

文章编号: 0258-702X(2002)01-0061-04

双光子吸收染料 HMASPS 上转换及非线性吸收性能的研究

王 东, 任 燕, 周广勇, 王 春, 邵宗书, 蒋民华

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

提要 从实验上研究了一种染料 trans-4[p-(N-hydroxyethyl-N- methyl amino) styryl]N-methylpyridinium p-toluene sulfonat(简称 HMASPS) 双光子抽运的频率上转换及双光子吸收引起的非线性吸收情况。当抽运功率密度超过一定阈值时, 染料发出超辐射荧光。测量了从 900 ~ 1150 nm 抽运波长范围的荧光激射上转换效率和 720 ~ 1100nm 范围的非线性吸收情况。在 920 nm 处具有最大有效双光子吸收截面 $44.3 \times 10^{-48} \text{ cm}^4/\text{s}/\text{photon}$, 在 1064 nm 处为 $2.77 \times 10^{-48} \text{ cm}^4/\text{s}/\text{photon}$ 。最高上转换效率 7% 位于 990 nm, 而在 1064 nm 为 4.3%。

关键词 双光子吸收, 非线性, 染料

中图分类号 O 437 文献标识码 A

Upconversion and Nonlinear Absorption Properties of Two-photon Absorption Dye : HMASPS

WANG Dong, REN Yan, ZHOU Guang-yong,

WANG Chun, SHAO Zong-shu, JIANG Min-hua

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Two photon pumped frequency upconversion and the two-photon absorption (TPA) induced nonlinear absorption of a dye, trans-4[p-(N-hydroxyethyl-N-methylamino)styryl]N-methylpyridinium p-toluene sulfonate (abbreviated as HMASPS) have been experimentally investigated. The dye exhibits strong superradiation properties when the pumping power is above its threshold. Furthermore, the lasing upconversion efficiencies from 900 to 1150 nm and the nonlinear absorption from 720 nm to 1100 nm have been measured. The largest effective molecular TPA cross section was measured to be $44.3 \times 10^{-48} \text{ cm}^4/\text{s}/\text{photon}$ at 920 nm. At 1064nm, it was $2.77 \times 10^{-48} \text{ cm}^4/\text{s}/\text{photon}$. The highest upconversion efficiency is 7% at 990 nm, whereas 4.3% at 1064 nm.

Key words two-photon absorption, nonlinear, dye

1 引 言

双光子吸收就是物质系统通过中间虚态直接吸收两个光子而达到高能激发态的过程。由于双光子吸收是一种高阶非线性过程, 双光子吸收截面较小, 限制了它在一些方面的应用。近年来由于材料科学的发展, 人们已合成出具有较大双光子吸收截面及具有较强双光子荧光的新型染料^[1], 从而在双光子

的应用研究方面又产生了新的兴趣, 如双光子上转换激光器^[2]、双光子光限幅器^[3]、双光子三维光信息存储^[4]及双光子三维荧光显微术等^[5]。本文报道了一种强双光子吸收染料的上转换发光特性及非线性吸收性能, 旨在探索染料在不同波长的发光规律。所用染料为本课题组合成的具有强双光子吸收性质的有机吡啶盐类化合物。

收稿日期 2000-12-05; 收到修改稿日期 2001-01-31

基金项目 国家重点基础研究计划项目(批准号: G1998061402)资助。

作者简介 王东(1974—), 男, 山东大学晶体材料研究所博士生, 主要从事激光与物质的相互作用的研究。 E-mail: zshao@

2 实验

图 1 给出了 HMASPS 的能级示意图。图 2 为该染料在浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中的线性吸收谱及染料的分子式。其中溶剂的影响已被扣除。从线性吸收谱可以看出,在 600 ~ 1200 nm 的波长范围内染料无明显吸收,但其双光子能量落在了线性吸收带内,表明很可能发生双光子吸收。实验中用 Nd:YAG 激光器 (Continuum PY61C-10) 输出的皮秒脉冲经一焦距为 15 cm 的凸透镜聚焦后来抽运盛在 1 cm 长的玻璃比色皿中的 HMASPS 溶液,采用纵向抽运方式。用连接在光栅单色仪 (Hamamatsu C5094) 上的条纹相机 (Hamamatsu C5680) 来测量所激发的荧光。

