

酞菁铜染料的反饱和吸收动力学

杨 森 李淳飞 王 惠 张 雷 王玉晓
(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150006)

提 要

本文用速率方程研究了酞菁铜染料氯仿溶液的反饱和和吸收的动力学过程,并用 YAG 倍频调 Q 脉冲激光入射该样品,验证了理论. 通过理论曲线与实验结果的拟合,估算出酞菁铜三重态激发态的吸收截面为 $2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

关键词 酞菁铜, 反饱和吸收, 动力学.

1 引 言

金属有机化合物的反饱和吸收(简称 RSA)是样品透射率随入射激光强度增加而减少的现象,这是由于激发态的光吸收大于基态的光吸收之故. 因此在线性吸收谱的弱吸收处相应的波长区, 较易实现反饱和吸收. 迄今为止反饱和吸收的实验结果比较多^[1,2], 但理论研究较少^[3]. 作者曾用 YAG 倍频调 Q 脉冲激光(波长 532 nm, 脉宽 15 ns)入射酞菁铜氯仿溶液, 通过测量经过样品的能量透射率得到反饱和吸收特性曲线, 并在稳态条件下由速率方程算得样品的透射率随输入光功率密度变化的关系曲线. 在三重态第一激发态吸收截面 σ_T 与基态吸收截面 σ_0 比值取为 12.5 时与实验结果符合较好^[4]. 本文根据酞菁铜的能级结构, 用速率方程理论, 考虑分子数密度随时间变化和光束在介质传播时光强随距离变化, 计算出反饱和吸收特性曲线, 并与实验结果相比, 估算出酞菁铜三重态第一激发态的吸收截面. 文中还分析了酞菁铜溶液在光脉冲作用时间内的瞬态透射率, 各能级分子布居数和各能级分子吸收能量随时间的变化情况, 以及样品的厚度、浓度与不同光脉冲宽度对反饱和吸收的影响.

2 理论分析

酞菁铜分子的能级结构见图 1.

按照文献[4]的分析, 高激发态能级 S_5, S_6 和第一激发态振动能级上的分子布居数密度较小, 可忽略. 酞菁铜分子基态 S_1 、单重态第一激发态 S_2 和三重态第一激发态 S_3 的分子数密度随时间 t 变化的速率方程组及光强随传输距离 z 的变化方程如下:

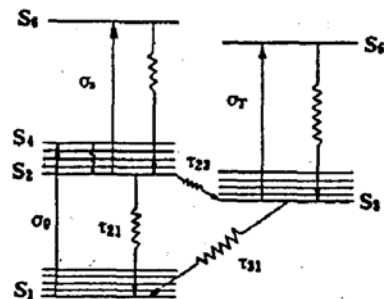


Fig. 1 The energy levels of CuPc

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sigma_0 I/h\nu & 1/\tau_{21} & 1/\tau_{31} & \sigma_0 I/h\nu \\ 0 & -(1/\tau_{21}) - (1/\tau_{23}) & 0 & 1/\tau_{42} \\ 0 & 1/\tau_{23} & -1/\tau_{31} & 0 \\ \sigma_0 I/h\nu & 0 & 0 & -(\sigma_0 I/h\nu) - (1/\tau_{42}) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$dI/dz = -I(\sigma_0 n_1 + \sigma_s n_2 + \sigma_T n_3) \quad (2)$$

初始条件为:

$$\left. \begin{aligned} S_1(t = -\infty) &= N_{\text{总}} = n_1 + n_2 + n_3, \\ S_2(t = -\infty) &= S_3(t = -\infty) = 0, \\ I_L(t, z = 0) &= I_0 f(t) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 $N_{\text{总}}$ 为总分子数密度, $f(t)$ 为入射激光脉冲随时间变化的函数.

理论计算采用如下数据^[4]: 基态吸收截面 $\sigma_0 = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, 单重态与三重态系间跃迁寿命 $\tau_{23} \approx 0.1 \text{ ns}$, 单重态第一激发态至基态跃迁寿命 $\tau_{21} \approx 15 \text{ ns}$, 三重态第一激发态寿命 $\tau_{31} = 10 \text{ ns}$. 并设输入激光脉冲形状为高斯型函数 $f(t) = \exp[-C(t/\Delta t)^2]$, 脉冲宽度 $\Delta t = 15 \text{ ns}$ (实际脉冲作用时间考虑为脉冲宽度的 6 倍). 将以上数据代入方程(1), (2)式用计算机进行数值求解, 可得到如下结果:

1) 通过理论曲线与实验数据的拟合, 得到三重态第一激发态的吸收截面为 $\sigma_T = 2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (见图 2). 即 $\sigma_T/\sigma_0 = 13$, 这说明在激光脉宽大于三重态第一激发态寿命的条件下, 稳态理论与动态理论结果比较接近. 图中曲线 1 为稳态理论曲线^[4], 曲线 2 为动态理论曲线.

