

# 一种侧链共轭噻吩共聚物增强的 三阶非线性光学特性\*

高 潮<sup>1)2)†</sup> 邱少君<sup>1)</sup> 杜渭松<sup>1)</sup> 侯超奇<sup>2)</sup> 郭红艳<sup>1)</sup> 杨钊飞<sup>1)</sup>

1) (西安近代化学研究所, 西安 710065)

2) (中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2010年6月20日收到; 2010年8月10日收到修改稿)

侧链共轭的聚噻吩衍生物具有拓宽的共轭程度, 有望成为一类性能优良的三阶非线性光学材料. 合成了一种侧链共轭的噻吩共聚物: 聚[3-(5'-辛基噻吩乙炔基)噻吩]-噻吩(POTVTh-Th), 该聚合物与其均聚物相比, 吸收光谱发生了明显的红移, 禁带宽度为 1.72 eV. 采用 Z 扫描技术在 800 nm 下用飞秒激光器研究了该聚合物溶液和薄膜的三阶非线性光学特性, 结果表明该共聚物四氢呋喃溶液中的三阶非线性极化率为  $8.84 \times 10^{-10}$  esu, 聚合物薄膜的三阶非线性极化率为  $7.25 \times 10^{-9}$  esu, 分别是其均聚物的 2.17 倍和 1.68 倍, 表明该侧链共轭噻吩共聚物具有非常良好的三阶非线性光学特性.

**关键词:** 侧链共轭, 噻吩共聚物, 三阶非线性极化率, 非线性吸收

**PACS:** 42.70.Nq, 78.66.Qn, 78.40.Me

## 1. 引言

大  $\pi$  共轭的共轭聚合物具有良好的光电特性, 如电致发光<sup>[1,2]</sup>、光电转换<sup>[3]</sup>、电荷传输以及非线性光学性能<sup>[4]</sup>等. 其中聚噻吩衍生物由于高电荷迁移率、高掺杂稳定性和高热稳定性等优点<sup>[5]</sup>而受到了广泛研究. 特别是在光伏电池领域, 通过设计叠层器件结构聚噻吩衍生物 P3HT 与 PCBM 的本体异质结光伏电池已经获得了高达 6.5% 的转换效率<sup>[6]</sup>.

研究表明, 侧链共轭的聚噻吩衍生物具有扩展的吸收光谱以及小的禁带宽度, 并且在本体异质结光伏电池中已经获得了 3.18% 的转换效率<sup>[7,8]</sup>. 但是迄今为止, 针对这类侧链共轭聚噻吩材料的研究集中于光伏特性、发光特性以及载流子传输特性等, 对其三阶非线性光学性能的研究则较少<sup>[9]</sup>. 该类侧链共轭的聚合物材料拥有扩展的  $\pi$  共轭体系和宽广的吸收光谱, 因此具有小的禁带宽度, 理论上应该具有较大的三阶非线性响应. 作者在前期的

研究中报道了一种侧链共轭聚噻吩均聚物的三阶非线性光学特性, 与侧链未共轭的聚噻吩衍生物相比, 三阶非线性极化率大一到两个数量级<sup>[9]</sup>, 显示出了良好的非线性光学特性. 本文合成了一种侧链共轭的噻吩共聚物: 聚[3-(5'-辛基噻吩乙炔基)噻吩]-噻吩(POTVTh-Th), 采用 Z 扫描装置, 利用飞秒激光器在 800 nm 处, 对其薄膜的三阶非线性光学性能进行了研究. 与其均聚物相比, 该共聚物显示出了增强的三阶非线性光学特性.

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验仪器与设备

紫外可见吸收光谱在 Unico 的 UV-2000 型紫外可见分光光度计上进行; 核磁共振氢谱在 Bruker Advance 500 MHz 上进行, 氘代氯仿为溶剂, TMS 内标; 红外光谱在 Nicolet 170SX 傅里叶变换红外光谱仪上进行, KBr 压片; 薄膜制备采用中国科学院微电

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60907012), 发光与光信息教育部重点实验室基金 (批准号: 2010L0107), 西安近代化学研究所开发基金资助的课题.

† E-mail: chaogao74@gmail.com

子研究所的 KW-4A 型台式匀胶机进行;分子量通过 PL-GPS 50 凝胶色谱仪进行测试,聚苯乙烯为标准,四氢呋喃为溶剂.

