

双光子吸收几何模型公式的经验修正

李世纯 余交尧
(山东大学物理系) (美国科罗拉多州立大学物理系)

提 要

我们用比较荧光法测量了某些通用激光染料的双光子吸收截面。实验结果表明,其中多数染料的双光子吸收截面的值并不符合 Schäfer 和 Schmidt 提出的几何模型公式^[1]。我们对该公式进行了经验修正,实验结果与修正后的公式计算出的结果符合得很好。

一、引 言

据根 Schäfer-Schmidt 的几何模型理论^[1],染料的双光子吸收截面可表示成:

$$\delta_{\omega} = \frac{1}{3} \sigma_{2\omega} \sigma_{\max} f \frac{w}{c}, \quad (1)$$

式中 σ_{\max} 和 $\sigma_{2\omega}$ 分别是染料在吸收带峰值和激光二次谐波频率处的单光子吸收截面, f 是单光子吸收的振子强度, w 是染料分子的 π 电子云的“厚度”, c 是光速。对一般染料来说, w 的平均值约为 2 \AA , σ_{\max} 、 $\sigma_{2\omega}$ 和 f 均可由染料的吸收光谱求出。这样,便可很方便地由(1)式估算出任一染料对频率为 ω 的基波激光的双光子吸收截面 δ_{ω} 。下面我们简称(1)式为 S-S 公式。

然而,有人对 S-S 公式提出不同看法。如 Hermann 和 Ducing 认为 S-S 公式与实验值偏离过大,他们用自由电子模型理论对若丹明 6G 的双光子吸收截面进行了计算,但计算值与实验值仍有明显偏离^[2]。对这一问题的讨论还可见文献[3], [4]。

在本文中,我们提出一个对 S-S 公式的修正公式,表达如下:

$$\delta_{\omega} = a \sigma_{2\omega} \sigma_{\max} f \frac{\omega}{c} \left\{ 1 + b \left[\frac{\lambda_{2\omega}^2}{(2\lambda_{2\omega} - \lambda_{\max})^2} - 1 \right] \right\}, \quad (2)$$

式中 λ_{\max} 和 $\lambda_{2\omega}$ 分别为染料的吸收带峰值波长和激光二次谐波波长, a 和 b 是由实验确定的两个经验修正因子。

我们用比较荧光法测量了数种通用激光染料在 $1.06 \mu\text{m}$ ($\omega = 9440 \text{ cm}^{-1}$) 的双光子吸收截面,实测值与通过(2)式的计算值比较,结果符合得很好。

二、实验方法与程序

将一高斯分布的聚焦激光光束照射到长度为 L 的染料池上,从垂直于激光光束的方向观测荧光。染料吸收频率为 2ω ($\lambda_{2\omega} = 0.53 \mu\text{m}$) 的激光二次谐波,产生的荧光为单光子荧

光。单光子荧光的强度为:

$$F_1 = \eta_F N \sigma_{2\omega} \int_{-L/2}^{L/2} dz \int_0^\infty 2\pi r dr I_1(r, z) e^{-\alpha(z+L/2)} = \eta_F P_1 (1 - e^{-\alpha L}), \quad (3)$$

式中 P_1 和 $\alpha = N\sigma_{2\omega}$ 分别是频率为 2ω 的入射激光功率和染料单光子吸收系数; N 是染料浓度; η_F 是荧光效率, 即荧光功率与吸收功率之比。 $I_1(r, z)$ 是入射高斯光束的强度。

若以强度为 $I_2(r, z)$, 频率为 ω ($\lambda_\omega = 1.06 \mu\text{m}$) 的激光基波照射到染料池上, 并假设此时染料对频率为 ω 的激光的单光子吸收可以忽略, 则由这束激光产生的染料的双光子荧光 F_2 为:

$$F_2 = \eta_F \delta_\omega N \int_{-L/2}^{L/2} dz \int_0^\infty 2\pi r dr I_2^2(r, z) = \frac{2n(\omega)}{\lambda_\omega} \eta_F N \delta_\omega P_2^2 \tan^{-1}(L/2z_0), \quad (4)$$

式中 P_2 和 δ_ω 分别是频率为 ω 的激光入射功率和染料的双光子吸收截面; z_0 是会聚基波激光光束的瑞利长度, $n(\omega)$ 是染料溶液在波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的折射率。

合并(3)与(4)式, 可得染料的双光子吸收截面为:

$$\delta_\omega = \frac{\lambda_\omega [1 - e^{-N\sigma_{2\omega} L}]}{2n_\omega N \tan^{-1}(L/2z_0)}, \quad (5)$$