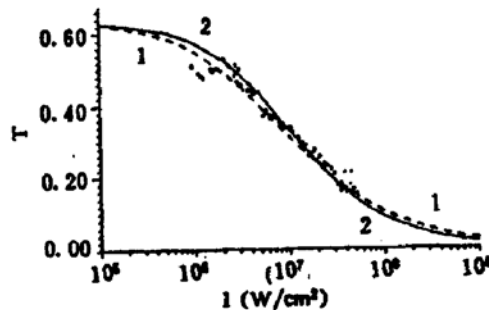


Fig. 2 The theoretical simulations for the RSA experimental results in CuPc: (1) the simulation of steady-state theory, (2) the simulation of dynamic theory

2) 图 3 示出在不同入射光峰值功率密度下, 在激光脉冲作用时间内各能级分子布居数随时间的变化规律. (1) 激光脉宽为 15 ns, 当输入光功率密度较小时 (如 $I_0 = 10^6 \text{ W/cm}^2$), 分子主要布居于基态 (图 3(a)); 随入射功率密度提高 ($I_0 = 10^7 \text{ W/cm}^2$), 由于系际跃迁几率很大, 三重态第一激发态分子布居数增大 (图 3(b)), 直至分子大部分布居于三重态第一激发态 (图 3(c), $I_0 = 10^8 \text{ W/cm}^2$); (2) 激光脉宽为 1.5 ps, 可见随入射光功率密度的提高, 在激光作用过程中, 分子大部分布居于单重态第一激发态. 其中图 3(d) 和 3(e) 分别为 $I_0 = 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 和 $I_0 = 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时各能级分子布居数随时间的变化规律.

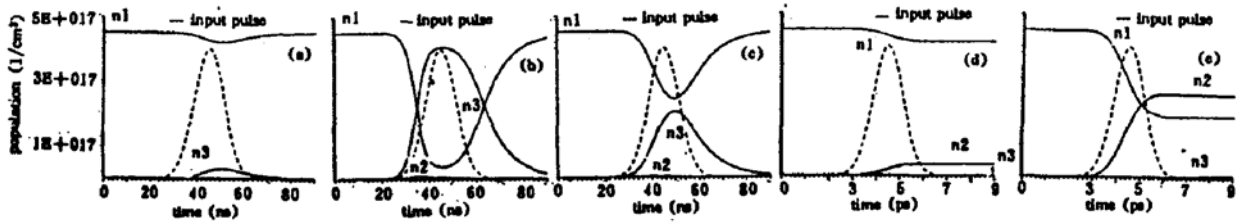


Fig. 3 The populations of different energy levels versus time for different incident peak power densities: (a) $I = 10^6 \text{ W/cm}^2$, (b) $I = 10^7 \text{ W/cm}^2$, (c) $I = 10^8 \text{ W/cm}^2$ for 15 ns pulse and (d) $I = 10^{10} \text{ W/cm}^2$, (e) $I = 10^{11} \text{ W/cm}^2$ for 1.5 ps pulse duration

3) 图 4 示出在以上不同入射峰值功率密度下,对不同的激光脉宽,各能级分子的吸收系数随时间变化的规律.可见对酞菁铜,在激光脉冲宽度大于系际跃迁时间时,在足够大的入射峰值功率密度下 ($I_0 > 10^7 \text{ W/cm}^2$),三重态第一激发态的吸收对于反饱和吸收的贡献是主要的.而在激光脉宽小于系际跃迁时间内,单重态第一激发态对反饱和吸收的贡献是主要的.

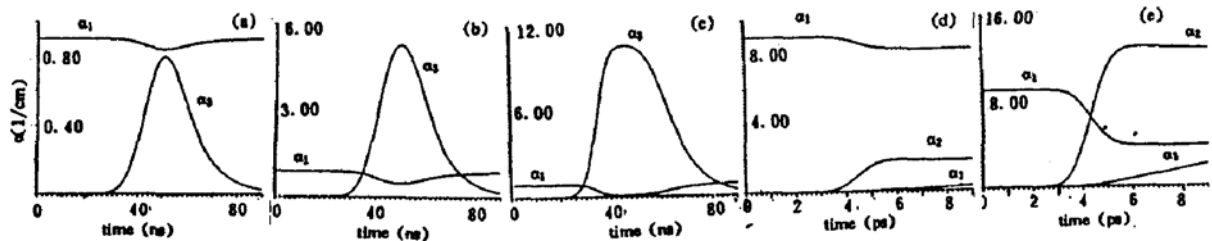


Fig. 4 The absorption of different energy levels versus time for different incident peak power densities: (a) $I = 10^6 \text{ W/cm}^2$, (b) $I = 10^7 \text{ W/cm}^2$, (c) $I = 10^8 \text{ W/cm}^2$ for 15 ns pulse and (d) $I = 10^{10} \text{ W/cm}^2$, (e) $I = 10^{11} \text{ W/cm}^2$ for 1.5 ps pulse duration

