

有机分子激发态非线性吸收的 瞬态特性研究*

王玉晓 杨 淼 杨 昆 李淳飞

(哈尔滨工业大学物理系, 哈尔滨 150001)

摘 要 提出了一种通过测量单脉冲光的输入与输出波形来研究激发态非线性吸收的新方法, 用这种方法研究了纳秒脉冲作用下类卟啉镉溶液与甲基橙溶液的三重激发态的非线性吸收特性, 前者为反饱和吸收现象, 后者是由饱和吸收转化为反饱和吸收的新现象。实验结果验证了理论模拟的正确性。

关键词 激发态, 非线性吸收, 瞬态特性。

1 引 言

作者曾对有机材料的非线性吸收进行了一系列的研究, 包括饱和吸收、反饱和吸收^[1-3], 反饱和吸收转变为饱和吸收^[4-5]。一般研究非线性吸收的实验方法是测量样品的输入脉冲能流密度 F_{in} 和输出脉冲能流密度 F_{out} , 从而得到能量透射率 $T = F_{out}/F_{in}$ 随输入脉冲能流密度 F_{in} 变化的关系。这种方法需要对一系列不同强度的激光脉冲进行测量。理论模拟时必须对不同强度的脉冲进行积分, 工作较为繁杂。本文提出用单脉冲输入样品, 分别测量输入和输出光强随时间变化的波形, 逐点计算在单脉冲时间范围内各个时刻的功率透射率 $T = I_{out}/I_{in}$, 得到功率透射率 T 随时间 t 的变化曲线, 从而可以获得功率透射率随输入光强变化的规律。这种方法简单、直观、实时地反映材料的非线性吸收特性, 而且易于与理论计算结果比较。

本文用这种方法从理论和实验两方面研究了类卟啉镉氯仿溶液和甲基橙水溶液的三重态激发态的瞬态非线性吸收特性。在类卟啉镉氯仿溶液中呈现反饱和吸收效应, 而在甲基橙水溶液中首次发现由饱和吸收向反饱和吸收转化的新现象。用多能级模型与速率方程理论对上述瞬态现象进行了分析, 指出此现象产生的原因来自高激发态的贡献, 并给出了实现这种现象的条件。

2 理论与分析

有机分子的能级结构一般存在单重态 (S) 和三重态 (T) 两套能级系统, 一般单重态和三重态之间是禁戒跃迁, 但某些特定分子, 由于自旋-轨道耦合增强而使得系际跃迁量子产率

* 国家自然科学基金、黑龙江省自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 9 月 22 日; 收到修改稿日期: 1996 年 1 月 22 日

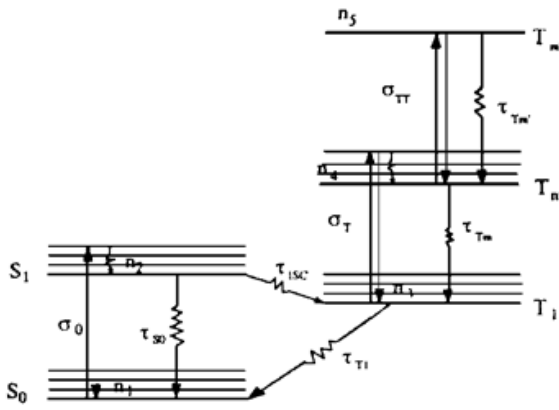


Fig. 1 The energy-level diagram of organic molecules

较大。在本文的实验中所用激光的脉宽(8 ns)远大于样品的系际跃迁时间(0.1~1 ns),因而三重激发态的吸收起主要作用,单重高阶激发态的吸收可以忽略,这时能级结构如图1所示。

处于基态 \$S_0\$ 的分子以吸收截面 \$\sigma_0\$ 吸收入射光子跃迁至单重第一激发态 \$S_1\$, 其中少部分通过无辐射跃迁返回基态, 大部分则通过系际跃迁至三重第一激发态 \$T_1\$, 系际跃迁时间为 \$\tau_{ISC}\$。处于三重第一激发态上的分子可通过无辐射弛豫返回基态(寿命 \$\tau_{T_1}\$), 也可吸收光子以吸收截面 \$\sigma_T\$ 跃迁至三重高阶激发态 \$T_m\$。布居于三重高阶激发态 \$T_m\$ (寿命 \$\tau_{T_m}\$) 上的分子也可能吸收光子

