

溶剂对光致变色材料—乙基红的光学特性影响*

陈 宽¹ 祁胜文¹ 杨秀芹¹ 许 棠² 张春平¹ 田建国¹

(1 南开大学物理学院光子学中心, 弱光非线性光子学材料先进技术及制备实验室,
天津市信息光子材料与技术重点实验室, 天津 300071)

(2 广东省湛江师范学院, 湛江, 广东 524048)

摘 要 研究了溶剂性质对光致变色材料乙基红光学性质的影响. 用吸收谱测定了乙基红染料在不同溶剂中的溶剂化位移. 对相同浓度多种乙基红溶液进行了 Z-scan 测量, 测量了不同乙基红溶液的光限幅效应, 并讨论了其与溶剂之间的关系. 随极性增加, 吸收谱蓝移, 可以通过选择不同溶剂, 改变非线性材料的应用窗口. 实验结果表明, 在连续光照射下, 乙基红溶液的非线性折射主要由热效应引起, 非线性折射系数 n_2 受溶剂的热学性质影响较大. 此外, Z-scan 结果中的非线性吸收为饱和吸收. 至于光限幅效应, 主要受热效应影响, 但亦可由吸收谱预测出在某波长处的动态范围. 得出的结论有助于偶氮染料作为非线性材料的应用.

关键词 乙基红; 溶剂化效应; Z-scan; 吸收变化; 非线性吸收

中图分类号 O04 **文献标识码** A

0 引言

在人们已经开发的诸多类型材料中, 偶氮类化合物以其良好的光学性质和热稳定性, 高存储密度, 以及可重复使用等优点. 成为很有前途的光存储材料^[1,2]. 偶氮化合物作为一种光致变色化合物, 是一类具有光致异构特征的有机光学材料, 其分子结构式在两个芳环之间以“N=N”双键连接为特征. 具有活泼的光化学性质, 很容易在光照下发生 trans-cis 之间的转变, 产生光致异构化现象^[3], 从而导致很强的光学非线性效应.

影响材料非线性折射率大小的因素很多, 如分子内 π 共轭体系的大小, 推电子和拉电子基团的强弱等. Tawa 等人^[4]研究了偶氮染料 DO3 在不同聚合物基质中的光致异构化. 其结果表明, 基质的极性及自由体积 (free volume) 均对染料的光致异构产生影响. 与聚合物基质相类比, 溶剂同样也会对分散于其中的染料分子产生影响. 然而, 其作用又与固体基质有所区别. 本文研究的是溶剂对体系非线性折射率的影响.

极性溶剂有利于电子转移, 对于伴随极性化合物的产生或消失的电子转移反应更是如此. 溶剂的极性强烈地影响光异构化的量子产率, 随极性的增加, 受溶剂分子作用, 基态能级降低的幅度较激发态

为大, 同时说明, 基态极性比激发态要强. 此外, 溶剂的极性变化直接导致了溶质—溶剂体系中氢键的强度变化^[5,6]. 从而影响到溶剂化效应的体现. 而 Akhmanov 等人^[7]的研究显示, 溶剂热学性质的差异, 使自衍射结果不同.

本文在测定乙基红不同有机溶液光谱特性的基础上, 运用 Z-scan 方法^[8]测定了不同溶剂乙基红溶液的非线性折射和吸收. 并研究了以自衍射光限幅^[9]性能为代表的非线性光学应用所受到的溶剂的影响. 结果显示, 对于连续光照射情况, 乙基红溶液所体现出的非线性吸收以热效应为主. 溶剂的热学性能能在此起主导作用. 溶剂的极性则对乙基红溶液的非线性吸收产生影响. 然而, 溶剂的热学性能, 并不能全面反映出溶液的非线性性能. 要具体考察溶液的光谱透射特性, 动态范围以及阈值, 才能针对需要选择出合适的溶剂.

1 实验

在实验中所用的材料为乙基红偶氮染料, 它的分子结构如图 1.

