

激发态质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑 溶液的全光开关效应*

郑加金[†] 陆云清 李培丽 陈 陶

(南京邮电大学光电工程学院, 光通信研究所, 南京 210003)

(2009 年 9 月 4 日收到; 2009 年 12 月 31 日收到修改稿)

研究了激发态质子转移 (ESPT) 分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑 (HBT) 在不同极性溶剂中的光开关行为, 探讨了溶剂极性对 HBT 分子光开关效应的影响. 揭示了光开关脉冲信号的形成原因, 建立了基于光诱导 HBT 分子激发态非线性折射效应的皮秒全光开关的理论模型. 根据对时间响应函数的理论计算和实验结果分析, 确定了光开关脉冲信号下降前沿和上升后沿的形成机理以及影响因素, 并提出了增强光开关信号下降前沿的关断深度, 提升上升后沿的恢复速度的有效途径和方法. 本文工作为制成皮秒量级关断, 微秒甚至纳秒量级重新打开的快速全光开关器件提供了理论和实验依据, 表明 ESPT 分子 HBT 有望成为超快全光开关器件的优选介质.

关键词: 全光开关, 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑 (HBT), 激发态质子转移, 非线性光学特性

PACC: 7820, 4260, 4265

1. 引 言

光开关是一种可对光传输线路或集成光路中的光信号进行相互转换或逻辑操作的关键器件, 其在波长的选择、网络的自愈保护中都是必不可少的^[1-3]. 近年来, 由于光网络和光通信技术的迅猛发展, 促使人们不断地去寻求新的具有大的非线性响应的光电信息功能材料以用于光开关器件, 如半导体材料、多量子阱材料、光子晶体等^[4-6], 利用这些材料可实现光控光开关效应, 即可制作全光开关器件. 可以说全光开关的性能在很大程度上取决于其工作介质的性能.

我们曾报道了一类性能优良的非线性光学材料——激发态质子转移 (ESPT) 有机材料可用于全光光开关等光子学器件^[7-9]. 所谓 ESPT 是指某些有机分子在光、热或电等条件的作用下, 烯醇式构型分子被激励到激发态, 这时分子中某一基团上的氢核 (即质子) 通过分子内氢键或分子间的氢键桥, 转移到分子内邻近的 N, O, S 等杂原子上, 形成酮式互变异构体的过程. 这类有机分子在 ESPT 过程中

具有光学双稳态 (烯醇式和酮式)、光致变色和大的非线性光学效应等诸多特性, 并且反应速度快 (可达皮秒量级), 而且是可逆的. 因此 ESPT 有机分子在光开关, 光学限幅和光信息存储等光子学器件方面具有应用前景和实用价值.

此前, 国内外众多研究者对 ESPT 类有机分子的实验观测和理论研究主要集中在其理化特性, 酮式互变异构体的形成动力学, ESPT 的发生机理等方面^[10-13]. 后来人们逐渐意识到 ESPT 类有机材料的非线性光学特性及其潜在应用的重要性^[8, 9, 14], 如 Costela 等人^[14] 利用简并四波混频技术研究了 2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑 (HBI) 衍生物 ESPT 过程中的非线性光学特性, 文中注意到了这种特性潜在应用的重要性, 但未涉及全光开关效应的应用. 实际上, 迄今为止我们未见关于 ESPT 类分子非线性光学特性应用于光开关效应的报道. 鉴于此, 本文研究了不同极性溶剂中的 ESPT 分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑 (HBT) 在 355 nm 脉冲光作用下对连续信号光的光开关行为, 揭示了光开关脉冲信号的成因, 探讨了介质环境对 HBT 光开关效应的影响, 进而确立了光开关的运转机理及其工作的最佳条

* 南京邮电大学引进人才科研启动基金 (批准号: NY207144), 江苏省高校自然科学基金 (批准号: 09KJB140006, KJD140145), 国家自然科学基金 (批准号: 60707006) 资助的课题.

[†] E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn

件,并建立了基于光诱导激发态非线性折射效应的皮秒全光开关的理论模型. 本文工作为进一步研究和开发此类材料的应用提供了一定的理论与实验依据.