进一步向更高的激发态跃迁(吸收截面为 \$\sigma_{TT}\$)。设单重激发态的光吸收可以忽略, 且忽略单重第一激发态 \$S_1\$ 和三重态高阶激发态 \$T_m\$ 的分子布居, 只考虑基态和三重激发态的吸收, 该分子系统的速率方程为:

$$n_1 + n_3 + n_4 = N \quad (1)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{\sigma_0 I n_1}{h\nu} - \frac{\sigma_T I n_3}{h\nu} - \frac{n_3}{\tau_{T_0}} + \frac{n_4}{\tau_{TT}} \quad (2)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{\sigma_T I n_3}{h\nu} - \frac{n_4}{\tau_{TT}} \quad (3)$$

同时考虑光在样品中的传播方程:

$$\frac{dI}{dz} = -I(\sigma_0 n_1 + \sigma_T n_3 + \sigma_{TT} n_4) \quad (4)$$

设入射激光脉冲为高斯型时间函数, 利用样品的光物理参数, 通过对速率方程组和光传播方程的联立数值求解, 可以得到样品在输入脉冲的作用下, 其功率透射率 \$T\$ 随激光作用的时间的变化关系, 理论处理方法参见文献[1]。下面研究在单一脉冲作用下三重激发态的光物理参数以及入射激光峰值功率分别对样品瞬态非线性吸收特性的影响。为了理论分析方便, 本文给出在波长 532 nm 处类卟啉镉的基本参数, 如表 1 所列。并假设样品的厚度为 5 mm, 反饱和吸收样品的线性透射率为 50%; 而对饱和吸收的样品假设其线性透射率为 10%, 基态吸收截面 \$\sigma_0\$ 为 \$5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\$, 其它光物理参数与类卟啉镉的相同, 高阶激发态的吸收截面和能级寿命由讨论条件决定。

Table 1. The photophysical parameters of (TXP) Cd¹⁵¹

\$\sigma_0\$ (cm ²)	\$\sigma_s\$ (cm ²)	\$\sigma_T\$ (cm ²)	\$\tau_{S_0}\$	\$\tau_{T_1}\$	\$\tau_{ISC}\$
\$1.3 \times 10^{-17}\$	\$1.0 \times 10^{-16}\$	\$3.5 \times 10^{-17}\$	0.1 ns	100 ns	0.11 ns

2.1 三重态高阶激发态吸收截面对非线性吸收特性的影响

如果三重态高阶激发态寿命与入射激光脉宽可比, 假设 \$\tau_{T_m}\$ 为 1 ns 则三重高阶激发态对非线性吸收的贡献不能忽略, 在其吸收截面不同的情况下得到理论曲线如图 2 所示, 图 2 中虚线表示归一化输入脉冲。图 2(a) 为反饱和吸收情况, 即 \$\sigma_T > \sigma_0\$, 其中曲线 1, 2, 3 分别对应于 \$\sigma_{TT} > \sigma_T\$, \$\sigma_{TT} \approx \sigma_T\$ 和 \$\sigma_{TT} < \sigma_T\$ 三中情况。从图中可以看出, 当高阶激发态吸收截面小于第一激发态吸收截面时, 在较强入射光作用下, 介质的吸收由反饱和吸收向饱和吸收转化(曲