## 2.2. 聚合物合成

聚合单体 2,5-二溴-3-(5-辛基噻吩乙烯基)噻吩 (M1) 根据文献[10]报道的方法合成,2,5-二(三丁基锡基)噻吩 (M2) 按照文献[11]报道的方法合成.

聚合反应采用如图 1 所示的 Stille 偶联反应进行,具体操作如下:0.46 g (1 mmol) M1 和 0.66 g (1 mmol) M2 分别投入 50 mL 的三口瓶中,在氩气保护

下加入 20 mL 脱氧处理后的甲苯,30 min 后加入 11 mg 的催化剂  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,室温氩气保护下搅拌 30 min 后加热至回流,保持回流温度反应 12 h 后冷却到室温,倒入甲醇中,过滤.得到的粗品分别用甲醇、正己烷提取后,将产物用氯仿提取,浓缩后再用甲醇沉降,得到深褐色粉末状共聚物 POTVTh-Th 0.33 g, 收率 85%.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.61—7.16 (m, 7H), 2.73 (d, 2H), 1.69 (t, 2H), 1.23 (m, 10H), 0.54 (t, 3H). FTIR: 2925, 2853, 1619, 1468, 1358, 1200, 1005, 942, 816, 792, 468  $\text{cm}^{-1}$ . 凝胶色谱测得的分子量  $M_n = 7290$ ,  $M_w = 21553$ ,  $\text{PDI} = 2.96$ .

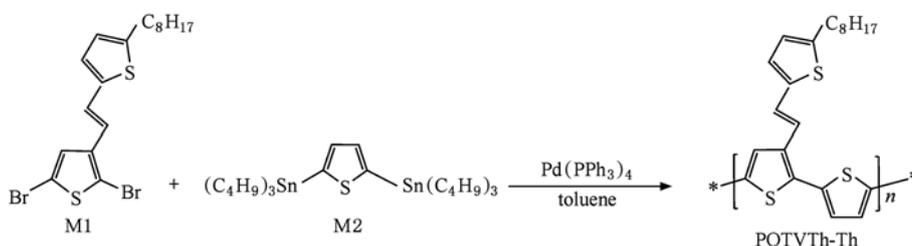


图 1 POTVTh-Th 的合成路径

## 2.3. 薄膜制备

将 POTVTh-Th 溶解在氯仿中配置成浓度为 12 mg/mL 的溶液,以石英玻璃为基质,在匀胶机上旋转成膜,然后在 80 °C 真空烘箱干燥,薄膜的厚度经台阶仪测试约为 200 nm. 退火在真空烘箱中进行,氮气氛围下 120 °C 进行 30 min.

## 2.4 Z-扫描装置

三阶非线性光学性能测试通过标准的 Z 扫描装置来进行 (见图 2). 激光输出采用 Spectra-Physics 的钛宝石激光器,脉冲宽度 120 fs,工作频率 10 Hz,中心波长 800 nm,实验中对薄膜测试选用 75  $\mu\text{J}$  能量,对溶液测试选用 65  $\mu\text{J}$  能量;能量输出采用带有两个 RJP-735 40Hz 腔体热电探头的 RJ-7620 采集;电位移台采用北京卓立汉光的 SC300 进行.

当激光束与介质发生非线性相互作用时,介质的非线性作用会引起光束附加的自聚焦或自散焦,从而使得高斯光束的远场光斑大小变化.图 2 中高斯光束经分束镜分成两束,分别为反射光 (参考光) 和透射光 (作用光). 参考光直接进入探测器 D1,作用光经短焦透镜聚焦,通过远场光阑 A,进入探测器

D2. 保持输入光强不变,介质放在透镜焦点附近,并可沿着 Z 轴 (光束传播方向) 前后移动. 实验中通过测量透过率 ( $D2/D1$ ) 随着介质相对于透镜焦点前后不同位置 Z 的变化便可得归一化透过率曲线.