4) 图 5 为在 15 ns 激光脉冲作用下样品的瞬态透射率随时间的变化规律,样品厚度取 0.5 cm,浓度取 $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$.可见入射激光峰值功率密度越强,样品透射率下降越快.

5) 图 6 为样品在相同厚度 (0.5 cm) 不同浓度 ($3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$, $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$) 下的透射率随入射光强 (脉宽 15 ns) 变化的规律,可见随入射光强增加,浓度大的样品透射率下降比浓度小的样品较慢.

6) 图 7 为样品在同一浓度 ($7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) 不同厚度 (1 cm, 0.5 cm, 0.1 cm) 下透射率随时间变化的规律 (激光脉冲 15 ns).可见厚样品比薄样品透射率随入射光强增加下降较慢.

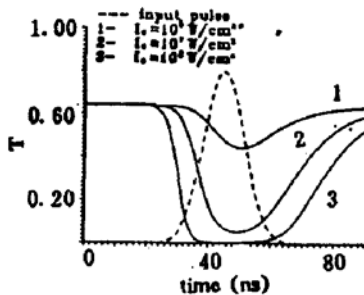


Fig. 5 The transmittance of CuPc versus time for different incident peak power densities

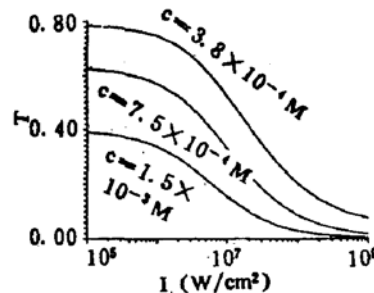


Fig. 6 The transmittance of CuPc versus incident power densities for different concentrations

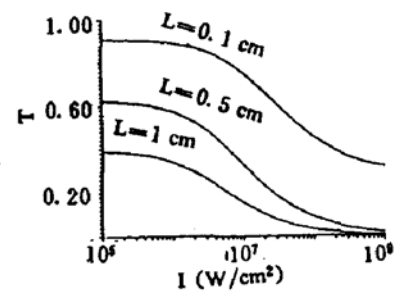


Fig. 7 The transmittance of CuPc versus incident power densities for different thicknesses

3 结 论

本文从理论上研究酞菁铜染料的反饱和吸收动力学过程,分析了在脉冲作用过程中各能级分子布居数和吸收能量随时间变化的规律和透射率随入射峰值光功率密度和时间变化的规律,以及不同浓度和不同厚度情况下样品的透射率随入射光强变化的规律.估算出酞菁铜的三重态第一激发态对反饱和吸收截面.在激光脉宽大于系际跃迁时间的情况下,三重态第一激发态对反饱和吸收的贡献是主要的,而在激光脉宽小于系际跃迁时,单重态第一激发态对反饱和吸收的贡献是主要的.在研制基于反饱和吸收特性的光限幅器时,应适当选择材料的厚度和浓度(或密度),以便得到最佳光限幅效果,还应保证样品有较好的线性透射率.

参 考 文 献

- [1] L. W. Tutt, S. W. McCahon, Reverse saturable absorption in metal cluster compounds. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(12) : 700~702
- [2] L. W. Tutt, Alan Kost, Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions. *Nature*, 1992, **356**(6366) : 225~226
- [3] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, et al., Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins. *Opt. Commun.*, 1985, **56**(1) : 25~29
- [4] 李淳飞,王惠,杨森等, 酞菁铜非共振反饱和吸收的稳态特性, 光学学报, 1993, **13**(3) : 219~223

Dynamics of reverse saturable absorption in copper phthalocyanine

YANG Miao LI Chunfei WANG Hui ZHANG Lei WANG Yuxiao

(Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

(Received 5 November 1992; revised 22 December 1992)

Abstract

In this paper, we have studied the dynamic of reverse saturable absorption in copper phthalocyanine (CuPc) using the rate equation theory. The experimental demonstration is given by using Q-switched YAG laser and CuPc solution. The absorption cross-section of $2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ of triplet excited state is obtained by using theoretical simulation.

Key words copper phthalocyanine, reverse saturable absorption, dynamics.