\nu$ 的曲线, 由曲线的线性部分在 $h\nu$ 轴上的截距, 决定了吸收边(光学带隙) E_g 的大小. 所以通过实验确定薄膜的吸收系数随光子能量的关系, 就可获得材料的禁带

宽度. 本文采用 $r = 1$ 的模型进行拟合, 求得具有不同碳纳米管含量的 PHTHMOBQ/MWNTs 的光学禁带宽度, 结果如图 5 以及表 1 所示.

从图 5 以及表 1 可知, 随着碳纳米管含量的增加, PHTHMOBQ/MWNTs 的光学禁带宽度逐步减小. 当碳纳米管含量很低时(1%), 对 PHTHMOBQ 的禁带宽度影响很小. 但当碳纳米管含量增加(2.5%—5.0%), PHTHMOBQ/MWNTs 复合体的禁带宽度与 PHTHMOBQ 相比明显降低, 当碳纳米管含量达到 7.5% 时, PHTHMOBQ/MWNTs 复合体的禁带宽度大幅度降低. 这是因为 PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间形成所谓光致电子转移体系, 光激发后, PHTHMOBQ 上的 π 电子向碳纳米管传输, 导致 π 电子离域程度提高, 所以禁带宽度降低. 当碳纳米管含量较低时(2.5%—5.0%), 电子转移仅仅限于 PHTHMOBQ 与碳纳米管之间, 碳纳米管之间不存在电子转移. 但是, 当碳纳米管含量达到 7.5% 时, 不仅碳纳米管与 PHTHMOBQ 之间存在电子转移, 而且碳纳米管之间也通过隧道效应发生电子转移, 这极大的提高了 π 电子离域程度, 因此禁带宽度大幅度降低. 此前, Blau 等^[14]在 PmPV/MWNTs 复合材料体系中观察到类似现象.

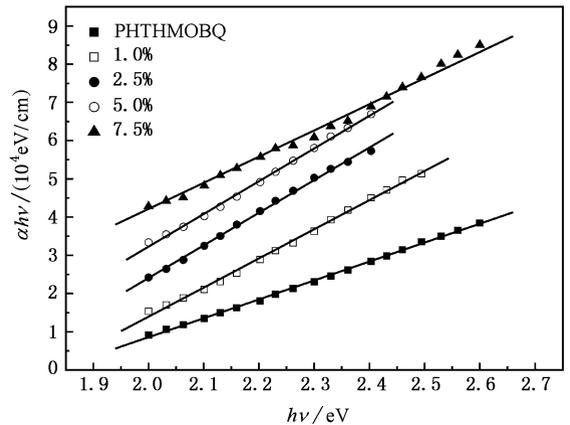


图5 PHTHMOBQ/MWNTs的光能隙

3.5. 三阶非线性光学性质

PHTHMOBQ 以及 PHTHMOBQ/MWNTs 分别溶于氯仿中配成 PHTHMOBQ-MWNTs 10^{-4} — 10^{-5} mol/L 的溶液. 四波混频实验中抽运光的能量为 0.5—3 mJ, 在此强度激光长时间照射以后, 样品的吸收光谱与激光照射前几乎没有变化, 这说明样品在激光照射时保持稳定. 图 6(a) 是相共轭强度与抽运光强度的

对数关系图,呈线性关系,直线斜率接近 3,说明所测的 I_s 的确是由样品的三阶非线性过程产生的共轭信号.图 (a) 是三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 与样品浓度的关系图,从图中可以看出, $\chi^{(3)}$ 与样品浓度呈线性关系.为了提高测量精度,我们在整个利用简并四波混频效应研究 $\chi^{(3)}$ 的过程都采用了相对测量方法.即以 CS_2 作为标准样品,首先用调整好的简并四波混频系统测量标准样品 CS_2 ,然后在相同光路条件下,测量待测样品 PHTHMOBQ/MWNTs,样品的 $\chi^{(3)}$ 可以根据下式得到:

$$\chi^{(3)} = \frac{l_{\text{ref}}}{l} \left(\frac{n}{n_{\text{ref}}} \right) \frac{\alpha l}{(1 - e^{-\alpha l})} e^{-\alpha l/2} \left(\frac{I}{I_{\text{ref}}} \right) \chi_{\text{ref}}^{(3)}, \quad (2)$$

式中 l , n , α 和 I 分别是样品池的厚度,线性折射率,线性吸收系数和四波混频信号光的强度.在本实验中,对 CS_2 而言, $l_{\text{ref}} = 1\text{mm}$, $n_{\text{ref}} = 1.33$, $\chi_{\text{ref}}^{(3)} = 1.7 \times 10^{-12}\text{esu}$.对 PHTHMOBQ/MWNTs 样品而言, $l = 1\text{mm}$, $n = 1.69$.