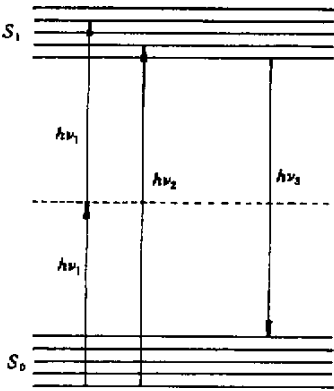


图 1 染料 HMASPS 的能级示意图

Fig.1 Energy level diagram of the dye HMASPS

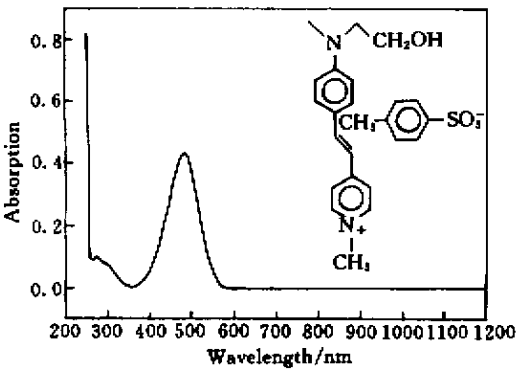


图 2 1 cm 厚 HMASPS 溶液 (1×10^{-5} mol/L) 的线性吸收谱, 溶剂为 DMF

Fig.2 Linear absorption spectra of HMASPS in DMF with 1 cm path and 1×10^{-5} mol/L concentration

为进一步探索其发光性能,用同一 Nd:YAG 激光器抽运的光学参量放大器 (OPA) 测量了染料在 900 ~ 1100 nm 抽运波长范围的超辐射上转换效率。

所用染料光参量放大器在 400 ~ 2000 nm 的范围内可调,输出能量约为 0.8 mJ,实验装置如图 3 所示。滤色片用于滤掉通过样品后的剩余抽运光。上转换效率按以下公式计算

$$\eta = (E_{up}/E_p) \times 100\% \quad (1)$$

其中 E_{up} 和 E_p 分别为上转换能量和抽运能量,由双探头能量计 (EPM 2000 Molelectron) 来测量。将滤色片换为一能滤掉激射光的滤色片,即可测量染料在不同波长的非线性吸收情况。测量过程中输入功率尽可能维持在同一水平上。

3 结果及分析

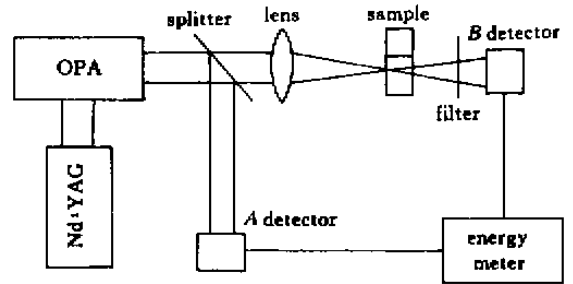


图 3 测试 HMASPS 转换效率和非线性透射率的实验装置示意图

Fig.3 Experimental setup for the measurement of upconversion efficiency and nonlinear transmittance spectra of HMASPS solution

实验中发现当抽运功率超过某一阈值时,在比色皿前后方发出方向性很强的红色超辐射荧光或称为放大自发辐射 (ASE)。图 4 给出了用条纹相机测

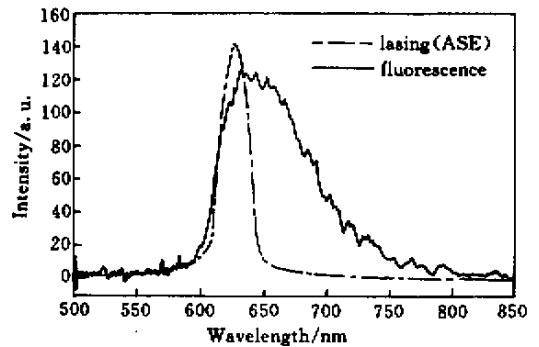


图 4 HMASPS 溶液 (0.05 mol/L) 的双光子超辐射谱和双光子荧光谱, 溶剂为 DMF

Fig.4 TPA induced ASE spectrum of HMASPS solution in DMF with 0.05 mol/L concentration and upconverted fluorescence spectrum