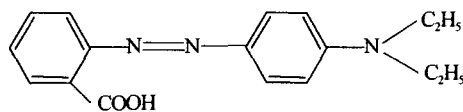


图 1 乙基红的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of ethyl red

实验中使用甲醇, 乙醇, 二甲基亚砜, 正己烷作为溶剂, 所有溶剂均为分析纯. 溶液在实验前配制. 所用光谱仪为 Shimadzu UV-365 紫外-可见-近红外分光光度计.

* 国家自然科学基金 (No. 60278007), 由天津自然科学基金 (No. 033601311) 和广东省自然科学基金 (No. 04011427) 资助
Tel: 022-23506022 Email: chenkuan@mail.nankai.edu.cn
收稿日期: 2004-09-27

以前,Z-scan方法多用于固态薄膜样品和放在样品池中的溶液测量.通过改进制备工艺,使得对形成的薄层溶液的Z-scan测量成为可能.其方法是:用滴管吸取少量溶液,滴在一片周围有一定厚度窄条胶带的载玻片上,迅速用另一片载玻片覆于其上,并在四周密封.这样,两片载玻片之间,就形成了一层很薄的溶液层,且不易挥发及渗漏.在此基础上,我们对自行制备的不同偶氮染料溶剂进行了测量.

2 结果与讨论

图2为质量百分比为0.01wt%,摩尔浓度 2.7×10^{-4} mol/L的乙基红溶液的吸收谱,样品池厚5 mm.从吸收谱中,可以明显看出,随极性增加,从正己烷到二甲基亚砷吸收峰的蓝移过程,实际上是 (n, π^*) 和 (π, π^*) 态的跃迁几率发生转换的过程.乙基红的吸收谱实际上是由 (π, π^*) 态的430 nm短波长吸收带和 (n, π^*) 态的490 nm长波长吸收带共同组成的.在红移过程中,430 nm的吸收峰的强度逐渐减弱,对应于 (π, π^*) 态的跃迁几率逐渐降低,反之,490 nm的吸收峰强度逐渐增强,对应于 (n, π^*) 态的跃迁几率逐渐增加.结果使 (n, π^*) 和 (π, π^*) 态能量接近.因此,在应用过程中,可以利用溶剂化效应,扩展乙基红非线性应用的光学窗口.由于不同溶液在442.8 nm处吸收变化较为剧烈,可以预期,在此波长处,非线性折射率的变化也将较为剧烈,这也为Z-scan实验结果所证实.

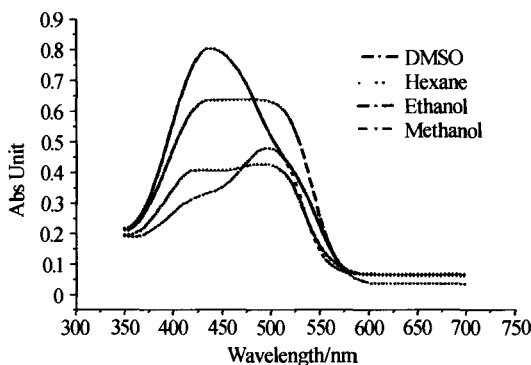


图2 测量的不同乙基红溶液的吸收谱

Fig. 2 Measured absorption spectra of ethyl red solutions

作为非线性材料,无论是用于光学存储,还是光限幅,都要求其具有较大的非线性折射率.通常这一指标用非线性折射系数 n_2 来表征.样品的折射率可表示为

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1)$$

式中, I 为光场的时间平均强度,由式(2)给出(高斯单位制)

$$I = \frac{n_0 c}{2\pi} |E(\omega)|^2 \quad (2)$$

式中 c 为真空中光速, $E(\omega)$ 为光场.样品的吸收可表示为

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (3)$$

式中, α_0 为线性吸收系数, β 为非线性吸收系数.