2. 实验与结果

分别配制浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 HBT 环己烷、乙醇以及环己烷和乙醇混合比例依次为 7:3, 1:1, 3:7 (体积比) 的溶液待用. 实验中所用样品 HBT 为美国 Acros 公司产品, 对应分子结构如图 1 所示, 使用前经甲醇重结晶, 溶剂环己烷、乙醇等均为市售分析纯.

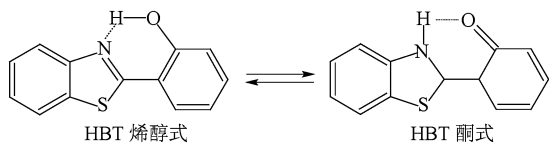


图 1 激发态质子转移有机分子 HBT 两种构型

全光开关实验装置如图 2 所示, 其中 Nd:YAG 激光器 (YG901C, Quantel) 三倍频输出 355 nm 皮秒脉冲为抽运光, 脉宽为 35 ps, 重复频率为 10 Hz. 实验中用计算机控制快门, 以精确定时控制单个脉冲入射到样品池. 当快门打开时, 抽运光束经透镜 ($f = 18$ mm) 聚焦到 1 mm 厚度的样品池上. 连续 He-Ne 激光器发出的 632.8 nm 波长的光作为信号探测光, 利用小孔光阑 1 使 He-Ne 信号光光束半径 $\omega_0 = 1$ mm, 调节信号光束与抽运光束在样品池内重合, 并使抽运光束直径略大于信号光束的光斑直径. He-Ne 信号光通过样品池后经小孔光阑 2 至光电倍增管 (PMT) 并由示波器 (TSD3052B, Tektronix) 记录其信号.

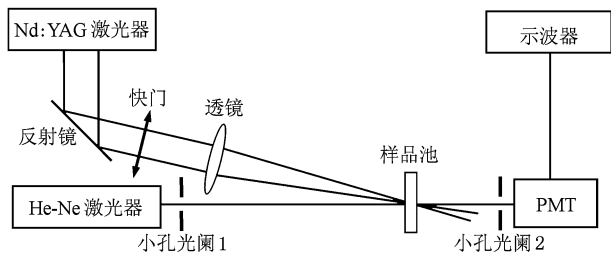


图 2 HBT 溶液全光开关实验装置

当快门关闭时, YAG 皮秒抽运光暂时被阻断, HBT 溶液未受激发, He-Ne 信号光直接通过样品池

和小孔光阑 2 到达 PMT, 示波器显示屏上为一条高位水平直线, 此时样品与小孔光阑组合系统对信号光呈开通状态. 当快门开启时, 抽运光入射到样品池, 由于某种原因使得信号光束在通过样品池时偏离原路径而不能通过小孔光阑 2, 示波器显示屏上水平线突然下降到一低电平位, 此时组合系统对信号光呈关闭状态. 当抽运光脉冲终止后, 溶液经过较缓慢的恢复过程, 系统又重新回到开通状态, 完成对信号光的开关过程. 在示波器上我们观察到的整个过程为: 先前稳定的直流高电平信号突然下降, 然后经过一个相对缓慢的上升过程后恢复至原