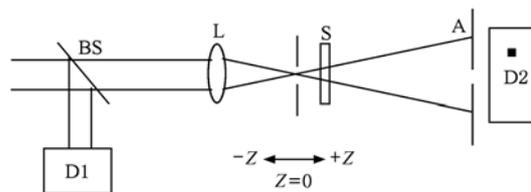


图 2 实验中所采用的 Z 扫描装置图

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 紫外—可见吸收光谱

图 3 给出了均聚物 POTVTh 以及共聚物 POTVTh-Th 溶液以及薄膜的吸收光谱,数据经归一化处理. 由图 3 可见,与 POTVTh 相比, POTVTh-Th 的吸收光谱发生了明显的红移,溶液中聚合物的吸收边从 599 nm 红移至 669 nm,薄膜的吸收边也从 POTVTh 薄膜的 641 nm 红移至 POTVTh-Th 的 682

nm,这些都表明与均聚物 POTVTh 相比,共聚物 POTVTh-Th 的共轭程度得到了提高,这可能是由于共聚物中噻吩环将侧链共轭噻吩单元间隔,而导致的空间位阻降低所致.与溶液相比,薄膜的最大吸收峰和吸光度都得到了明显的增强,POTVTh-Th 溶液的  $\lambda_{\max}$  也从 507 nm 红移至薄膜的 551 nm;此外,POTVTh-Th 薄膜中归属于聚合物主链  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的 551 nm 左右的吸收峰强度相比溶液有了明显的增加,这说明固态的聚合物具有比溶液态更高的规整度和共轭程度,这由于固态和液态时聚合物所采取的聚集态形式差异所致<sup>[12]</sup>.特别是经过退火处理后,POTVTh-Th 薄膜的吸收面积最大,两个主要吸收峰吸收强度相当,分别位于 335 和 551 nm,这说明退火处理对 POTVTh-Th 薄膜的主链共轭程度提高有益.

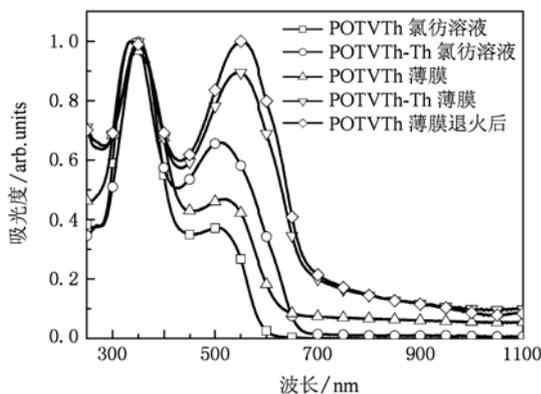


图3 聚合物溶液和薄膜的紫外—可见吸收光谱

### 3.2. 聚合物 POTVTh-Th 薄膜的禁带宽度

共轭聚合物的禁带宽度可以通过多种方法来确定,如吸收边法、算法以及循环伏安法.通过图 3 获得的 POTVTh-Th 薄膜吸收边为 682 nm,计算得到的禁带宽度为 1.82 eV,但是由于薄膜状态下聚合物的吸收光谱的基线得到了抬高,且呈现缓慢下降的趋势,因此可能会对吸收边计算带来影响.理论表明,对于共轭聚合物这种直接带隙材料,薄膜的光学禁带宽度  $E_g$  同入射光子能量存在下式所示的 Tauc 关系<sup>[13,14]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中,  $\alpha$  为薄膜材料的线性吸收系数,由 Bouguer-Lamber 公式按照下式得到:

$$\alpha = -\ln T/d, \quad (2)$$

式中  $d$  为薄膜厚度,  $T$  为透射率.以  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系

作图,通过线性拟合,直线在横轴上的截距就是材料的光学禁带宽度 ( $E_g$ ).根据图 4 计算,聚合物 POTVTh-Th 薄膜的禁带宽度  $E_g = 1.72\text{eV}$ ,比 POTVTh 的  $E_g$  值小 0.1 eV<sup>[9]</sup>,也比采用吸收边法计算得到的禁带宽度小 0.1 eV.

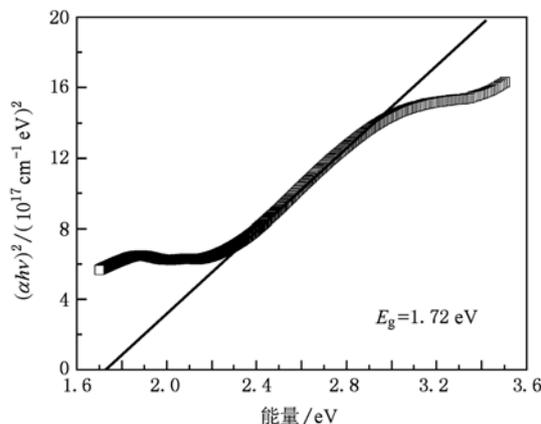


图4 POTVTh-Th 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系

### 3.3. 三阶非线性光学效应

材料的三阶非线性光学特性一般用三阶非线性极化率 ( $\chi^{(3)}$ ) 来表示,在激光的作用下,非线性光学介质中不仅产生线性吸收和折射现象,同时还产生非线性折射和非线性吸收,因此衡量非线性光学材料非线性性能很重要的两个参数就是非线性折射率 ( $n_2$ ) 和非线性吸收系数 ( $\beta$ ).

