

# 有机材料 ZnTBP/CA/PhR 体系的反饱和和吸收特性研究\*

龚勤敢 赵有源 黄玉华 潘永乐 陈凌冰 李富铭

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室 上海 200433)

**提要** 报道了有机材料 ZnTBP/CA/PhR 对激光的反饱和和吸收特性。理论分析从该材料特有的五能级结构出发,指出三重态的第一激发态在反饱和吸收过程中的重要作用,并用两束光同时照射样品的实验方法进行了验证。该材料的反饱和吸收效应可在功率不太高的连续光下操作。

**关键词** 有机材料, 激发态, 反饱和和吸收

## 1 引言

材料的反饱和吸收现象指材料对光的透射率随入射光强的增加而下降。由于能实现光限幅作用,在激光防护方面很有应用价值,所以一直备受人们的关注。曾经报道过的有金属有机化合物<sup>[1]</sup>、碳团簇及其复合材料<sup>[2,3]</sup>、类立方烷过渡金属元素团簇<sup>[4]</sup>等,多为溶液。但更具有实用价值的材料应是固体材料,且在较宽波长范围内对激光能实现反饱和吸收。

有机材料 Zn-tetrabenzoporphin-crotonic acid-phenoxy resin(ZnTBP/CA/PhR)为固体薄膜型材料,这种材料的基态在某些波长范围具有较强的漂白现象或光谱烧孔,可用于光信息存储研究。另外,在进行吸收特性测量时,我们发现了此材料也具有反饱和吸收现象,并且这种反饱和引起的光限制效应可在不太高的连续功率下操作。为了弄清这类材料反饱和现象的机制,我们利用一个五能级结构进行理论分析,从能级速率方程出发推导吸收系数的表达式,发现三重态第一激发态在反饱和吸收中有重要作用。为了证明这个机制,本文还采用以两束光同时照射样品的实验方法予以检验。另外,材料的线性吸收谱中有一段较宽的弱吸收波长区,故能实现宽带的反饱和吸收,将更具有应用性。

## 2 理论分析

ZnTBP/CA/PhR 材料的能级结构如图 1 所示。样品为给体—受体电子转移体系。

基态能级 $|1\rangle$ 上的粒子受光照射被激发到单重态第一激发态 $|2\rangle$ , $|2\rangle$ 上的粒子快速转移到三重态第一激发态 $|3\rangle$ 上,因此能级 $|2\rangle$ 上的粒子数可忽略不计,而认为粒子直接由基态跃迁到了能级 $|3\rangle$ 。能级 $|3\rangle$ 是亚稳态,寿命较长,即粒子弛豫回基态的速度较慢。 $|3\rangle$ 上的粒子受光激

\* 国家自然科学基金资助项目(69478071; 19834030)。

收稿日期: 1997-11-19; 收到修改稿日期: 1998-01-16

发进一步跃迁到三重态的更高能级|4>。能级|4>是非稳态,部分受激粒子将快速弛豫到能级|3>。以上这部分能级结构情况,在一般溶液样品的反饱和和吸收的理论分析中已有叙述,如 D. G. McLean<sup>[3]</sup>和 W. Ji 等<sup>[4]</sup>已作过报道。但由于此种给体-受体电子转移体系的烧孔材料的独有特性,还必须考虑有另一部分受激粒子电离,其电子极易被受体所捕获,而置于能级|5>;同时,被捕获的电子又有一定的几率与失去电子的阳离子复合,并且随着光照的增强复合率将上升。根据以上分析,可写出能级速率方程