得的双光子超辐射荧光谱,同时也给出了双光子荧光谱。由图 4 可以看出与双光子荧光谱相比超辐射荧光谱谱线比较窄,具有激光的特点。这是由于在抽运过程中所用抽运脉冲为皮秒超短脉冲,具有极高的功率密度,同时染料的双光子吸收截面及发射截面都较大,因而染料所获得的增益比较高,所发射荧光具有受激辐射的特点,具有很强的方向性。

图 5 给出了激射上转换效率的实验结果,从图中可以看出,最高上转换效率 7% 发生在 1000 nm 左右处,在 1064 nm 处上转换效率为 4.3%,所能记录到的最低上转换效率 0.42% 在 1150 nm 处。从 910 nm 开始向短波方向上转换效率开始升高是由于抽运光已开始透过滤色片。从上转换效率曲线还可以看到,左边的曲线要比右边的陡。即在最高上转换效率的左边,随着波长的变短上转换效率下降比较快。我们还测量了其他强双光子吸收染料的上转换效率,其曲线显示出同样的特征。

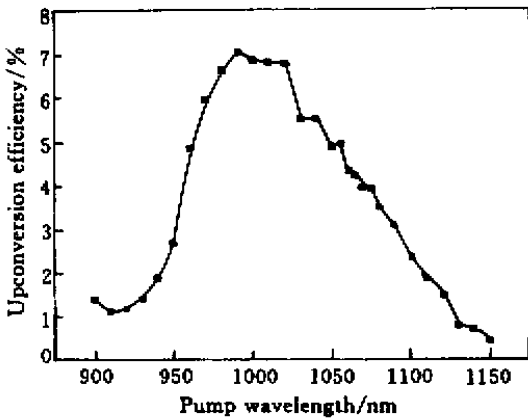


图 5 HMASPS 的 DMF 溶液 (0.05 mol/L) 在不同抽运波长的转换效率谱

Fig.5 Upconversion efficiency spectrum of 1 cm path HMASPS solution in DMF with 0.05 mol/L concentration

通过样品的总透过率可由 $T = E_o/E_i$ 算出。 E_o 为透过能量, E_i 为输入能量。由于在测量范围内样品无线性吸收,可以认为非线性吸收主要是由双光子吸收引起的,非线性透过率可由^[6]

$$T_N = T/T_{lin} \quad (2)$$

来计算,其中 T_{lin} 为高浓度 (0.05 mol/L) 的线性透过率, T_N 为非线性透过率。图 6 给出了测量结果。线性透过率由 Hitachi U-3500 UV-VIS-IR 光谱仪测定。可以看到,样品在 920 nm 处有一非线性吸收峰,位于线性吸收峰的两倍蓝移约 50 nm 处。基于双光子过程的考虑,可由非线性透过率公式^[6]

$$T_{non} = [\ln(1 + I_0 z \beta)] / I_0 z \beta \quad (3)$$

来计算双光子吸收系数。其中 I_0 为输入光强, z 为样品厚度, β 为双光子吸收系数。再由公式^[6]

$$h\gamma\beta = \sigma_2' N_A d_0 \times 10^{-3} \quad (4)$$

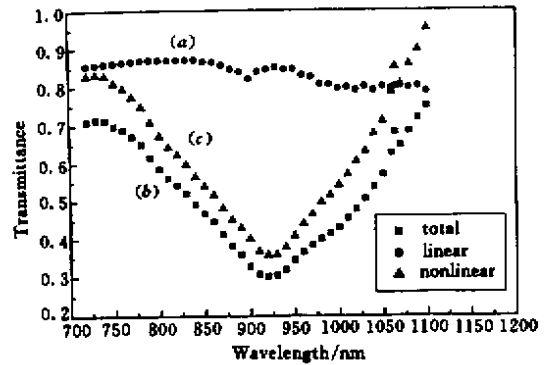


图 6 1 cm 厚 HMASPS 的 DMF 溶液 (0.05 mol/L) 在不同波长的总透过率 (a), 线性透过率 (b) 和非线性透过率 (c)