近年来,一种可以方便而准确地测定非线性折射率的Z-scan方法^[8]得到广泛应用.Z-scan方法可以很方便地判断出 n_2 的符号, n_2 的大小则可以通过归一化光强透过率的极大值和极小值的差 ΔT_{p-v} 来计算,其关系为

$$n_2 = \Delta T_{p-v} / 0.406(1-s)^{0.25} k L_{\text{eff}} I_0 \quad (4)$$

$$(n_2 I_0 L_{\text{eff}} \leq \lambda/2)$$

式中 $k = 2\pi/\lambda$, I_0 为束腰处的光强, s 为小孔光阑的线性透光率($s = 1 - \exp(-2r_s^2/w_s^2)$), r_s 和 w_s 分别为小孔光阑的半径和光束截面半径), L_{eff} 为样品有效厚度($L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha_0$, L 为样品的实际厚度),三阶非线性极化率

$$\chi^{(3)} = \text{Re}(\chi^{(3)}) + i\text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (5)$$

非线性折射率与三阶非线性极化率实部和虚部可表示为

$$\text{Re}(\chi^{(3)})(SI) = \frac{n_0^2 c \epsilon_0 n_2}{32\pi} \quad (6)$$

$$\text{Im}(\chi^{(3)})(SI) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \beta \lambda}{32\pi} \quad (7)$$

二阶超极化率 γ 为

$$\gamma = \chi^{(3)} / (N_A C L_C^2) \quad (8)$$

n_0 为溶液的折射率,因溶液浓度比较稀,可近似为溶剂的折射率. N_A 为阿佛伽德罗常数, C 为溶液摩尔浓度, L_C 为局域场修正因子.

$$L_C = (n_0^2 + 2)/3 \quad (9)$$

在Z-scan实验中,对样品厚度有一定要求,若小于瑞利长度,则视为光学薄样品.瑞利长度定义为

$$z_R = \pi \omega_0^2 / \lambda \quad (10)$$

分别对乙基红的不同溶液进行了Z-scan测量,选用了比较常用的溶剂二甲基亚砷(DMSO),甲醇,乙醇,和正己烷,热光系数大小依次为二甲基亚砷>正己烷>乙醇>甲醇^[10].极性大小依次为二甲基亚砷>甲醇>乙醇>正己烷^[10].结果如表1.探测激光为上海激光技术研究所生产的波长为442.8 nm的He-Cd激光,Z-scan实验装置所用透镜焦距为10 cm,探测器为北大激光生产的Mode JG-2型激光功率计.焦点处的光斑尺寸0.037 mm, $r_s = 1.38$ mm, $w_s = 2.46$ mm, $s = 0.36$,激光功率为5 mW,瑞利长度6.8 mm.样品厚度测量使用螺旋测微器,先测量两片玻璃片的厚度,然后制备溶液样品,并再次测量

总厚度, 所得的数据相减, 即为溶液厚度. 测量结果为: 乙醇样品厚 0.086 mm, 二甲基亚砷样品厚 0.092 mm, 正己烷样品厚 0.087 mm, 甲醇样品厚

0.068 mm. 在吸收不太大的情况下, $L_{\text{eff}} \approx L$, 故溶液薄层视为光学薄样品, 根据上述的公式可以得到如表 1 所列出的计算结果.

表 1 根据测量得到的不同乙基红溶液的参数

溶剂	α/cm^{-1}	$n_2(10^{-7}\text{cm}^2/\text{W})$	$\chi^{(3)}(10^{-10}\text{esu})$	$\gamma(10^{-25}\text{esu})$	$\beta(10^{-8}\text{cm}/\text{W})$	$\text{Im}\chi^{(3)}(10^{-17})$
乙醇	18.216	5.984	2.81	0.635	40.4	8.94
二甲基亚砷	20.647	13.710	6.97	1.346	61.8	13.4
正己烷	18.141	10.398	4.98	1.083	9.09	2.13
甲醇	35.356	5.475	2.45	0.607	57.1	11.8