PHTHMOBQ/MWNTs 的三阶非线性光学性质如表 1 所示.与无机材料相比,具有 π 电子离域体系的有机共轭聚合物非线性光学材料在可见光区和近红外光区具有强烈的吸收,线性吸收系数大,不利于其在光开关和光波导等领域的应用.因此,定义非线性品质因子 $F = \chi^{(3)}/\alpha$,来综合评价共轭聚合物非线性光学材料光学非线性性能.对于 PHTHMOBQ/MWNTs 复合材料而言,三阶非线性光学响应由三部分组成,一是共轭聚合物 PHTHMOBQ 的三阶非线性光学响应,用 $\chi_{\text{P}}^{(3)}$ 表示;二是碳纳米管的三阶非线性光学响应,用 $\chi_{\text{MWNT}}^{(3)}$ 表示;三是光致电子转移的贡献,用 $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 表示.即

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{P}}^{(3)} + \chi_{\text{MWNT}}^{(3)} + \chi_{\text{PET}}^{(3)}, \quad (3)$$

(3) 式中后面两项与碳纳米管有关,为了方便起见,定义

$$\chi_{\text{MWNT-P}}^{(3)} = \chi_{\text{MWNT}}^{(3)} + \chi_{\text{PET}}^{(3)}. \quad (4)$$

采用 $\chi_{\text{MWNT-P}}^{(3)}$ 来表示与碳纳米管有关的光学非线性贡献.对本研究而言,由于 $\chi_{\text{MWNT}}^{(3)} = 0.309 \times 10^{-11}\text{esu}$ 相对于 $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 而言很小,可以忽略不计,所以可以认为

$$\chi_{\text{MWNT-P}}^{(3)} \approx \chi_{\text{PET}}^{(3)}. \quad (5)$$

因为碳纳米管有着不同的长度和直径,因此难以得到单根碳纳米管的二阶分子超极化率 γ_{MWNT} .但是我们可以通过下式计算得到碳纳米管上平均每个碳原子对非线性光学响应的贡献 γ_{C} :

$$\gamma_{\text{C}} = \chi_{\text{MWNT-P}}^{(3)}/N\rho L, \quad (6)$$

式中 N 代表碳原子的数量密度, ρ 代表碳纳米管的纯度, L 代表局场修正系数,由(6)式给出

$$L = [(2 + n^2)3]^4, \quad (7)$$

式中 n 代表线性折射率.

假定碳纳米管的数量密度为 10^{14}cm^{-3} ,则可求得 $N = 8 \pm 4 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ [32].根据(6)式与(7)式即可求得 γ_{C} .

从表 1 可以看出,随着碳纳米管含量增加, $\chi^{(3)}$ 逐渐增大.当碳纳米管含量较低时(1.0%),与纯聚合物 OHTHMOBQ 相比,PHTHMOBQ/MWNTs 的 $\chi^{(3)}$ 几乎没有变化,光致电子转移对非线性光学响应的贡献 $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 仅为 $0.08 \times 10^{-9}\text{esu}$.随着碳纳米管含量的增加(2.5%), $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 逐渐增大,当碳纳米管含量达到 5.0% 时, $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 迅速增大,成为 PHTHMOBQ/MWNTs 复合材料非线性光学响应的主要来源.当碳纳米管含量达到 7.5% 时, $\chi_{\text{PET}}^{(3)}$ 高达 $72.46 \times 10^{-9}\text{esu}$,比碳纳米管含量为 1.0% 时提高将近 1000 倍,而 PHTHMOBQ/MWNTs 的 $\chi^{(3)}$ 比纯聚合物 PHTHMOBQ 提高 10 倍以上.对于碳纳米管上的单个碳原子而言,当碳纳米管含量很低时(1.0%), $\gamma_{\text{C}} = 1.46 \times 10^{-33}\text{esu}$,这与文献的 γ_{C} 值比较接近[10],随着碳纳米管含量增加, γ_{C} 逐渐增大,当碳纳米管含量达到 7.5% 时, γ_{C} 达到 $1.32 \times 10^{-30}\text{esu}$,比文献值高出 3—4 个数量级.这说