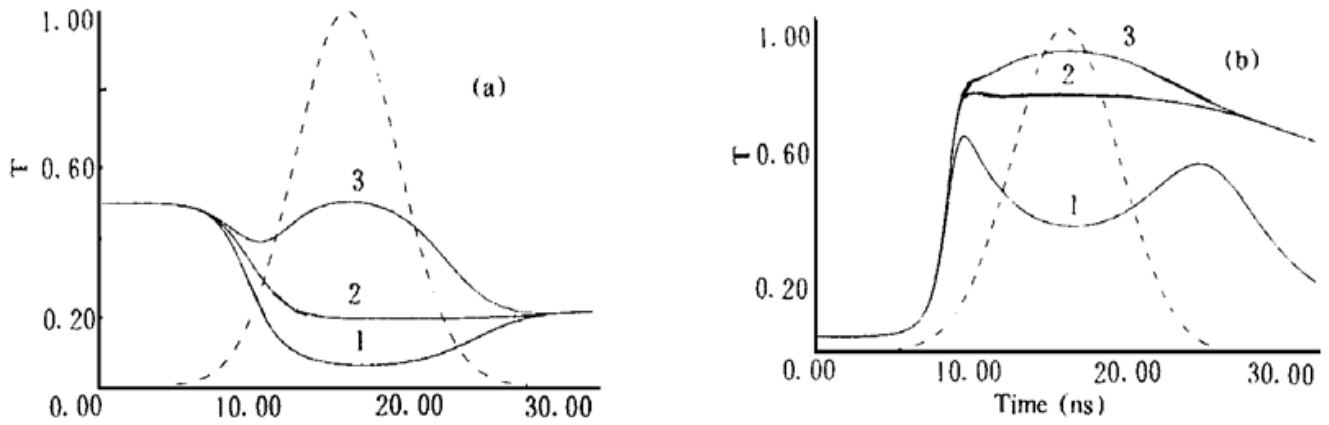


Fig. 2 The influence of high excited states absorption cross-section on nonlinear absorption. (a) The character of reverse saturable absorption for (1) $\sigma_{TT} > \sigma_T$, (2) $\sigma_{TT} \approx \sigma_T$ and (3) $\sigma_{TT} < \sigma_T$, respectively; (b) The character of saturable absorption for (1) $\sigma_{TT} > \sigma_T$, (2) $\sigma_{TT} \approx \sigma_T$ and (3) $\sigma_{TT} < \sigma_T$, respectively

线 3)。图 2(b) 为饱和吸收情况, 即 $\sigma_T < \sigma_0$, 其中曲线 1, 2, 3 分别对应于 $\sigma_{TT} > \sigma_T$ 、 $\sigma_{TT} \approx \sigma_T$ 和 $\sigma_{TT} < \sigma_T$ 三种情况。可见, 如果高阶激发态吸收截面比第一激发态的小, 样品的非线性吸收表现为饱和吸收(曲线 3), 而当高阶激发态的吸收截面大于第一激发态吸收截面时, 在光强较强时会出现由饱和吸收向反饱和吸收转化(曲线 1)。

由以上讨论可得: 材料的三重高阶激发态与第一激发态吸收截面之间的关系对材料的非线性吸收特性有决定性的影响, 当 $\sigma_0 > \sigma_T < \sigma_{TT}$ 时, 材料的非线性吸收特性由饱和吸收转化为反饱和吸收, 而当 $\sigma_0 < \sigma_T > \sigma_{TT}$ 时, 表现为反饱和吸收转化为饱和吸收。

2.2 三重态高阶激发态寿命对瞬态非线性吸收特性的影响

若各态的吸收截面和能级寿命不变, 而三重态高阶激发态的能级寿命 τ_m 不同时, 得到瞬态非线性吸收的理论曲线如图 3 所示, 图 3(a) 对应 $\sigma_0 < \sigma_T > \sigma_{TT}$, 即反饱和吸收情况, 曲线 1, 2, 3 分别对应于 $\tau_m = 1$ ps, $\tau_m = 1$ ns 和 $\tau_m = 10$ ns, 与以上分析相似, 当高阶激发态能级寿命足够长时, 在强的输入激光作用下, 分子能够布居于三重高阶激发态, 由于此态的吸收比较弱, 从而出现非线性吸收从反饱和吸收向饱和吸收转变的现象。图 3(b) 满足 $\sigma_0 > \sigma_T < \sigma_{TT}$, 即饱和吸收情况, 曲线 1, 2, 3 分别对应于 $\tau_m = 0.1$ ns, $\tau_m = 1$ ns 和 $\tau_m = 100$ ns, 可见, 随着高阶激发态能级寿命的增加, 它对非线性吸收的贡献逐渐增强, 当寿命长到使得粒子数能在高激发态上有一定的布居时, 由于它的贡献使非线性吸收出现饱和吸收向反饱和吸收转变。