图 3 是利用 Z 扫描技术测量的各种乙基红溶液的闭孔除以开孔所得归一化透过率曲线. 由图 3 可

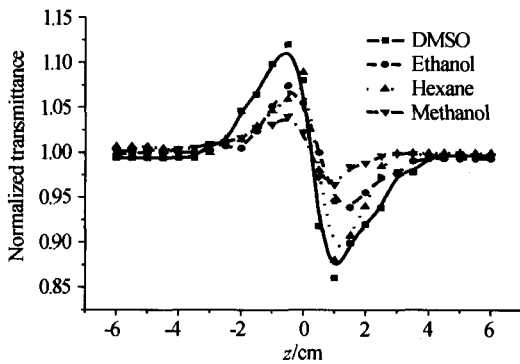


图 3 442.8 nm 闭孔除以开孔 Z-scan 结果

Fig. 3 Results of close aperture divided by open aperture Z-scan with 442.8 nm laser

以看出, 溶液的非线性折射, 随溶剂热光系数增大而增大. 对非线性吸收, 开孔 Z-scan 归一化透过率 T 可以写为

$$T(z) = \frac{C_0}{q_0 \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0 e^{-t^2}) dt \quad (11)$$

式中, C_0 为归一化常数

$$q_0 = \frac{\beta I_0 l_{\text{eff}}}{1 + (\frac{z}{z_0})^2} \quad (12)$$

图 4 是利用开孔 Z 扫描技术测量的各种乙基红溶液的归一化透过率曲线. 用式(11)对图 4 中的开孔 Z 扫描归一化透射率 T 曲线进行拟合^[11], 可以求得 442.8 nm 处的非线性吸收 β .

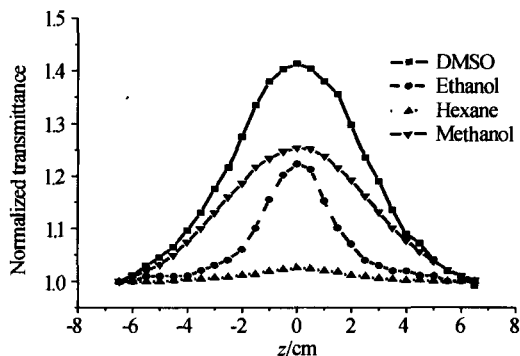


图 4 442.8 nm 开孔 Z-scan 结果

Fig. 4 Results of open aperture Z-scan with 442.8 nm laser

由图 4 可以看出, 开孔 Z-scan 结果表明, 在 442.8 nm 处, 即乙基红的短波长吸收带附近, 吸收系数随光强增大而减少, 反映在开孔 Z-scan 结果上 $z=0$ 处出现的是峰, 这与文献中普遍采用的 533 nm 波长(处于长波长吸收带附近)开孔 Z-scan 结果为谷的情况刚好相反. 这是因为光致变色材料的两个吸收带的吸收系数在单波长光作用下的吸收变化是相反的^[12,13]. 图 2 中样品的吸收光谱呈现出明显的短波长吸收带和长波长吸收带, 与文献[14]中的乙基红的吸收谱有显著的不同. 这同时也启发我们, 用合适的溶剂可以使短波长吸收带增强, 使两个吸收带明显区分开^[15]. 为了显示由于溶剂不同所导致的乙基红溶液在光限幅应用中的差异, 测量了乙基红不同溶液的光限幅特性. 光限幅效应^[9]是在弱的激光照射下, 样品呈现线性透过特性, 而在高的入射激光束照射下样品的透射被限制在一定的数值. 不同的乙基红溶液在激光波长 533 nm 和 442.8 nm 处的光限制特性如图 5 和 6. 本实验应用的光限幅原理主要是材料在较大光强时产生的热致自衍射. 对于连续光激光器, 热效应对介质非线性折射率大小的贡献与介质的热传导系数、吸收系数、折射率的温度梯度、激光功率等因素有关^[16,17]. 此时入射的高斯光束变为轴向分布的散布面积较大的衍射环, 使得进入位于光阑后面的人眼及敏感元件中的光能大大减小, 从而保护了人眼和探测器.