表 1 PHTHMOBQ/MWNTs 的禁带宽度与三阶非线性光学性质

纳米管含量/%	$\alpha/10^4\text{cm}^{-1}$	$E_g/\text{eV}(r=1)$	$\chi^{(3)}/10^{-9}\text{esu}$	$(\chi^{(3)}/\alpha)/10^{-13}\text{esu}$	$\chi_{\text{MWNT-P}}^{(3)}/10^{-9}\text{esu}$	$\gamma_{\text{C}}/10^{-31}\text{esu}$
0	1.32	1.83	7.56	5.73	—	—
1	1.48	1.82	7.64	5.16	0.08	0.0146
2.5	1.57	1.72	9.16	5.83	1.60	0.29
5.0	2.07	1.62	21.04	10.16	13.48	2.45
7.5	2.09	1.39	80.02	38.29	72.46	13.18

明,随着碳纳米管含量的增加,共轭聚合物与碳纳米管之间的分子间光致电子转移过程越容易发生,而且光致电子转移对非线性响应的贡献越大,从而使共轭聚合物/碳纳米管复合体系的三阶非线性响应大幅度增强。

这与前面禁带宽度的测量结果相一致。Sauteret 等^[33]利用简单的一维导电模型成功的解释了共轭聚合物大 π 电子对三阶非线性极化率的贡献。模型揭示了共轭聚合物分子沿分子主链方向的二阶分子超极化率 γ 最大,而且有效的 π 电子共轭程度愈大,禁带宽度越小,则 γ 越大,即

$$\gamma_{\text{max}} \propto \left(\frac{e}{\sigma}\right) \left(\frac{a_0}{d}\right)^3 \left(\frac{1}{E_g^6}\right), \quad (8)$$

式中 a_0 为波尔半径, d 为 C—C 键的平均长度, σ 为分子链的截面积, E_g 为禁带宽度。共轭程度越高,禁

带宽度越小,共轭电子在外电磁场作用下越容易发生电子跃迁,电子电荷畸变也越容易发生,激发态也越容易生成。如前所述,由于共轭聚合物与富勒烯之间能够形成光致电子转移体系,导致 π 电子离域程度提高,禁带宽度减小,因而使得三阶非线性光学响应增强。

4. 结 论

采用原位聚合的方法制备了 PHTHMOBQ/MWNTs, 荧光光谱分析表明, PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间形成分子间光致电子转移体系, 导致荧光衰减与淬灭; PHTHMOBQ 与 MWNTs 之间形成分子间光致电子转移体系导致 PHTHMOBQ/MWNTs 的光学禁带宽度大幅度降低, 三阶非线性光学响应显著增强。