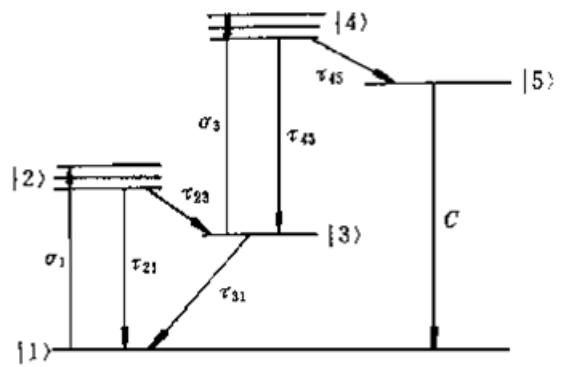


图 1 ZnTBP/CA/PhR 的能级结构  
Fig. 1 The energy-level of ZnTBP/CA/PhR

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{I\sigma_1}{h\nu}n_1 + \frac{n_3}{\tau_{31}} + cIn_5^2 \\ \frac{dn_3}{dt} = -\frac{I\sigma_3}{h\nu}n_3 + \frac{I\sigma_1}{h\nu}n_1 - \frac{n_3}{\tau_{31}} + \frac{n_4}{\tau_{43}} \\ \frac{dn_4}{dt} = \frac{I\sigma_3}{h\nu}n_3 - \frac{n_4}{\tau_{43}} - \frac{n_4}{\tau_{45}} \\ \frac{dn_5}{dt} = \frac{n_4}{\tau_{45}} - cIn_5^2 \\ n_1 + n_3 + n_4 + n_5 = N \end{cases} \quad (1)$$

其中  $n_i$  表示能级  $|i\rangle$  上的粒子布居数,  $N$  为总粒子数,  $I$  为入射样品的光强,  $\sigma_i$  为能级  $|i\rangle$  对  $I$  光的吸收截面,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为  $I$  光的频率,  $cIn_5^2$  为复合项( $c$  为复合系数)。而能级  $|2\rangle$  经简化后已略去。由该方程组可解得  $n_1, n_3, n_4, n_5$ 。

由于对入射光起吸收作用的是能级  $|1\rangle$  和  $|3\rangle$ , 而能级  $|2\rangle, |4\rangle$  上的粒子可忽略不计, 故吸收系数为

$$\alpha = \sigma_1 n_1 + \sigma_3 n_3 = \sigma_1 n_1 + w \sigma_1 n_3 \quad (2)$$

其中  $w = \sigma_3/\sigma_1$ , 为两吸收截面的比值。

由于光在介质中传播时其光强在传播方向按指数衰减, 故透射率为

$$T = \exp(-\alpha L) \quad (3)$$

$L$  为样品厚度。

由方程(1) ~ (3), 得

$$T = \exp\left\{-\frac{(I_{S1}/I + 3w/2)[2\alpha_1(2I_{S1}/I + w + 2) + b] + \sqrt{4a_1b(2I_{S1}/I + w + 2) + b^2}}{(2I_{S1}/I + w + 2)^2}L\right\} \quad (4)$$

式中  $I_{S1} = \frac{h\nu}{\sigma_1\tau_{31}}, w = \frac{\sigma_3}{\sigma_1}, \alpha_1 = \sigma_1 N, b = \frac{\sigma_1\sigma_3}{ch\nu}$ , 而  $\sigma_1, w, \alpha_1$  等都是待确定的常量。

上式推导过程中, 作了如下的近似考虑:  $\tau_{43}, \tau_{45}$  同为纳秒量级, 而  $\tau_{31} \gg \tau_{43}, \tau_{45}$ , 这是因为  $|3\rangle$  是亚稳态。运算过程中令  $\tau_{43} \approx \tau_{45}$ , 且  $\frac{\sigma_1\tau_{43}}{h\nu}$  是小量, 与它乘积的项可略去不计。

当这些待定常量取适当值的时候, 透射率  $T$  随光强  $I$  的变化关系如图 4 中的实线  $a$  所示。可以看到, 随着  $I$  增大,  $T$  迅速下降, 表现出显著的反饱和和吸收特性。