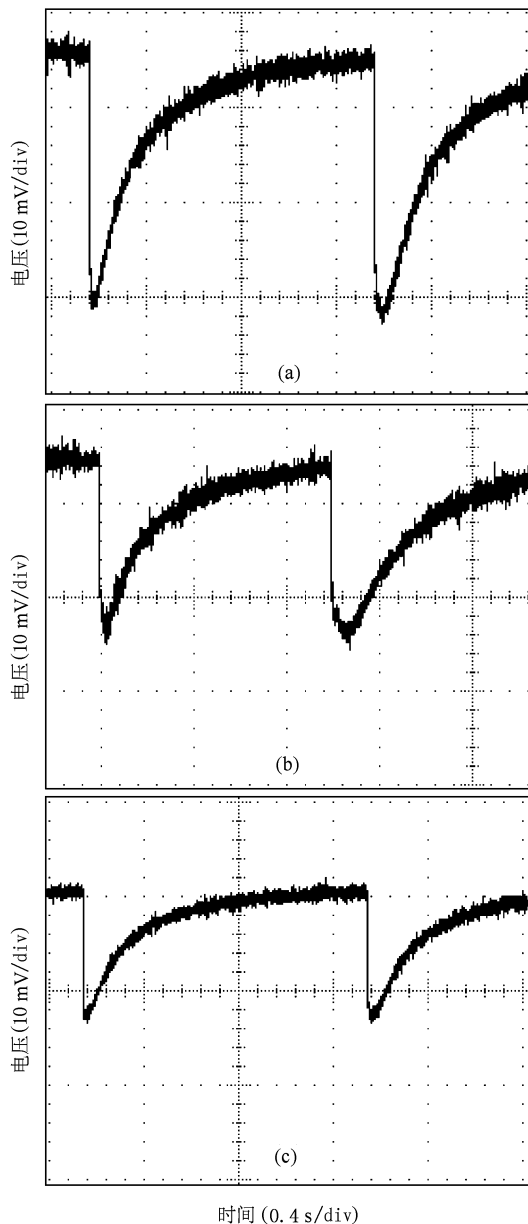


图 3 连续单个脉冲激发 HBT 不同极性溶剂信号光的光开关效应图 ($\omega_0 = 1$ mm)

来的高电平位。

当用连续单个脉冲作用到 HBT 溶液时,所有样品对 He-Ne 信号光均具有相同的关断作用,在示波器上可看到一连串相同的脉冲信号,如图 3 所示.图 3(a),(b)及(c)分别为当快门以 1 s 的间隔开关时,连续单个 355 nm 脉冲激发 HBT 环己烷、HBT 环己烷和乙醇 1:1 混合以及 HBT 乙醇溶液三样品时,示波器显示的 He-Ne 信号光的轨迹图.结果表明,利用上述装置,以 ESPT 有机分子 HBT 为工作介质可实现对信号光的“开关”.并且从图中可以看出,溶剂极性只影响 HBT 光开关效应的强弱,而不影响光开关信号踪迹的形状,其在不同溶剂中的光开关效应图基本一致.因此,这里只给出信号光光斑半径 $\omega_0 = 1$ mm 时,图 3 所示的三种代表性的光开关效应图.

3. 分析与讨论

分析本实验系统可以判定,产生上述光开关效应的原因只能是溶液的折射率发生改变使得信号探测光束偏离原来路线.这是因为在强高斯型抽运光作用下,介质的非线性光学特性会发生变化,从而形成高斯型的折射率分布,导致溶液产生瞬态透镜效应.当一束探测光在此高斯型折射率分布的介质中传播时,根据费马原理,其应是连续弯曲传播的,也即其横向光强分布发生了变化,从而造成了探测光束的离轴传播^[15, 16].因此,抽运光照射介质时,通过抽运光中心区域的探测光线将向周围发散,进而使得其远场出射光斑中会形成一暗斑,而这一暗斑在实验中是很容易被观测到的.

对于本实验体系而言,我们认为一方面,由于 355 nm 抽运光作用,HBT 分子发生 ESPT 光致异构反应,引起介质的非线性光学效应发生变化,从而导致 HBT 溶液的折射率分布发生改变;另一方面,由于强激光照射引发溶液的瞬态热透镜效应,其产生的负透镜效应也会使得溶液的非线性折射率发生改变.可以肯定的是,光开关效应的起因应取决于诸效应中反应速度最快的那个因素,或者说在抽运光作用下,能最快产生非线性折射效应的那个因素必然最先启动光开关.热透镜效应的响应时间可根据下式计算得出^[17]:

$$t_{\text{rise}} = \frac{\omega_0}{v_s},$$

式中 ω_0 是信号光光斑半径, v_s 是溶液中的声速.以光开关效应最弱的 HBT 乙醇溶液为例(乙醇中声速 $v_s = 1161.8$ m/s),计算得到 $\omega_0 = 1$ mm 时溶液热效应的上升时间 $t_{\text{rise}} \approx 0.9$ μs .