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Xie R, Jiang J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3001
- [3] Xie R, Jiang J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1029
- [4] Wan X, Dong J, Xing D 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6756
- [5] Margulis V, Sizikova T 1998 *Phys. B* **245** 173
- [6] Margulis V U, Gaiduk E 2001 *J. Opt. A* **3** 267
- [7] Li X C, Si J H, Chang B H, Xu G, Yang Q G, Ye P X, Fan J H, Wan M X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 164
- [8] Wang S F, Huang W T, Yang H, Gong Q H, Shi Z J, Zhou X H, Qiang D, Gu Z N 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 411
- [9] Chen Y C, Ravivakar N R, Schadler L S, Ajayan P M, Zhao Y P, Lu T M, Zhang X C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 975
- [10] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
- [11] Morita S, Zakhidov A A, Yoshino K 1992 *Solid State Communication* **82** 249
- [12] Maniloff E S, Vacar D, McBranch D, Wang H L, Heeger A J 1997 *Opt. Commun.* **141** 243
- [13] O'Flaherty S M, Hold S V, Brennan M E, Blau W J 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 49
- [14] O'Flaherty S M, Murphy R, Hold S V, Blau W J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 958
- [15] Jenkhe S A 1986 *Nature* **322** 345
- [16] Chen W C, Jenkhe S A 1995 *Macromolecules* **28** 465
- [17] Jenkhe S A, Lo S K 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2524
- [18] Jenkhe S A, Chen W C 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 126
- [19] Gao C, Wu H C, Yi W H 2004 *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* **25** 1747 (in Chinese) [高潮、吴洪才、易文辉 2004 高等学校化学学报 **25** 1747]
- [20] Yi W H, Feng W, Cao M, Wu H C 2004 *Polym. Adv. Techn.* **15** 431
- [21] Zhang Z G, Wu H C, Yi W H 2005 *Chemical Research in Chinese Universities* **21** 220
- [22] Zhang Z G, Wu H C, Yi W H 2005 *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* **25** 2367 (in Chinese) [张志刚、吴洪才、易文辉 2005 高等学校化学学报 **25** 2367]
- [23] Yi W H, Xu Y L, Feng W, Gao C, Wu H C, *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* (in Chinese) (submitted) [易文辉、徐友龙、封伟、吴洪才、高潮 高等学校化学学报, (submitted)]
- [24] McGraw D J, Seigman A E, Wallraff G M, Miller R D 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1713
- [25] Feng W, Zhou F, Wang X G 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 753
- [26] Feng W, Bai X D, Lian Y Q, Jiang J, Wang X G, Yoshino K 2003 *Carbon* **41** 1551
- [27] Tang B Z, Xu H Y 1999 *Macromolecules* **32** 2569
- [28] Yi W H, Feng W, Xu Y L, Wu H C 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 3022
- [29] Feng W, Fujii A, Ozaki M, Yoshino K 2005 *Carbon* **43** 2501
- [30] Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, Carroll D L, Coleman J N, Dalton A B, Davey A P, Drury A 1998 *Adv. Mater.* **10** 1091
- [31] Feng W, Yi W H, Xu Y L, Yoshino K 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1272 (in Chinese) [封伟、易文辉、徐友龙、吉野胜美 2003 物理学报 **52** 1272]
- [32] Botti S, Ciardi R, Dominicus D L, Asilyan L S, Fantoni R, Marolo T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 117
- [33] Sauteret C, Hermann J P, Frey R 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 986

Third-order nonlinear response of conjugated polymer coated carbon nanotubes^{*}

Yi Wen-Hui¹⁾ Xu You-Long¹⁾ Feng Wei^{2)†} Wu Hong-Cai¹⁾ Gao Chao¹⁾

¹⁾ School of Information and Electronics Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

²⁾ School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 17 October 2005 ; revised manuscript received 12 December 2005)

Abstract

Carbon nanotubes coated with an nonlinear optical (NLO) polymer, poly[3-hexylthiophene-2,5-diyl] [3-methoxyl-4-hydroxyl-benzylidenequino-methane] (PHTHMOBQ/MWNTs), were synthesized via in-situ polymerization. The micrograph of PHTHMOBQ/MWNTs has the coaxial tubular structure, which indicated that the polymer was restricted and wrapped on the surface of carbon nanotubes while propagating during polymerization. PHTHMOBQ/MWNTs showed fluorescence quenching, which involved the inter-molecular photo-induced charge transfer process. Third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ and second-order hyperpolarizability γ of PHTHMOBQ/MWNTs were measured using degenerate four wave mixing at 532nm under nanosecond pulse excitation. The two pump beams were vertically polarized and the probe beam was horizontally polarized to avoid thermal effect. The third-order NLO responses were enhanced gradually when nanotube content increased, which was attributed to inter-molecular photo-induced electron transfer between PHTHMOBQ and MWNTs.

Keywords : conjugated polymer, carbon nanotubes, photo-induced electron transfer, third-order nonlinear optical responses

PACC : 7865T, 7865V, 4270J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50473033, 60307001 and 60277002).

[†] E-mail :weifeng@tju.edu.cn