能级  $|3\rangle$  对光的吸收在反饱和吸收中起重要作用。基态粒子受光激发跃迁到能级  $|2\rangle$ , 并

迅速转移到能级  $|3\rangle$ , 由于能级  $|3\rangle$  是亚稳态, 故粒子在此大量积聚, 当吸收截面较大时, 就会引起对光的大量吸收, 从而产生反饱和吸收。理论上来说  $\sigma_3$  与  $\sigma_1$  的比值  $w$  越大, 反饱和吸收越明显。当然事实上  $w$  不会很大, 为了进一步说明能级  $|3\rangle$  对光吸收反饱和的作用, 我们可以用另一种方法来增大反饱和吸收的强度, 即用另一束光  $I_p$  作为辅助光照射样品(不作为探测光, 不进入探测器), 而此辅助光束的波长与原光束  $I$  的波长不同, 它在基态的吸收截面  $\sigma_{1p}$  由于近共振状态而较大, 这样可激发大量粒子到能级  $|2\rangle$  并积聚到能级  $|3\rangle$ , 能级  $|3\rangle$  上的粒子越多, 对探测光的吸收也就越大。这样就相当于增大了  $|3\rangle$  能级对  $I$  光的等效吸收截面(令为  $\sigma_3'$ , 此时  $\sigma_3' > \sigma_3$ ), 也即增加了反饱和吸收的强度。这一点将在后面的实验中得到验证。

### 3 实验结果和讨论

实验装置如图 3 所示。ZnTBP/CA/PhR 材料由北京感光化学所提供。样品厚度约为 0.1 mm。

实验中测量薄膜有机材料 ZnTBP/CA/PhR 对  $\text{Ar}^+$  激光(514.5 nm)的吸收。首先测量了该样品的基态吸收谱(如图 2), 可见波长 514.5 nm 处于弱吸收区, 故适合于实现反饱和吸收。

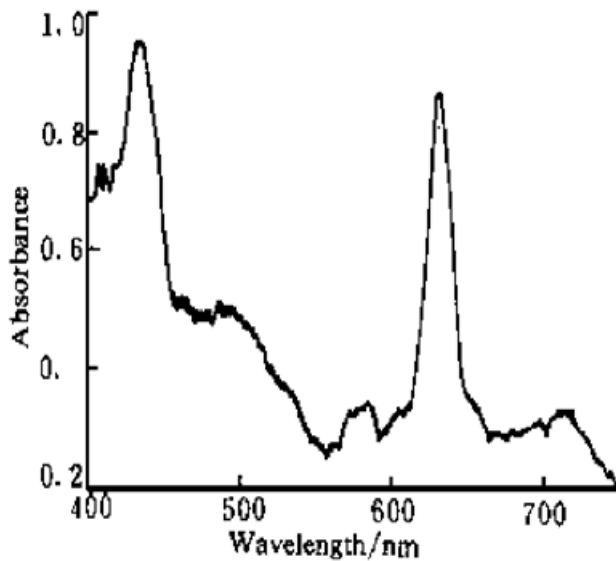


图 2 ZnTBP/CA/PhR 的基态吸收谱

Fig. 2 Absorption spectrum of ZnTBP/CA/PhR

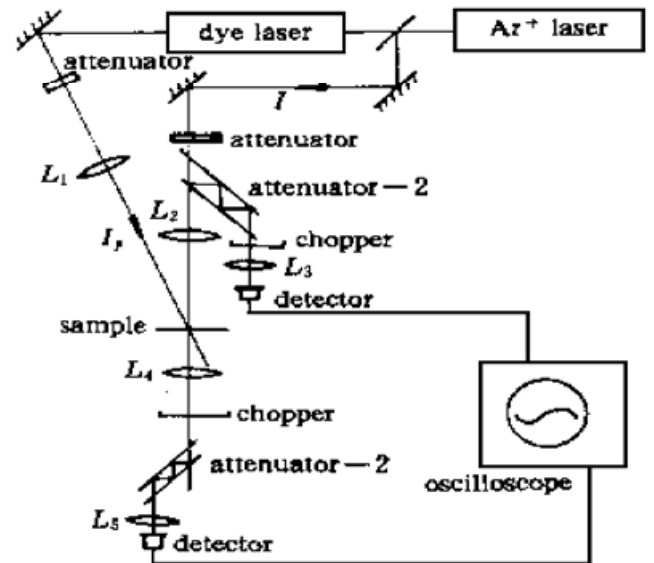


图 3 实验装置

Fig. 3 Setup for the experiment

实验中用光电二极管来探测入射光与透射光的强度。由于光电二极管仅在受微弱光照射时其输出电压与入射光强成线性关系, 因此光路中用了反射率小于 10% 的玻璃片将光多次反射后再由光电二极管接收。实验前仔细测量了光电二极管的输入—输出关系及其线性工作区, 以保证实验中不受光电二极管的非线性特性的影响。