图 4 为本实验条件下测量到的最小时间分辨率为 4 μs 时光开关信号的踪迹,虽然该图仍无法分辨光开关信号下降前沿的时间间隔,但从图中可以看出,光开关信号从高电平位下降至谷底所用时间应明显小于热透镜效应的 μs 量级响应时间.因此基本可以推定光开关的启动是 HBT 分子的激发态质子转移效应引起的,而不是由溶液的热效应引起的.

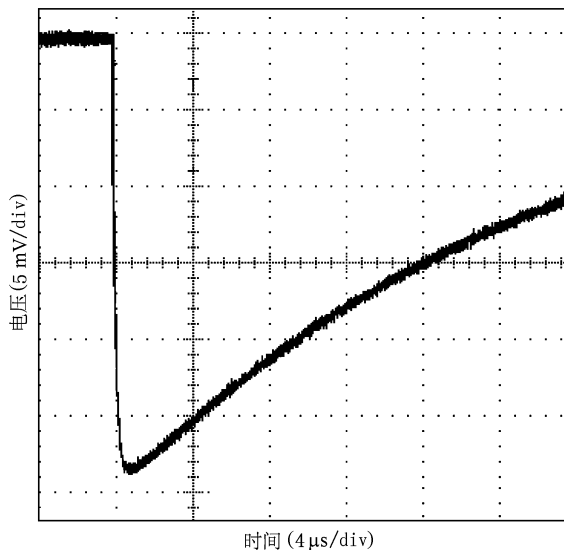


图 4 最小时间分辨档 4 $\mu\text{s}/\text{div}$ 光开关信号

为了进一步证实上述所得结论,在相同条件下利用图 2 光开关装置,我们对实验所用溶剂作了类似测量.纯溶剂在 355 nm 抽运光作用下虽然产生了一定的热致非线性效应,但都非常弱,相比于 HBT 溶液的光开关效应完全可以被忽略.以乙醇为例,结果如图 5 所示,从图中可以看出,其脉冲信号在很大的时间坐标(1 s/div)下仍能明显的观察到其缓慢下降的倾斜前沿,这与 HBT 乙醇等溶液的光开关信号在微秒量级下几乎垂直的下降前沿形成鲜明的对比.从而也再次证明了是 HBT 分子快速的 ESPT 效应导致溶液产生了附加的非线性折射率引发了介质光开关效应的启动.

容易证明光开关信号的恢复应该是由影响其恢复速度的诸效应中反应最慢的效应决定.在上述影响介质光开关效应的因素中,HBT 分子的 ESPT 循环过程(即由通常的烯醇式构型转变为酮式异构

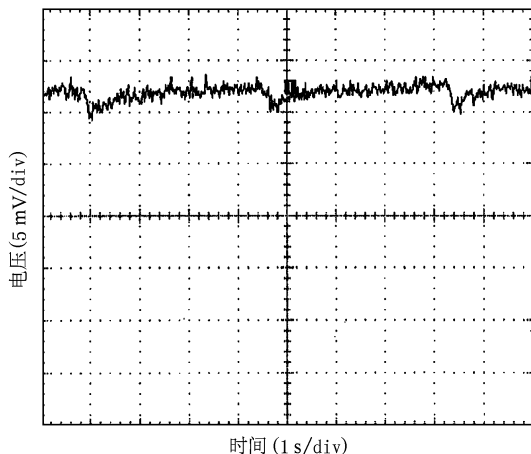


图5 纯溶剂乙醇的热致非线性效应脉冲信号

体,再由酮式异构体返回到原来的烯醇式构型)约为 ns 量级,而溶液的热效应恢复时间可由下式计算

表1 溶剂热效应恢复时间计算结果及各参数数值

参数	$\rho / \text{g}/\text{m}^3$	$C_p / (\text{J}/\text{g}\cdot\text{K})$	$\kappa / (\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$	$t_{\text{relax}} / \text{s}$	
				$(\omega_0 = 1 \text{ mm})$	$(\omega_0 = 0.5 \text{ mm})$
乙醇	7.89×10^5	2.38	0.181	2.59	0.65
环己烷	7.78×10^5	1.54	0.138	2.17	0.55