对于 Z 扫描技术,非线性吸收系数  $\beta$  通过对归一化的开孔透过率曲线按照下式进行拟合:

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (3)$$

式中  $q_0(z) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ ,  $I_0(t)$  为焦点处的能流密度,  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha d})/\alpha$  为样品的有效厚度,  $d$  为样品厚度,  $z_0 = k\omega_0^2/2$  为高斯光束的衍射常数,其中  $\omega_0$  为束腰半径,  $z$  为样品的位置.

同样根据归一化闭孔透过率曲线形状和波峰波谷透过率差,便可确定非线性折射率的符号和大小.在存在非线性吸收时,将归一化闭孔透过率曲线除以归一化开孔透过率曲线可得到纯的非线性折射率.

非线性折射率由下式计算:

$$n_2 (m^2/W) = \frac{\lambda \Delta T_{p-v}}{0.812\pi(1-S)^{0.25} I_0 L_{\text{eff}}}. \quad (4)$$

$\Delta T_{p-v}$  为拟合曲线峰谷差值,由测量数据提供;  $\lambda$  为抽

运波长 800 nm;  $n_0$  为样品的线性折射率;  $S$  为小孔光阑线性透射率,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$  ( $r_a$  为小孔光阑半径;  $\omega_a$  为光阑处激光光斑半径);  $C$  为光速,  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数,  $I_0$  为焦点处光强,  $I_0 = E/\pi\omega_0^2\Delta t$ .

非线性光学材料的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}$ , 其中  $\text{Re}\chi^{(3)}$  和  $\text{Im}\chi^{(3)}$  分别为三阶非线性极化率的实部和虚部, 由下式计算<sup>[15]</sup>:

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = 10^{-4} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} n_2 \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right),$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = 10^{-2} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \beta \left( \frac{\text{cm}}{\text{W}} \right). \quad (5)$$

对于四氢呋喃溶液而言, 聚合物的非线性极化率由下式计算<sup>[16]</sup>:

$$\chi^{(3)} = N\chi_{\text{poly}}^{(3)} + (1 - N)\chi_{\text{THF}}^{(3)}$$

$$= N(\chi_{\text{poly}}^{(3)} - \chi_{\text{THF}}^{(3)}) + \chi_{\text{THF}}^{(3)}. \quad (6)$$

图 5(a) 和 (b) 给出了 POTVTh-Th 在四氢呋喃溶液中的开孔、闭孔除开孔的归一化透过率曲线. 溶液的开孔透过率曲线开口向上, 说明具有正的非线性吸收系数, 闭孔归一化透过率曲线前峰后谷, 说明具有为负的非线性折射率. 非线性吸收系数由 (3) 式对开孔曲线进行拟合可得为  $\beta_{\text{solution}} = 7.64 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ , 根据式 (4) 式结合 (6) 式溶液中聚合物非线性效应的计算公式, 可以计算出 POTVTh-Th 的非线性折射率  $n_2 = -1.64 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ , 根据 (5) 式计算得到三阶非线性极化率的实部和虚部, 再结合 (6) 式可以得到总的三阶非线性极化率为  $8.84 \times 10^{-10} \text{ esu}$ .