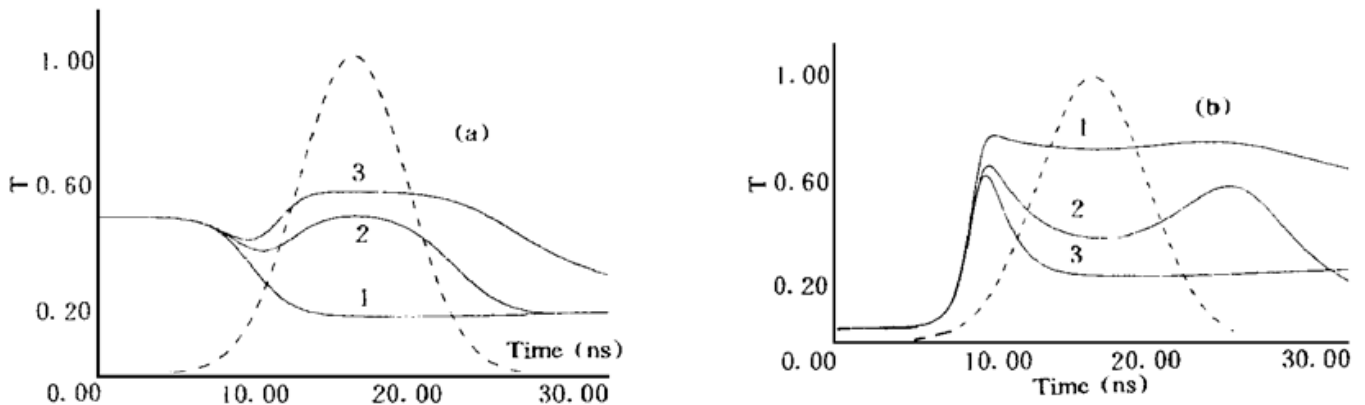


Fig. 3 The influence of the lifetime of high excited states on nonlinear absorption. (a) The character of nonlinear absorption for $\sigma_0 < \sigma_T > \sigma_{TT}$, where the lifetimes of τ_m are 1 ps (1), 1 ns (2) and 10 ns (3), respectively; (b) The character of nonlinear absorption for $\sigma_0 > \sigma_T < \sigma_{TT}$, where the lifetimes of τ_m are 0.1 ns (1), 1 ns (2) and 100 ns (3), respectively

由此可见, 高阶激发态的能级寿命, 对材料的非线性吸收特性也有重要的作用, 只有能

级寿命较长, 粒子才能布居于此态, 吸收截面的大小才能起到作用。如果材料的其它参数已知, 可以利用单一脉冲的透射率随时间的变化测量其高阶激发态的能级寿命。

2.3 入射激光脉冲峰值功率对非线性吸收瞬态特性的影响

如果高阶激发态寿命足够长, 此时输入脉冲峰值功率大小对非线性吸收的影响如图 4 理论曲线所示。图 4(a) 中曲线 1, 2, 3 分别对应于 $I_0 = 10^6$, $I_0 = 10^7$ 和 $I_0 = 10^8 \text{ W/cm}^2$, 且满足 $\sigma_0 < \sigma_r > \sigma_{rr}$, 即反饱和吸收情况, 同样, 在低的输入脉冲功率下, 只表现为反饱和吸收, 随输入脉冲功率的增加, 材料的非线性吸收逐渐呈现出瞬态反饱和-饱和吸收效应。图 4(b) 中曲线 1, 2, 3 分别对应于峰值功率 $I_0 = 10^6$, $I_0 = 10^7$ 和 $I_0 = 10^8 \text{ W/cm}^2$, 且满足 $\sigma_0 > \sigma_r < \sigma_{rr}$, 即饱和吸收情况, 从图中可以看出, 在低的输入脉冲功率下, 只表现为饱和吸收, 随着输入脉冲功率的增加, 材料的非线性吸收逐渐呈现出饱和-反饱和吸收效应, 而且随脉冲功率密度的增加, 材料在脉冲作用过程中饱和越快, 反饱和吸收出现越早。