值得注意的是,对比图 3(a),(b)与(c)三幅图明显可以看出,溶剂极性显著影响着 HBT 分子的光开关效应,HBT 在弱极性溶剂环己烷中对信号光的关断深度最深,在强极性溶剂乙醇中最浅.该结论正好与我们之前的研究结果相一致^[9],前期研究表明:HBT 溶液的非线性折射效应的贡献主要来自于其酮式激发态的粒子分布.即 HBT 分子的 ESPT 效率直接影响着其非线性折射率,质子转移效率越大,对应的非线性折射率亦越大.而 HBT 属于激发态分子内质子转移有机分子,在弱极性溶剂环己烷中,溶剂几乎不影响其形成分子内氢键,质子转移效率亦不受溶剂的影响;而在极性溶剂中,溶剂阻碍 HBT 分子内氢键的形成,并易与 HBT 分子形成溶剂化的烯醇式,从而导致相应的质子转移效率降低,尤其是在强极性溶剂乙醇中,HBT 分子内质子转移效率受溶剂极性影响最大.

因此,HBT 分子在弱极性溶剂环己烷中,ESPT 效率最高,非线性折射率最大,其对信号光的偏折亦最大,相应光开关的关断深度最深;在极性最强的乙醇溶剂中,ESPT 效率最低,非线性折射率最小,

得出^[18]:

$$t_{\text{relax}} = \frac{\omega_0^2 \rho C_p}{4\kappa},$$

式中 ω_0 为信号光光斑半径, ρ 是溶液密度, C_p 为常压下溶液的定压热容量, κ 为溶剂的热导率.以 HBT 乙醇溶液为例,代入各参数相应数值(见表 1),计算得 $\omega_0 = 1 \text{ mm}$ 时,热效应的恢复时间 $t_{\text{relax}} \approx 2.59 \text{ s}$.可见,HBT 溶液的热效应恢复时间远大于分子的 ESPT 循环过程,表明溶剂的热效应控制和影响光开关信号的恢复.

因此,本实验体系的全光开关模型的工作机理为强光场作用下介质折射率的变化,该变化起因于强光场诱导 HBT 分子 ESPT 反应引发的非线性折射效应.但 HBT 分子快速的 ESPT 反应受限于溶剂缓慢的热效应,二者共同控制着 HBT 溶液的光开关效应,前者决定光开关的启动,后者造成了信号光恢复时的“拖尾”现象.

则其对信号光的偏折亦最小,相应光开关的关断深度最浅;而在二者混合溶剂中,HBT 分子的质子转移效率、非线性折射率及对信号光的关断深度随乙醇含量或溶剂极性的增加而降低.

以相同强度的 355 nm 皮秒脉冲作抽运光,用 Z 扫描技术测量了 HBT 分子在上述溶剂中的非线性折射率 n_2 (esu) 和 γ (m^2/W) 的值(具体 Z 扫描实验和拟合计算过程可参见本组前期发表论文^[7]),所有计算结果列于表 2 之中.从该表可以看出,在弱极性溶剂环己烷中,HBT 分子的非线性折射率最大, $n_2 = 6.71 \times 10^{-13}$ (esu);在强极性溶剂乙醇中最小, $n_2 = 3.13 \times 10^{-13}$ (esu).计算结果表明,溶剂极性越小,HBT 的非线性折射率越大,这和实验得到溶剂极性越小,光开关的关断深度越深结论相对应,从而再次验证了光开关效应产生的机理,同时也表明弱极性溶剂有利于 HBT 分子的光开关效应.