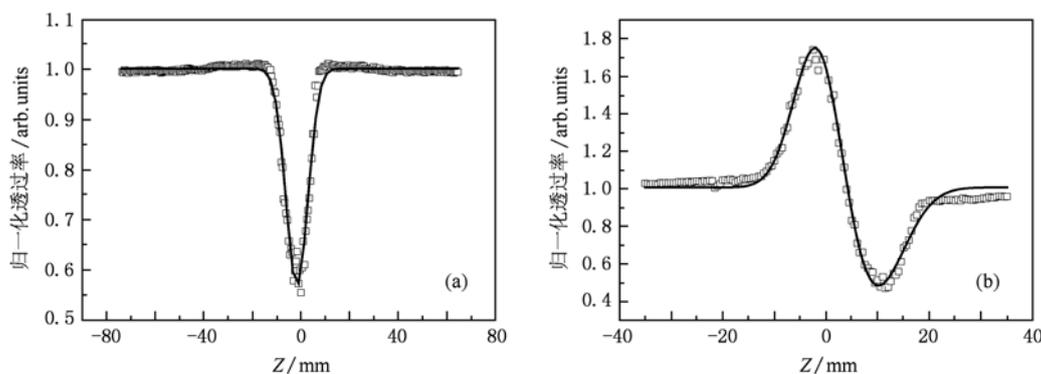


图 5 POTVTh-Th 溶液的归一化透过率曲线 (a) 开孔; (b) 闭孔/开孔

薄膜的归一化透过率曲线见图 6, 可见开孔透过率开口向下, 说明薄膜存在为负的非线性吸收系数, 说明薄膜存在饱和吸收. 根据与溶液相同的计算过程, 可得  $\beta_{\text{film}} = -7.51 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ , 同样可得  $n_2 = -1.08 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ , 进而根据 (5) 和 (6) 式计算得到总的三阶非线性极化率为  $7.25 \times 10^{-9} \text{ esu}$ .

值得注意的是, 溶液的开孔归一化透过率开口向上, 薄膜的开孔归一化透过率开口向下, 这说明溶液中 POTVTh-Th 是反饱和吸收 (非线性吸收系数为正), 而薄膜状态的 POTVTh-Th 则是饱和吸收 (非线性吸收系数为负). 根据五能级模型<sup>[17]</sup> (包含基态  $S_0$ , 第一单重激发态  $S_1$ , 第二单重激发态  $S_2$ , 第一三重激发态  $T_1$ , 第二三重激发态  $T_2$ ), 在脉冲激光作用下, 分子从基态激发到第一单重激发态的振动能级  $S_1$ , 激发分子快速在皮秒量级通过无辐射衰减回到  $S_1$  态, 从  $S_1$  态又可通过系间窜跃到  $T_1$ ,  $S_1$  和  $T_1$

态还可以再被激发到更高能级  $S_2$  和  $T_2$ .

以上结果表明, 对于 POTVTh-Th 而言, 溶液中三重态  $T_1-T_2$  跃迁可能在非线性光学机理中起到决定作用, 因此表现为反饱和吸收, 而对于薄膜来说, 单重-单重  $S_1-S_2$  跃迁可能在非线性光学机理中起到决定性作用, 因而出现了饱和吸收, 这与脉冲激光的脉宽对开孔透过率的影响类似<sup>[17]</sup>.

POTVTh-Th 薄膜的三阶非线性极化率在  $10^{-9} \text{ esu}$  数量级, 比常见的聚噻吩衍生物 P3HT 薄膜<sup>[18]</sup> 以及聚(3-癸基)噻吩薄膜 (P3DT)<sup>[19]</sup> 大 2—3 个数量级, 也比其他类型的共轭聚合物如烷氧基取代的聚对苯乙炔<sup>[20,21]</sup> ( $10^{-10} \text{ esu}$  量级) 等的三阶非线性极化率高一个数量级 (见表 1), 可见侧链共轭聚合物 POTVTh-Th 具有很强的三阶非线性光学响应. 与其均聚物 POTVTh 相比, POTVTh-Th 溶液和薄膜的三阶非线性极化率分别是均聚物的 2.17 倍和 1.68 倍. 根据 Sauteret 关于共轭聚合物体系

的一维导电模型<sup>[22]</sup> (7)式,式中  $\alpha_0$  代表波尔半径; $d$ ,平均的 C—C 键间距离; $\sigma$ ,分子链的横截面积; $E_g$ ,禁带宽度),分子的二阶超分子极化率与禁带宽度六次方的倒数成正比,由于 POTVTh-Th 的吸收光谱相比 POTVTh 发生了明显的红移,禁带宽

度也有了明显的降低, $\pi$  电子在外电磁场作用下容易发生电子跃迁,电子电荷畸变容易发生,激发态也越容易生成,因此具有增强的三阶非线性光学特性.