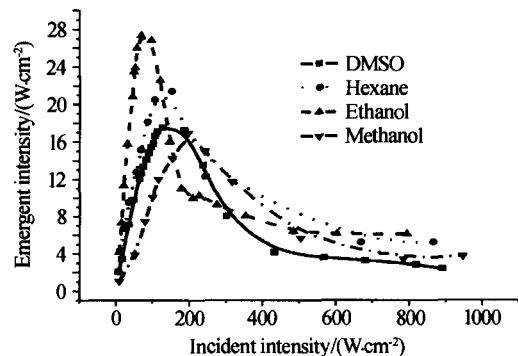


图 5 各种乙基红溶液对 533 nm 激光的光限幅效应

Fig. 5 Optical limiting effect of different ethyl red solvents for 533 nm laser beam

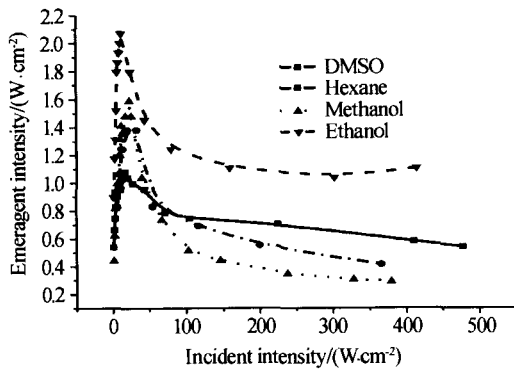


图6 各种乙基红溶液对442.8 nm激光束的光限幅效应
Fig. 6 Optical limiting effect of different ethyl red solvents for 442.8 nm laser beam

实验中,在样品后加一光阑,其孔径为1.38 mm.把光限幅结果与不同溶液在吸收谱中533 nm和442.8 nm处的线性吸收联系起来.可知,线性吸收小,可以提供更大的动态范围,而非线性折射率系数越大,光限幅效应越明显.因此,在波长不同时,乙基红溶液的光限幅性能体现的不尽相同,在533 nm处,各种溶液对应的出现自衍射阈值光强普遍较高,出现自衍射光限幅所需光功率较大,但由于该波长处线性吸收较小,所以动态范围较大.在442.8 nm处,出现自衍射的阈值光强普遍较低,然而由于其吸收较大,因此仅能提供较小的动态范围.由实验结果可知,光限幅的效果,不仅取决于溶液的非线性折射和吸收大小,而且还与溶液在特定波长的线性透过率,以及阈值大小有关.

3 结论

测量了同一浓度,不同溶剂乙基红溶液的吸收光谱,并进行了Z-scan和光限幅实验.结果显示,溶剂对吸收谱及非线性光学性质均有较大影响.随极性增加,吸收谱蓝移,这样可以通过选择不同溶剂,改变偶氮材料的不同吸收带的强弱.Z-scan结果显示,溶液的非线性折射率变化主要由热致折射率改变引起.而非线性吸收则主要为饱和吸收,它与溶剂的极性相关.通过适当选择溶剂,可以获得较大的非线性折射和非线性吸收,以适应不同需要.

光限幅实验表明,在连续激光照射时,乙基红溶液同时存在非线性吸收和非线性折射行为,而光限幅机制由热致非线性所主导.如果选择那些拥有较宽吸收带和动态范围及较低阈值的溶液,将使其成为在较大波长范围内有效的光限幅材料.