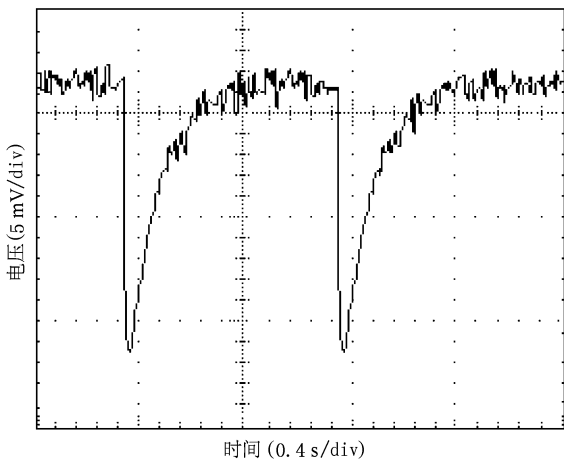
虽然 HBT 分子快速的 ESPT 效应引发了光开关的开启,但溶剂缓慢的热效应控制着光开关的恢复,造成了“拖尾”现象.根据热效应恢复时间公式,光开关信号的恢复时间 t_{relax} 与信号光光束半径 ω_0

的

表 2 HBT 分子在不同极性溶剂中的非线性折射率

溶剂	环己烷	7:3	5:5	3:7	乙醇
$n_2/10^{13}$ esu	6.71	6.08	4.97	4.35	3.13
$\gamma/10^{19}$ (m^2/W)	1.97	1.82	1.49	1.3	0.96

平方成正比,因此理论上减小信号光光束半径可有效加速光开关的恢复.为了验证理论推断结果,在图 2 其他实验条件均不变的情况下,仅调节 He-Ne 信号光光束半径至 $\omega_0 \approx 0.5$ mm,得到如图 6 所示的结果(这里只给出光开关对比度最小的 HBT 乙醇溶液的结果,其他与之类似).

图 6 $\omega_0 \approx 0.5$ mm 时 HBT 乙醇溶液光开关信号

与图 3(c)所示 $\omega_0 \approx 1$ mm 结果相比,图 6 显示的 $\omega_0 \approx 0.5$ mm 时 HBT 乙醇溶液的光开关信号的恢复时间由原来的约 1 s 降至现在的约 0.4 s.该值与表 1 中 $\omega_0 \approx 0.5$ mm 时的理论计算值 $t_{\text{relax}} \approx 0.65$ s 基本一致,表明减小信号光光斑尺寸确实有利于提升光开关信号的恢复.实际上,若能将信号光光斑尺寸减小至微米量级,如以在光纤中传输的连续光作信号光,则对应光开关信号的恢复时间完全有望减小至微秒量级.然而,对于溶液体系的光开关模

型,热效应的影响总是存在的,特别是在激光脉冲较宽或介质存在较大吸收时.理论上还可从如下两方面对本实验体系的开关模型加以改进:其一,采用飞秒超短脉冲作抽运光源;其二,利用溶胶-凝胶法,将 ESPT 有机物掺入到玻璃中或将其分散到多孔凝胶中,制成非线性光学玻璃.相信如以上述方式对图 2 所示的全光开关模型进行改进,完全有望制成皮秒量级关断,微秒甚至纳秒量级重新打开的全光开关器件.

4. 结 论

综上,研究了 355 nm 皮秒脉冲光激发下,不同极性溶剂中 ESPT 分子 HBT 对连续信号光的光开关行为,揭示了产生光开关效应的原因在于强光作用下介质折射率的变化,证明了该变化起因于光诱导 HBT 分子 ESPT 反应引发的非线性折射效应,并计算出了相应的三阶非线性折射率 n_2 值.计算结果表明,溶剂极性越小,HBT 的非线性折射率越大,这与实验得到的溶剂极性越小,光开关关断深度越深的结论相一致.

证实了光开关脉冲信号缓慢的上升后沿是由溶剂的热透镜效应引起,并且计算了热效应的恢复时间,理论计算和实验结果表明,减小信号光光斑尺寸能有效抑制光开关信号的“拖尾”现象,并提出了减弱甚至消除热效应的其他有效途径和方法.本文工作表明以 ESPT 分子 HBT 为工作介质,完全有望制成皮秒量级关断,微秒甚至纳秒量级重新打开的快速全光开关器件.因此,ESPT 分子 HBT 有望成为超快全光开关器件的优选介质.