$$\gamma_{zzzz} \propto (e^{10}/\sigma)(a_0/d)^3(1/E_g^6). \quad (7)$$

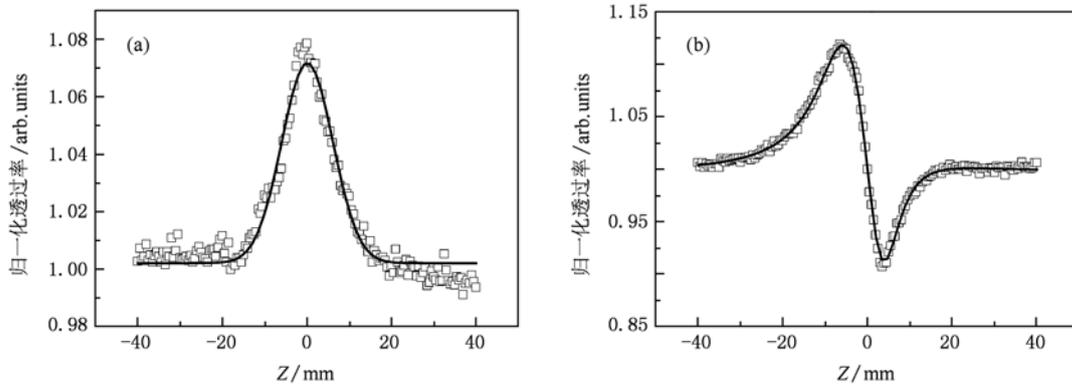


图6 POTVTh-Th 薄膜的归一化透射率曲线 a) 开孔;(b) 闭孔/开孔

表1 共轭聚合物的三阶非线性光学特性

聚合物	$n_2/(cm^2/W)$	$\beta/(cm/W)$	$ \chi^{(3)} /esu$	参考文献
聚(3-己基)噻吩薄膜	—	—	$2.72 \times 10^{-11}$	[18]
聚(3-癸基)噻吩薄膜	—	—	$4.83 \times 10^{-12}$	[19]
聚(2',5"-二辛氧基-4,4',4"三苯乙炔)三氯甲烷溶液	$-5 \times 10^{-12}$	$14 \times 10^{-12}$	$3.2 \times 10^{-10}$	[20]
聚(2,5-二(2-甲基丁氧基)-1,4-苯乙炔)三氯甲烷溶液	$-4 \times 10^{-12}$	$3.55 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-10}$	[20]
聚(2,5-二(2-辛氧基)-1,4-苯乙炔)三氯甲烷溶液	$-0.8 \times 10^{-12}$	$14 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-11}$	[21]
POTVTh THF 溶液	$-7.04 \times 10^{-12}$	$4.13 \times 10^{-7}$	$4.07 \times 10^{-10}$	[9]
POTVTh 薄膜	$-6.38 \times 10^{-11}$	$-5.63 \times 10^{-7}$	$4.32 \times 10^{-9}$	[9]
POTVTh-Th THF 溶液	$-1.64 \times 10^{-11}$	$7.64 \times 10^{-7}$	$8.84 \times 10^{-10}$	本工作
POTVTh-Th 薄膜	$-1.08 \times 10^{-10}$	$-7.51 \times 10^{-7}$	$7.25 \times 10^{-9}$	本工作

## 4. 结 论

利用 Stille 偶联方法合成了一种具有良好溶解性和成膜性能的侧链共轭噻吩共聚物 POTVTh-Th, 并对其结构进行了表征. 紫外可见吸收光谱表明该聚合物具有较宽的吸收范围, 根据薄膜 Tauc 模型计算得到的禁带宽度为 1.72 eV, 比其均聚物 POTVTh

小了 0.1 eV. 利用 Z 扫描技术, 在 800 nm 飞秒激光作用下对 POTVTh-Th 溶液和薄膜的非线性光学特性进行了研究, 溶液中的三阶非线性极化率为  $8.84 \times 10^{-10}$  esu, 薄膜的三阶非线性极化率为  $7.25 \times 10^{-9}$  esu, 分别是均聚物 POTVTh 的 2.17 倍和 1.68 倍, 说明通过引入共聚, 改善侧链共轭聚噻吩衍生物主链的空间位阻, 降低聚合物的禁带宽度, 会获得增强的三阶非线性光学特性.