Fig.6 Total transmittance (a), linear transmittance (b) and nonlinear transmittance (c) of 1 cm path HMASPS solution in DMF with 0.05 mol/L concentration at various wavelengths

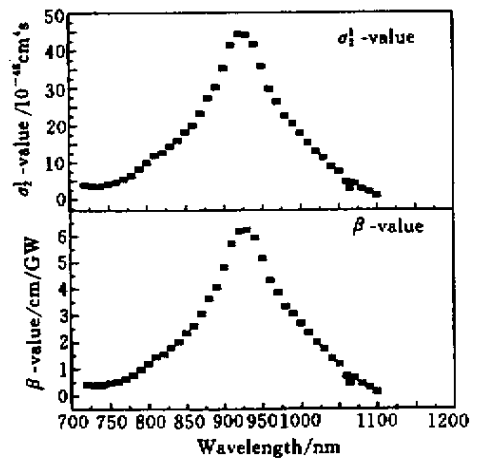


图 7 HMASPS 的 DMF 溶液 (0.05 mol/L) 在不同波长的双光子吸收系数 β 及有效双光子吸收截面 σ_2'

Fig.7 Measured TPA coefficient β and effective molecular TPA cross-section σ_2' of HMASPS solution in DMF with 0.05 mol/L at various wavelengths

来计算双光子吸收截面 σ_2' (单位 $\text{cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photons}$)。其中 h 为普朗克常数, γ 为入射光振动频率, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 为阿佛加德常数, d_0 为染料浓度。图 7 给出了不同波长的双光子吸收系数 β 及双光子吸收截

面 σ_2' 。因为测量过程中可能伴有其他非线性过程(如三光子吸收),故以上 β 和 σ_2' 称为有效双光子吸收系数和有效双光子吸收截面。 σ_2' 最大在 920 nm 处为 $44 \times 10^{-48} \text{ cm}^4\text{s}/\text{photon}$, 在 1064 nm 处为 $2.77 \times 10^{-48} \text{ cm}^4\text{s}/\text{photon}$ 。实验中发现虽然在 920 nm 处吸收最强,但仅能观察到微弱的红色荧光,且不能为探头所探测到。而在吸收不十分强的 990 nm 处荧光转换效率最高,即发射最强与吸收最强相比存在一红移。实验中发现的双光子吸收峰相对两倍线性吸收峰蓝移的现象在其他文献中也有类似的报道^[7]。可以认为这与单双光子不同的吸收跃迁选择定律有关,因为被单光子跃迁所禁戒的某些激发高能态可为双光子跃迁所达到。这样单双光子吸收就会在它们自身所允许的跃迁范围内形成不同的吸收峰,而不是双光子吸收峰正好位于两倍单光子吸收峰处。

参 考 文 献

- 1 M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Bredas *et al.*. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections [J]. *Science*, 1998, **281**(5383): 1653 ~ 1656
- 2 G. S. He, R. Signorini, P. N. Prasad. Two-photon-pumped frequency-upconverted blue lasing in Coumarin dye solution [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(24): 5720 ~ 5726
- 3 J. Oberle, L. Bramerie, G. Jonusauskas *et al.*. Optical-limiting properties of a push-pull diphenyl-butadiene [J]. *Opt. Comm.*, 1999, **169**: 325 ~ 332
- 4 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory [J]. *Science*, 1989, **245**(4920): 843 ~ 845
- 5 W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy [J]. *Science*, 1990, **248**(4951): 73 ~ 76
- 6 Jayant D. Bhawalkar, Guang S. He, Chi-Kyun Park *et al.*. Efficient two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye [J]. *Opt. Comm.*, 1996, **124**: 33 ~ 37
- 7 Mariacristina Rumi, Jeffrey E. Ehrlich, Ahmed A. Heikal *et al.*. Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl) benzene derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 9500 ~ 9510