(5)式即为用比较荧光法实测染料的双光子吸收截面的基本方程式^[5]。

实验装置如图 1 所示, 光源为 Chromatix 1000 型带有内腔相位匹配二次谐波发生器的调 Q Nd:YAG 激光器。激光器输出的基波 ($\lambda_\omega = 1.06 \mu\text{m}$) 光束经一 Corning OS7-52 型滤光片滤掉激励闪光灯的可见辐射后, 由透镜 M_1 会聚照射到染料池内, 激发染料产生双光子荧光。在染料池侧面置一透镜 M_2 , 将产生的双光子荧光会聚到光栅单色仪的入缝上。用 RCA 1P28 型光电倍增管置于单色仪出缝处测量荧光。实测到的双光子荧光强度为 ηF_2 。 η 是净荧光探测效率, 它与染料池中荧光的自吸收, 光学收集效率, 荧光在单色仪中的损失, 光电倍增管的量子效率都有关。用 Sciotech 38-0101 型能量计测量入射的激光功率 P_2 。测完 ηF_2 和 P_2 后, 将倍频晶体插入激光器的谐振腔内, 使激光器输出频率为 2ω 的激光 ($\lambda_{2\omega} = 0.53 \mu\text{m}$)。将该激光光束经一 Corning OS4-94 型滤光片滤掉 $1.06 \mu\text{m}$ 的辐射后由透镜 M_1 会聚照射到染料池上, 激发染料产生单光子荧光。用上述相同的方法测量激光二次谐波的功率 P_1 和单光子荧光强度 ηF_1 。只要在两次测量中所用装置保持相同, 则两次测量中 η 是相同的, 可以在(5)式中象消去 η_F 一样消去 η 。对(5)式中所需要的其它参量 $\sigma_{2\omega}$ 、 $n(\omega)$ 及 z_0 可用直接测量的方法测出^[5~7]。实验中所用染料溶液均为乙醇。

将所有实验中测到的参量代入(5)式, 即可得出所测染料的双光子吸收截面 δ_ω 。

三、实验结果及对 S-S 公式的修正

我们将不同染料的双光子吸收截面的实验结果列入表 1 中, 同时也列入了先前文献中

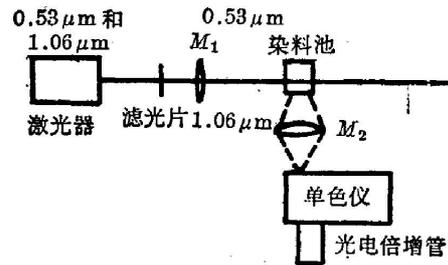


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement

表 1

染 料	吸收带峰值 $\lambda_{\max}(\mu\text{m})$	双光子吸收截面 $\delta(10^{-50}\text{cm}^4\text{sec})$					
		实 验 值		理 论 值			
		我们的测量	其它文献 报道的测量	S-S 公式	自由电子 理 论	经验修正后的 S-S 公式	
					$a=2, b=0$	$a=2, b=8$	
若丹明 560 (若丹明 110)	0.506	0.19 ± 0.10		0.11		0.66	0.21
若丹明 590 (若丹明 6G)	0.530	11 ± 5	$12.9 \pm 6^{[2]}$ $5.5^{[8]}$	2.42	0.62	14.5	13.6
若丹明 610 (若丹明 B)	0.552	12 ± 6	$14.3 \pm 7^{[2]}$ $14^{[8]}$ $13 \pm 2^{[9]}$	1.07		6.47	11.2
若丹明 640 (若丹明 101)	0.575	20 ± 10		0.82		4.83	12.6
DCDC I	0.582	38 ± 10		2.65		16.8	44.9
Oxazine 725	0.645	0.41 ± 0.2		0.017		0.102	0.61

报道的主要测量结果,以作参考。

表 1 还列入了用几何模型理论公式(S-S 公式)和自由电子模型理论的计算结果,以便与实验结果比较*。

从表 1 看出,由 S-S 公式计算的双光子吸收截面值与实验结果比较均偏小,所以最简单的修正方法是修正(1)式中的 $1/3$ 因子,即将(1)式修正为:

$$\delta_{\omega} = a \sigma_{2\omega} \sigma_{\max} f \frac{\omega}{c}, \quad (6)$$

Bradley 取该因子为 $2^{[8]}$, 即取(2)式中的 $a=2$ 和 $b=0$ 。这样修正后的结果也列入表 1 中。可以看出,对若丹明 590, 即 $\lambda_{\max} \cong \lambda_{2\omega}$ 的染料, 计算值与实验值符合得相当好。而对吸收带峰值波长小于 $\lambda_{2\omega}$ 的染料(如若丹明 560), 计算值比测量值偏大; 对吸收带峰值波长大于 $\lambda_{2\omega}$ 的染料(如若丹明 610、640 等), 计算值比测量值偏小。这说明对 S-S 公式仅作 a 因子的简单修正是不够的, 还必须考虑不同染料吸收带峰值波长的影响, 这就是在(2)式中引入 b 修正因子的原因。