[1] Li Z H, Xue Y L, Deng Z Q, Shen T G 2009 *Optik* **120** 605
 [2] Roy S, Sharma P, Dharmadhikari A K, Mathur D 2004 *Opt. Commun.* **237** 251
 [3] Nishizawa N, Ukai Y, Goto T 2005 *Opt. Express* **13** 8128
 [4] Rodriguez E, Kellermann G, Craievich A F, Jimenez E, César C L, Barbosa L C 2008 *Superlattice Microst.* **43** 626

[5] Kim Y, Kim N, Chung Y, Paek U C, Han W T 2004 *Opt. Express* **12** 651
 [6] Janke C, Gómez Rivas J, Haring Bolivar P, Kurz H 2005 *Opt. Lett.* **30** 2357
 [7] Zheng J J, Guo Y X, Li X P, Zhang G L, Chen W J 2006 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8** 835

- [8] Zheng J J, Zhang G L, Guo Y X, Li X P, Chen W J 2007 *Chinese Phy.* **16** 1047
- [9] Zheng J J, Zhang G L, Wu F, Ma L N, Chen W J 2008 *Spectrosc. Spect. Anal.* **28** 970 (in Chinese) [郑加金、张桂兰、吴峰、马丽娜、陈文驹 2008 光谱学与光谱分析 **28** 970]
- [10] Aquino A J A, Plasser F, Barbatti M, Lischka H 2009 *Croat. Chem. Acta* **82** 105
- [11] Basaric N, Wan P 2006 *Photochem. Photobiol.* **5** 656
- [12] Mondal S K, Ghosh S, Sahu K, Sen P, Bhattacharyya K 2007 *J. Chem. Sci.* **119** 71
- [13] Rini M, Dreyer J, Nibbering E T J, Elsaesser T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 13
- [14] Costela A, Garcia-Moreno I 1996 *Chem. Phys. Lett.* **249** 373
- [15] Santran S, Martinez-Rosas M, Canioni L, Sarger L, Glebova L N, Tirpak A, Glebov L B 2006 *Opt. Mater.* **28** 401
- [16] Shao Y Q, Guo Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2751 (in Chinese) [邵毅全、郭旗 2006 物理学报 **55** 2751]
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Elect.* **26** 760
- [18] Strobl K, Golub I 1992 *IEEE J. Quantum Elect.* **28** 1435

All-optical switching effect of the excited state proton transfer molecule 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole in different polar solvents*

Zheng Jia-Jin[†] Lu Yun-Qing Li Pei-Li Chen Tao

(Nanjing University of Posts and Telecommunications, College of Optoelectronics Engineering, Institute of Optical Communication, Nanjing 210003, China)

(Received 4 September 2009; revised manuscript received 31 December 2009)

Abstract

An all-optical switching model system comprising a single pulsed pump beam at 355 nm and a cw He-Ne signal beam at 632.8 nm was demonstrated with 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole (HBT) in five different polar solvents. The origin of the optical switching effect was discussed, and it was verified that fast excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) of HBT and the slow thermal effect of solvent together induced the change of the refractive index of HBT solutions, which lead to the signal beam deflection and dominated the optical switching “off” and “on” states, respectively. The slow thermal effect of solvent results in the “tail” phenomenon of the optical switching recovery, and reducing the signal beam waist radius is a viable means for accelerating the recovery of the optical switching. The results indicated that the HBT molecule could be an excellent candidate for high-speed and high-sensitivity optical switching devices. This work provides a theoretical as well as experimental basis for the production of ultra-fast all-optical switching device.

Keywords: all-optical switching, 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole (HBT), excited state proton transfer (ESPT), optical nonlinearity

PACC: 7820, 4260, 4265

* Project supported by the Research Foundation of Nanjin University of Posts and Telecommunications (Grant No. NY207144), the Jiangsu Natural Science Development Foundation for University (Grant Nos. 09KJB140006, KJD140145), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60707006).

[†] E-mail: zhengjj@njupt.edu.cn