光电二极管的输出电压由示波器显示。光路中使用了斩波器, 以得到调制的光束。

首先仅用  $\text{Ar}^+$  激光照射样品, 用衰减器控制入射光强。透射率的实验结果的平均值如图 4 中的虚线  $c$  所示, 其误差在  $\pm 0.05$  以内。开始时, 光强增加, 透射率下降不明显, 还是线性吸收状态; 但而后, 随着光强的增加透射率迅速下降, 在功率密度大于  $10^2 \text{ W/cm}^2$  时就有明显的反饱和吸收现象, 显示了光学限制作用。这种功率密度大大低于过去通常要求的高强度的脉冲激光功率密度( $10^5 \text{ W/cm}^2$  以上)。

为了验证三重态第一激发态在反饱和吸收中的重要作用, 我们继而又用强度一定的染料激光 (627.0 nm) 对样品进行辅助激发(染料激光器由  $\text{Ar}^+$  激光泵浦)。由于波长 627.0 nm 处于 ZnTBP/CA/PhR 材料的线性吸收谱的吸收峰位置, 基态对该光的吸收截面较大, 使三重态第一激发态上的粒子大量增加, 从而增大了对  $\text{Ar}^+$  激光的吸收。实验结果在图 4 中以虚线 *d* 示出。随着入射光强的增加, 透射率下降得更快, 可见反饱和吸收的现象更明显。

经过对理论曲线与实验数据进行拟合, 得到如下的参数:  $w = 5$ ,  $\sigma_1 = 7.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\alpha_1 = 23.4 \text{ cm}^{-1}$ 。当以这些参数代入(4)式时, 理论曲线与实验数据符合得较好(如图 4)。图中  $w = 5$  的理论曲线 (*a*) 与仅用  $\text{Ar}^+$  激光(514.5 nm)照射样品时测得的实验数据相符; 而当  $w = 30$  时, 理论曲线(*b*) 与染料光(627.0 nm)辅助激发时测得的实验数据相符, 这是由于染料光为 |3> 能级贡献了大量粒子, 使吸收增大了。由(2)式可知, 吸收系数正比于吸收截面与粒子布居数, 因此可认为此时 |3> 能级对  $\text{Ar}^+$  激光的等效吸收截面  $\sigma_3'$  增大了, 也即  $w$  增大了(这里  $w$  由 5 增大为 30)。由图 4 可见,  $w$  越大, 反饱和吸收的现象越明显, 证明了三重态第一激发态的重要作用。

我们以前的工作表明, 有机材料 ZnTBP/CA/PhR 可在低温下(液氦环境)进行窄带吸收光谱烧孔<sup>[5]</sup>。光谱孔在低温下具有一定的持久性, 同时有烧孔产物产生。在烧孔的同时发现有擦孔效应, 即烧孔被复合, 且复合率随入射光强递增。由于均匀加宽随着温度的升高而迅速增加, 在室温下不可能进行窄带烧孔, 而激光照射引起整个非均匀带的漂白及产生产物, 但产物在室温下将很快被复合掉。能级速率方程中加入了复合项, 正是出于这一考虑。当光强增大时, 复合率迅速上升, 光致漂白和产物不能持久。测量中我们作了多次反复, 发现每一次的实验数据基本一致, 因此可以认为多次光照的结果对反饱和吸收过程没有大的影响。