参考文献

- Todorov T, Nikolova L, Stoyanova K, et al. Polarization holography. 3: Some applications of polarization holographic recording. *Appl Opt*, 1985, **24**(6):785~788
- Todorov T, Nikolova L, Tomova N, et al. Photoinduced anisotropy in rigid dye solutions for transient polarization holography. *IEEE J Quantum Electron*, 1986, **22**(8):1262~1267
- Rau H, Rabek J F. Photochemistry and Photophysics. London: CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, (Chapter 4)
- Tawa K, Kamada K, Sakaguchi T, et al. Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films. *Polymer*, 2000, **41**(9):3235~3242
- Mataga N, Kaifu Y, Koizumi M. Solvent effect upon fluorescence spectra and the dipole moment of the excited molecules. *Bull Chem Soc Jpn*, 1956, **29**(3):465~470
- Otsuki S, Taguchi T. Solvent-dependent photophysical properties of aminophenoxazine dyes as optical probes. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1997, **104**(4):189~195
- Akhmanov S A, Krindach D P, Migulin A V, et al. Thermal self-actions of laser beams. *IEEE J Quantum Electron*, 1968, **4**(10):568~575
- Sheik-Bahae M, Said A, Wei T, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electron*, 1990, **26**(4):760~769
- 李霞, 侯洵, 姚保利, 等. 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. *光子学报*, 2004, **33**(5):549~552
Li X, Hou X, Yao B L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5):549~552
- David R. Lide Handbook of Organic Solvents. London: CRC Press, 2003. 193~303
- 周骏, 贾振红. 一种新型非晶态分子材料的非线性光学折射率和吸收特性. *光子学报*, 2003, **32**(11):1332~1335
Zhou J, Jia Z H. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(11):1332~1335
- Qi S W, Yang X Q, Lu R, et al. Nonlinear optical properties of mercury dithizonate in a polymer film. *J Modern Opt*, 2004, **51**(11):1671~1677
- Gu L Q, Zhang C P, Niu A F, et al. Bacteriorhodopsin based photonic logic gate and its applications to gray level image subtraction. *Opt Commun*, 1996, **131**(10):25~30
- Wang P, Ming H, Zhang J Y, et al. Nonlinear optical and optical-limiting properties of azobenzene liquid crystal polymer. *Opt Commun*, 2002, **203**(3):159~162
- Li P, Li D, Zhang Z, et al. Diode-pumped high-power cw blue laser at 473 nm with a compact three-element cavity. *Opt Commun*, 2003, **215**(1):159~162
- 任立勇, 姚保利, 侯洵, 等. 聚吡咯甲烯溶液的激光诱导衍射效应. *中国激光*, 2001, **28**(4):333~336
Ren L Y, Yao B L, Hou X, et al. *Chinese J Lasers*, 2001, **28**(4):333~336

17 易文辉,李春永,郑建邦,等. 聚芳香杂环甲烯的三阶非线性光学效应与时间分辨光克尔效应. 光子学报, 2003,32(5):632~636

Yi W H, Li C Y, Zheng J B, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003,32(5):632~636

The Influence of Solvent on Optical Performances of Photochromic Materials-ethyl Red

Chen Kuan¹, Qi Shengwen¹, Yang Xiuqin¹, Zhang Chunping¹, Xu Tang², Tian Jianguo¹

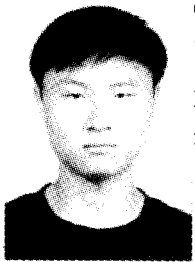
¹ Lab of Advanced Technique and Fabrication for Weak-Light Nonlinear Photonics Materials, Tianjin Key Lab of Photonics Material and Technology for Information Science, Photonics Center, Institute of Physics, Nankai University, Tianjin 300071

² Zhanjiang Normal University, Zhanjiang Guangdong 524048

Received date: 2004-09-27

Abstract The influence of solvent effect on optical performances of photochromic material ethyl red has been studied. The solvent induced changes of absorption spectra of ethyl red solutions are measured. The nonlinear optical properties of different solution layers of ethyl red and their optical limiting are measured by Z-scan. The relations between $\Delta\alpha$ and properties of solvents are discussed. It is found that with the increasing of polarity of solvents, the absorption spectra are blue shift, so the application "window" of the nonlinear material can be changed by choosing different solvents. The experimental results show that the nonlinear refraction of dye irradiated by cw laser is mainly caused by the thermal effect, and the influence of thermal character of solvents to n_2 is relatively great. Furthermore, the nonlinear absorption in Z-scan result is saturable absorption, which mainly caused by polarities of solvents. As far as optical limiting effect is also induced chiefly by thermal effect, its dynamic range of the optical limiter using the dyes could be also predicted according to their absorption spectra. The results are helpful to applications of azo dyes as nonlinear optical materials.

Keywords Ethyl red; Solvent effect; Z-scan; Change of absorption; Nonlinear absorption



Chen Kuan was born in Oct. 1979. He received the B. S. degree in optics from Nankai University in 2002. He is studying for Master's Degree in Photonics Center, Institute of physics, Nankai University. His research interest is nonlinear optical properties of organic materials.