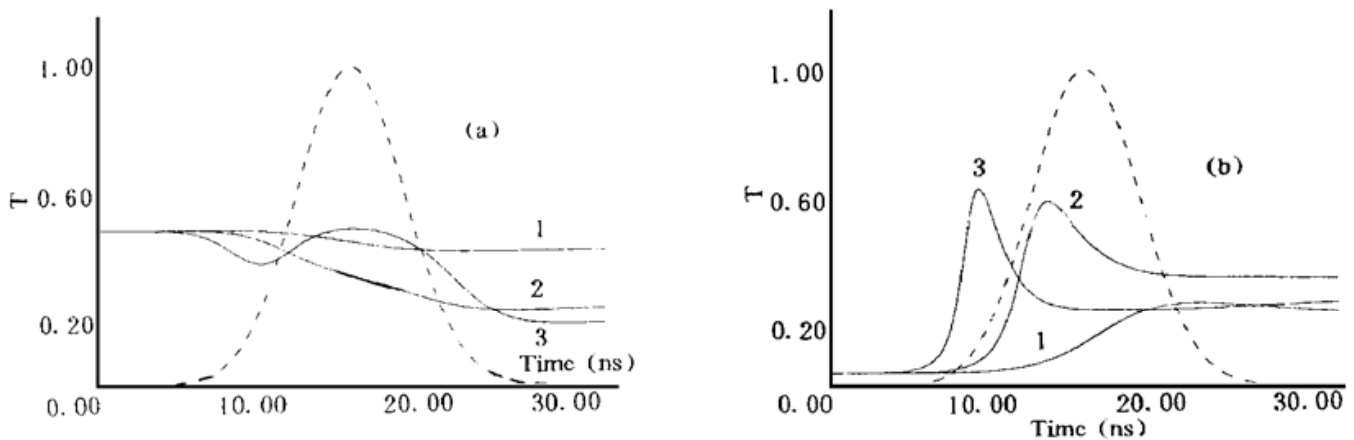


Fig. 4 The influence of the incident power on nonlinear absorption. The character of nonlinear absorption for (a) $\sigma_0 < \sigma_r > \sigma_{rr}$ and (b) $\sigma_0 > \sigma_r < \sigma_{rr}$, respectively. Where the incident power are 10^6 (1), 10^7 (2) and 10^8 W/cm^2 (3), respectively

由此可以得到这样的结论, 高阶激发态非线性吸收是有一定的功率阈值, 只有超过这一阈值, 在高阶激发态上积累的粒子数才会足够多, 它对非线性吸收的贡献才能表现出来, 因此通过测量不同的峰值功率的瞬态透射率可以研究非线性吸收的变化特性。

3 实 验

实验采用的样品分别为类卟啉镉的氯仿溶液和甲基橙的水溶液, 放置在内壁厚度为 5 mm 的比色皿中, 线性透射率分别为 50% 和 10%, 其基态吸收谱如图 5 所示, 由基态吸收谱可以看出, 类卟啉镉在 532 nm 波长处的线性吸收较弱, 一般会出现反饱和吸收; 而甲基橙在 532 nm 波长处的线性吸收较强, 一般会出现饱和吸收。

由 Continuum Np70 Nd:YAG 激光系统发出的 8 ns 脉冲激光, 经倍频晶体后输出 532 nm 激光分为两束, 一束直接送入 Rjp-735 能量计探头, 用于监测输入能量; 另一束经透镜聚焦后入射至样品, 经过样品后的出射光送入光电二极管, 然后送入 Boxcar, 用于监测脉冲输入和输出波形。测得类卟啉镉和甲基橙的输入与输出脉冲波形如图 6 所示, 对应输入脉冲峰值功率为 $8 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 。图 7(a)、图 7(b) 是相应的透射率随时间的变化情况, 对于类卟啉镉, 由于三重第一激发态吸收截面大于基态吸收截面, 而且高阶激发态的寿命较短, 它对非线性吸收的贡献可以忽略, 因此整个脉冲过程仅表现为反饱和吸收。在一般情况下, 由于高阶激发态的寿命很短, 其吸收截面也很小, 因此可以忽略其影响。但如果高阶激发态寿命长