从能级分析中可以看出, 材料的基态对光的吸收较小时, 方能实现反饱和吸收。因此实验中用来进行探测的光必须在材料的弱吸收波长区。从有机材料 ZnTBP/CA/PhR 的吸收谱来看(图 2), 有相当宽的弱吸收区, 而  $\text{Ar}^+$  激光的 514.5 nm 线正处于该波长区, 满足实现反饱和吸收的条件。另一方面, 由于该材料的弱吸收波长区较宽, 故能在黄、绿光的相对较宽的波长范围内实现反饱和吸收, 以满足实用化的光限制器件的要求。

## 4 结 论

有机材料 ZnTBP/CA/PhR 对处于其吸收谱中弱吸收波长区的光具有反饱和吸收作用。由于三重态的第一激发态对这种光的吸收截面大于基态的吸收截面, 使反饱和吸收得以实现。并且这种反饱和吸收引起的光限制效应可以在不太高的连续功率下操作。

**致谢** 作者诚挚感谢北京感光化学研究所的姚绍明、张曼华同志为我们提供了实验样品。

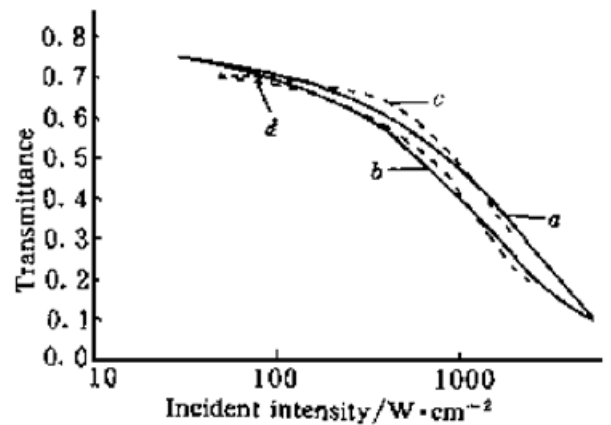


图 4 理论曲线((*a*)  $w = 5$ ; (*b*)  $w = 30$ ); 实验曲线((*c*) 只用  $\text{Ar}^+$  激光照射; (*d*) 用  $\text{Ar}^+$  激光和染料光同时照射)

Fig. 4 The theoretical curves ((*a*)  $w = 5$ ; (*b*)  $w = 30$ ); The experimental curves ((*c*) Using an  $\text{Ar}^+$  laser only; (*d*) Using an  $\text{Ar}^+$  laser and a dye laser simultaneously)

## 参 考 文 献

- 1 L. W. Tutt, S. W. McChon. Reverse saturable absorption in metal cluster compounds. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(12): 700~ 702
- 2 L. W. Tutt, Alan Kost. Optical limiting performance of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> solutions. *Nature*, 1992, **356**(6366): 225~ 226
- 3 D. G. McLean, R. L. Sutherland, M. C. Brant *et al.*. Nonlinear absorption study of a C<sub>60</sub>-toluene solution. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(11): 858~ 860
- 4 W. Ji, H. J. Du, S. H. Tang *et al.*. Nanosecond reverse saturable absorption in cubanelike transition-metal clusters. *J. Opt. Soc. Am.*, 1995, **12**(5): 876~ 881
- 5 Youyuan Zhao, Yongle Pan, Yu Yin *et al.*. A study on multiple photon-gated persistent spectral hole burning and photoproduct in a system of frequency-domain storage material. *Journal of Luminescence*, 1995, **64**(1/6): 161~ 165

**Reverse Saturable Absorption in ZnTBP/CA/PhR**

Gong Qingan   Zhao Youyuan   Huang Yuhua

Pan Yongle   Chen Lingbing   Li Fuming

(State Key Lab. for Materials Modification by Laser, Ion & Electron Beams  
Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** In this paper the reverse saturable absorption (RSA) in the organic material ZnTBP/CA/PhR is reported. The energy-level is studied using the rate equation theory and it is found that the absorption cross section of the first excited triplet state should be bigger than that of the ground state in RSA process. It is proved by the experiment in which an Ar<sup>+</sup> laser and a dye laser focused onto the sample together. The RSA in this material can be operated with a continuous-wave laser of moderate energy.

**Key words** organic material, excited state, reverse saturable absorption