根据双光子吸收的量子理论^[10], 对任一频率为 ω 的激光的双光子吸收截面可表示为:

$$\delta_{\omega} \propto \left(\frac{1}{\omega_{\max} - \omega} \right)^2, \quad (7)$$

式中 ω_{\max} 为材料的吸收带峰值频率。如果激光频率恰好为 $\omega_{\max}/2$, 即 $\lambda_{\max} \cong \lambda_{2\omega}$ 时, 则有

$$\delta\left(\frac{\omega_{\max}}{2}\right) \propto \left(\frac{1}{\omega_{\max} - \frac{\omega_{\max}}{2}} \right)^2, \quad (8)$$

所以

* 计算中所需各种染料的吸收光谱是由美国 Exciton 化学公司的 R. N. Steppel 先生提供的。

$$\delta_{\omega} - \delta\left(\frac{\omega_{\max}}{2}\right) \propto \left[\left(\frac{1}{\omega_{\max} - \omega} \right)^2 - \left(\frac{1}{\omega_{\max} - \frac{\omega_{\max}}{2}} \right)^2 \right] \propto \left(\frac{2}{\omega_{\max}} \right)^2 \left\{ \left[\frac{\omega_{\max}}{2(\omega_{\max} - \omega)} \right]^2 - 1 \right\}. \quad (9)$$

若所测染料的 ω_{\max} 彼此相差不太大, 并以 $2\omega = 1/\lambda_{2\omega}$ 和 $\omega_{\max} = 1/\lambda_{\max}$ (在本文中所提到的频率 ω 实际上是指波数) 代入(9)式, 即可得出

$$\delta_{\omega} - \delta\left(\frac{\omega_{\max}}{2}\right) \cong b' \left[\frac{\lambda_{2\omega}^2}{(2\lambda_{2\omega} - \lambda_{\max})^2} - 1 \right], \quad (10)$$

式中 b' 为一常数。

在 $\lambda_{\max} \cong \lambda_{2\omega}$ 时, 从经验出发我们可以认为(6)式是适用的。将(6)式与(10)式联立即可导出(2)式。我们再将(2)式中 a 取为 2, b 取为 8, 最后双光子吸收截面几何模型修正公式的形式为

$$\delta_{\omega} = 2\sigma_{2\omega} \sigma_{\max} f \frac{\omega}{c} \left\{ 1 + 8 \left[\frac{\lambda_{2\omega}^2}{(2\lambda_{2\omega} - \lambda_{\max})^2} - 1 \right] \right\}. \quad (11)$$

根据以上考虑, 我们可以将 b 修正因子称为吸收带峰值修正因子。

由(11)式进行计算的结果也列在表 1 中。用(11)式的计算值与实验值比较可以看出: 计算值均在实验值的误差范围之内, 两者符合得相当好。

美国 Exciton 化学公司 R. N. Steppel 先生为本文所测的各种染料提供了详细的吸收光谱图, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] F. P. Schäfer, W. Schmidt; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1966, **QE-2**, No. 9 (Sep), 357.
- [2] J. P. Hermann, J. Ducing; *Opt. Commun.*, 1972, **6**, No. 2 (Oct), 101.
- [3] B. Foucault, J. P. Hermann; *Opt. Commun.*, 1975, **15**, No. 3 (Nov/Dec), 412.
- [4] F. P. Schäfer, W. Schmidt; *Opt. Commun.*, 1976, **17**, No. 1 (Apr), 11.
- [5] S. C. Li (李世纯), C. Y. She (余交尧); *Opt. Acta*, 1982, **29**, No. 3 (Mar), 281.
- [6] 李世纯; 《科学通报》, 1983, **28**, No. 7 (Apr), 402.
- [7] 李世纯; 《山东大学学报》, (自然科学版), 1983, No. 2 (Jun), 59.
- [8] D. J. Bradley, M. H. B. Hutchinson *et al.*; *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1972, **A329**, No. 1576 (18 Jul), 105.
- [9] I. M. Catalano, A. Cingolani; *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**, No. 10 (15 May), 745.
- [10] R. Loudon; *The Quantum Theory of Light*, (Clarendon Press., Oxford, 1979), 304.

Empirical correction of geometrical model expression of two-photon absorption

LI SHICHUN

(Shandong University, Jinan)

C. Y. SHE

(Colorado State University, U. S. A.)

(Received 12 January 1984)

Abstract

Using a comparative fluorescence method, two-photon absorption cross-section for a number of common laser dyes were measured. It was found that the two-photon absorption cross-section does not follow Schäfer-Schmidt's geometrical model expression for most dyes. A simple empirical correction of Schäfer-Schmidt's expression is proposed. The experimental results are compared with the value predicted by corrected expression and good agreement is obtained.