[1] Yoon C B, Shim H K 2000 *Synthetic Metals* **111** 469  
 [2] Fan S, Sun M, Chen Z, Luo J, Hou Q, Peng J, Yang H, Zhang D, Li F, Cao Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 6113

[3] Kohshin T, Takayoshi I, Takahiro Y, Teruhisa K, Kazuhiko M 2001 *Synthetic Metals* **123** 91  
 [4] Yi W H, Xu Y L, Feng W, Wu H C, Gao C 2006 *Acta Phys.*

- Sin.* **55** 3736 (in Chinese) [易文辉、徐友龙、封伟、吴洪才、高潮 2006 物理学报 **55** 3736]
- [5] Tan Z, Hou J, He Y, Zhou E, Yang C, Li Y F 2007 *Macromolecules* **40** 1868
- [6] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A 2007 *Science* **317** 222
- [7] Hou J H, Tan Z, Li Y F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4911
- [8] Zhou E, Tan Z, Yang Y, Huo L J, Zou Y P, Yang C H, Li Y F 2007 *Macromolecules* **40** 1831
- [9] Gao C, Xiao Q, Qiu S J, Hou C Q, Xu P P, Liu J Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3578 (in Chinese) [高潮、肖奇、邱少君、侯超奇、许培培、刘建群 2009 物理学报 **58** 3578]
- [10] Hou J H, Yang C H, Chang H, Li Y F 2006 *Chem. Commun.* **8** 871
- [11] Hou J H, Huo L J, He C, Yang C H, Li Y F 2006 *Macromolecules* **39** 594
- [12] Yoshino K, Nakajima S, Sugimoto R 1987 *Japanese Journal of Applied Physics* **26** L1038
- [13] Das A, Dhara S, Patnaik A 1999 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **149** 53
- [14] Callaway J 1976 *Quantum Theory of Solid State* **25** 236
- [15] Vinitha G, Ramalingam A, Palanisamy P K 2007 *Spectrochimica Acta Part A* **68** 1
- [16] Ma G, Guo L, Mi J, Liu Y, Qiang S, Liu J, He G, Li Y, Wang R 2001 *Physica B* **305** 147
- [17] Guo W F, Sun X B, Sun J, Wang X Q, Zhang G H, Ren Q, Xu D 2007 *Chemical Physics Letters* **435** 65
- [18] Kishida H, Hirota K, Wakabayashi T, Okamoto H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 121902
- [19] Dong Y, Lu J, Yan F, Xu Q 2009 *Polymer Composites* **30** 723
- [20] Cassano T, Tommasi R, Ferrara M, Babudri F, Farinola G M, Naso F 2001 *Chemical Physics* **272** 111
- [21] Ronchi A, Cassano T, Tommasi R, Babudri F, Cardone A, Farinola G M, Naso F 2003 *Synthetic Metals* **139** 831
- [22] Sauteret C, Hermann J P, Frey R 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 956

## Enhanced third order nonlinear optical property of a side-chain conjugated thiophene copolymer\*

Gao Chao<sup>1)2)†</sup> Qiu Shao-Jun<sup>1)</sup> Du Wei-Song<sup>1)</sup> Hou Chao-Qi<sup>2)</sup> Guo Hong-Yan<sup>1)</sup> Yang Zhao-Fei<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

<sup>2)</sup>(State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Xi'an 710119, China)

(Received 20 June 2010; revised manuscript received 10 August 2010)

### Abstract

A novel side-chain conjugated polythiophene copolymer with a narrow band gap of 1.72 eV, poly [3-(5'-octylthiénylenevinyl)thiophene]-thiophene (POTVTh-Th), is synthesized by the Stille coupling reaction. The third order nonlinear optical properties of the copolymer are measured by femtosecond Z-scan technique at 800 nm. The results indicate that the third order nonlinear susceptibilities of the polymer solution and the film are  $8.84 \times 10^{-10}$  esu and  $7.25 \times 10^{-9}$  esu, respectively, which are 2.17 and 1.68 times bigger than those of its homopolymer, showing enhanced third order nonlinear optical properties and the good nonlinear optical properties of this side-chain conjugated copolymers.

**Keywords:** side-chain conjugated polymers, thiophene copolymer, third order nonlinear optical susceptibility, nonlinear absorption coefficient

**PACS:** 42.70.Nq, 78.66.Qn, 78.40.Me

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60907012), the Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, China (Grant No. 2010LOI07) and the Innovation Program of Xi'an Modern Chemistry Research Institute.

† E-mail: chaogao74@gmail.com