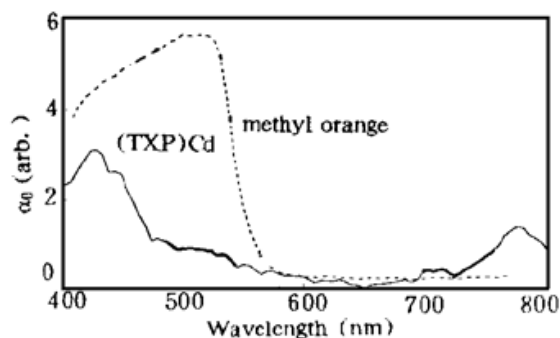


Fig. 5 The linear absorption spectrum of methyl orange (a) and (TXP)Cd (b)

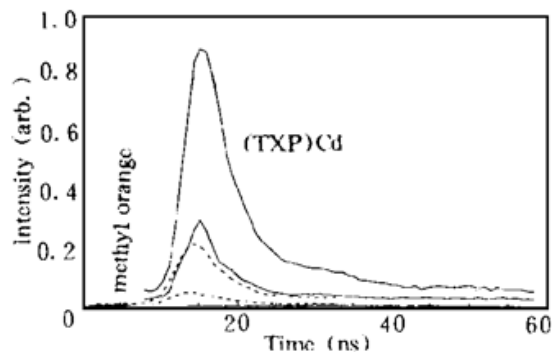


Fig. 6 The temporal profile of the input and output laser pulses versus the time. Where (a) for methyl orange(a) and (b) for (TXP)Cd

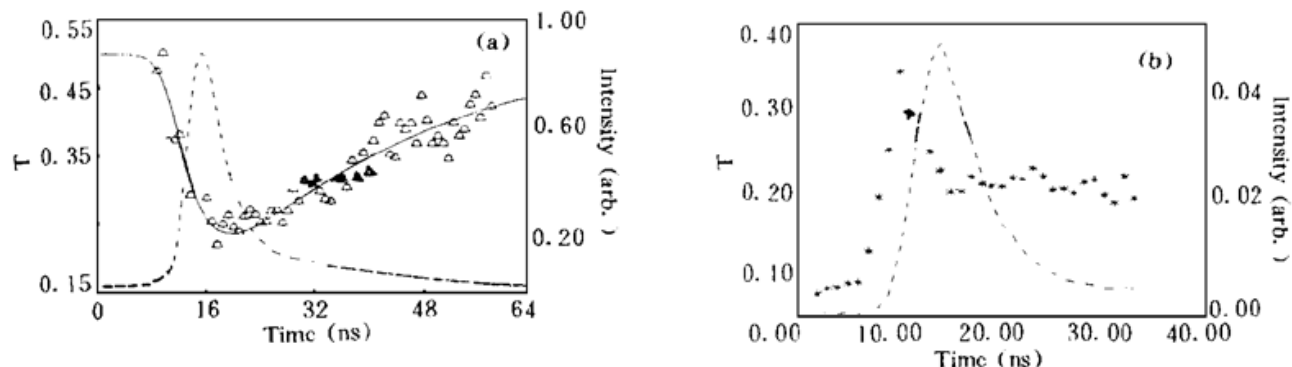


Fig. 7 The variation of transient transmittance versus the time during a single pulse, where (a) for methyl orange (a) and (b) for (TXP)Cd, the dash line denotes incident laser pulse

到入射脉宽的量级, 则它对非线性吸收的影响必须加以考虑。由甲基橙测量结果可以看出, 在输入脉冲的前沿, 随输入功率的增加, 瞬态透射率增加, 样品表现为饱和吸收效应, 而在高脉冲功率作用下, 瞬态非线性吸收由饱和吸收向反饱和吸收转化。作者认为分析这种现象是由于高阶激发态对非线性吸收的贡献所引起的。由于入射激光波长位于甲基橙线性吸收峰附近, 基态吸收截面较大, 材料表现饱和吸收, 但如果瞬态峰值光强足够大, 基态粒子被抽空, 此时若三重态高阶激发态寿命较长, 且吸收截面大于三重第一激发态, 则在此两能级之间会发生反饱和吸收效应。

利用类卟啉镉氯仿溶液的实验参数和吸收截面和能级寿命(表 1)进行理论计算, 数值模拟结果如图 7(a) 中的实线, 可见理论计算同实验结果复合得很好; 由于尚不知道甲基橙水溶液的吸收截面和能级寿命的参数, 只能对理论分析作定性说明。

4 结 论

本文提出了用测量单一脉冲的输入与输出波形技术来观测样品的非线性吸收, 利用此技术可以有效和直观地测量非线性吸收的转化过程, 同时利用瞬态的功率透射率随时间的变化关系可以有效地分析样品的光学物理参数的大小, 例如分析激发态各能级的吸收截面和能级寿命对非线性吸收的影响, 从而准确地掌握材料的非线性吸收的变化机制。

本文利用类卟啉镉氯仿溶液为样品, 用 8 ns 的单脉冲演示了瞬态反饱和吸收现象; 在甲基橙水溶液样品中, 发现了由饱和吸收向反饱和吸收转化的非线性吸收效应。用多能级模型对上述效应进行了分析, 并对非线性吸收瞬态效应机制进行了理论分析, 得出以下结论:

材料的高阶激发态能够影响非线性吸收的必要条件是: 材料的激发态寿命必须足够大,

使得分子可以布居在高阶激发态;同时激发态的吸收截面大小决定非线性吸收的特性,当材料的第一三重激发态吸收截面比基态和高阶激发态的吸收截面都小,则材料的非线性吸收表现为饱和吸收-反饱和吸收;如果第一激发态吸收截面比基态和高阶激发态的吸收截面都大,则材料将呈现反饱和-饱和吸收的非线性吸收现象。

入射到样品的脉冲峰值功率必须足够大才能把粒子激发到高阶激发态,因而足够强的激光功率是实现材料非线性吸收的充分条件。

通过以上研究,对高阶激发态吸收对分子系统非线性吸收的影响也有了更加深入的了解。单脉冲方法为以后研究非线性吸收特性提供了一种简便的新方法。

参 考 文 献

- [1] Chunfei Li, Lei Zhang, Miao Yang *et al.*, Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine. *Phys. Rev. (A)*, 1994, **49**(2): 1149~ 1157
- [2] Chunfei Li, Lei Zhang, Ruibo Wang *et al.*, Dynamics of reverse saturable absorption and all-optical switching in C₆₀. *J. Opt. Soc. Amer. (B)*, 1994, **11**(8): 1356~ 1360
- [3] 李淳飞, 王玉晓, 国风云等, C₆₀介质反饱和吸收动力学. *物理学报*, 1993, **42**(8): 1236~ 1244
- [4] Jinhai Si, Miao Yang, Yuxiao Wang *et al.*, Nonlinear excited state absorption in cadmium texaphyrin solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(23): 3083~ 3085
- [5] Jinhai Si, Miao Yang, Yuxiao Wang *et al.*, Nonlinear absorption in metallo-porphyrin-like. *Opt. Commun.*, 1994, **109**(7): 487~ 491

Study of Transient Characteristic of Excited-State Nonlinear Absorption by Single Laser Pulse

Wang Yuxiao Yang Miao Yang Kun Li Chunfei

(Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 22 September 1995; revised 22 January 1996)

Abstract A new method for studying excited-state nonlinear absorption through measuring the temporal profile of input and output single laser pulses was presented. Using this method, the transient excited-state nonlinear absorption of the solution of cadmium-texaphyrin-like in chloroform ((TXP) Cd) and the solution of methyl orange are demonstrated by the ns laser pulse. The reverse saturable absorption in (TXP) Cd and the combination of saturable absorption and reverse saturable absorption in methyl orange are observed, respectively. The theoretical simulations agree well with the experiment results.

Key words excited-state, nonlinear absorption, transient characteristic.