

有机分子系统中反饱和吸收向饱和吸收转化的条件

邓晓旭 张学如 王玉晓 宋瑛林 刘树田 李淳飞
(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

摘 要 由多能级稳态速率方程导出反饱和吸收向饱和吸收转化的能级参数条件和阈值光强, 并与动态理论导出的结果作了比较, 讨论了阈值光强在光限幅材料设计中的应用。

关键词 速率方程, 阈值光强, 光限幅。

1 引 言

非线性吸收是介质的吸收系数依赖于光强的现象。它具有两种相反的效应: 吸收系数随光强的增加而减小, 称为饱和吸收(SA); 吸收系数随光强的增加而增加, 称为反饱和吸收(RSA)。60年代以来, 由于饱和吸收在激光脉冲压缩中的应用, 促使人们研究了多种材料的饱和吸收特性^[1-3]。近几年, 由于反饱和吸收在光限幅器等光子器件中的应用, 吸引了人们对材料反饱和吸收特性的关注, 其中, 有机材料研究较多^[4, 5]。对非线性吸收的进一步研究, 发现两种吸收效应可以相互转化。1993年, Hughes等人在皮秒激光脉冲入射有机材料 HIT-CI 的实验中, 发现反饱和吸收向饱和吸收转化的现象^[6]。本文由单重态多能级分子模型出发, 采用速率方程理论, 研究了有机分子系统中反饱和吸收向饱和吸收转化的条件, 并将稳态条件和动态条件的结果相比较, 研究了阈值光强对材料吸收特性的影响, 讨论了分子各能级吸收截面、能级寿命与阈值光强的关系。

2 反饱和吸收向饱和吸收转化的阈值光强

激光与有机分子作用的非线性吸收过程可采用四能级分子模型描述。当入射激光脉宽小于系间跃迁时间, 可忽略三重态的作用。分子能级如图 1 所示, 其中 s_0 为基态电子能级, s_1 、 s_2 、 s_3 为单重态激发态电子能级。频率为 ω 的光入射分子系统时, 基态分子被激发到激发态。处于 s_0 、 s_1 、 s_2 能级的分子可能同时吸收频率为 ω 的光子而分别以吸收截面 σ_{10} 、 σ_{21} 、 σ_{32} 跃迁到上一级电子能级。一般有机分子在室温下受激辐射强度很弱, 可以忽略。单重态四能级模型的速率方程和光传输方程为^[7]

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\sigma_{10}N_0 \frac{I}{\hbar\omega} + \frac{N_1}{\tau_{01}}, \\ \frac{dN_1}{dt} &= \sigma_{10}N_0 \frac{I}{\hbar\omega} - \sigma_{21}N_1 \frac{I}{\hbar\omega} - \frac{N_1}{\tau_{01}} + \frac{N_2}{\tau_{12}}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= \sigma_{21}N_1 \frac{I}{\hbar\omega} - \frac{N_2}{\tau_{12}}, \\ N_0 + N_1 + N_2 &= N, \\ \frac{dI}{dz} &= -(\sigma_{10}N_0 + \sigma_{21}N_1 + \sigma_{32}N_2)I, \end{aligned} \right\} (1)$$

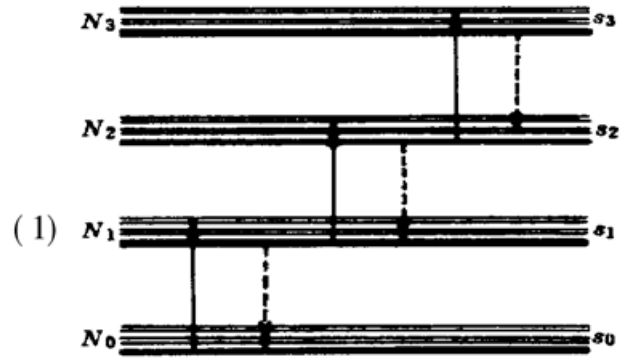


Fig. 1 Molecular energy-level diagram

其中, 能级 s_0 、 s_1 、 s_2 、 s_3 粒子数布居分别为 N_0 、 N_1 、 N_2 、 N_3 , N 是总粒子数布居, s_1 、 s_2 态能级寿命分别为 τ_{01} 、 τ_{12} , I 是入射光强, z 是光传输方向。

当入射激光脉宽远大于各能级寿命时, 可作稳态处理。稳态近似下, $N_i = 0$, 介质的非线性吸收系数为

$$\alpha = \sigma_{10}N_0 + \sigma_{21}N_1 + \sigma_{32}N_2 = \alpha_0 \frac{(I/I_s)R + 1 + R'R(\tau_{12}/\tau_{01})(I/I_s)^2}{(I/I_s) + 1 + R(\tau_{12}/\tau_{01})(I/I_s)^2}, \quad (2)$$

其中, $I_s = \hbar\omega/(\sigma_{10}\tau_{01})$, $R = \sigma_{21}/\sigma_{10}$, $R' = \sigma_{32}/\sigma_{10}$ 。

非线性吸收系数 α 随光强单调变化的特性决定了样品的吸收类型。对(2)式求导,

$$d\alpha/dI = F(I)/[(I/I_s) + 1 + R(\tau_{12}/\tau_{01})(I/I_s)^2]^2, \quad (3)$$

其中,

$$F(I) = \left(-\frac{R^2}{I_s^3} \frac{\tau_{12}}{\tau_{01}} + RR' \frac{\tau_{12}}{\tau_{01}} \frac{1}{I_s^3}\right) I^2 + \left(2RR' \frac{\tau_{12}}{\tau_{01}} \frac{1}{I_s^2} - 2\frac{R}{I_s^2} \frac{\tau_{12}}{\tau_{01}}\right) I + \frac{(R-1)}{I_s},$$

当 $d\alpha/dI = 0$ 时, 发生反饱和吸收和饱和吸收相互转变, 对应的光强定义为转化的阈值光强。分析(3)式, 若 α 由单调上升变为单调下降, 当吸收截面满足 $\sigma_{21} > \sigma_{32}$ 、 $\sigma_{21} > \sigma_{10}$, 且光强达到阈值光强 I_c 时,

$$I_c = \frac{(R' - 1) + \sqrt{(R' - 1)^2 + (R - R')(R - 1)(\tau_{01}/\tau_{12})(1/R)}}{R - R'} I_s, \quad (4)$$

这时, 发生反饱和吸收向饱和吸收的转化。若 α 单调上升, 当吸收截面满足 $\sigma_{32} > \sigma_{21} > \sigma_{10}$ 时, 只发生反饱和吸收, 而不发生转化。

由以上分析可见, 阈值光强 I_c 由材料能级参数如吸收截面和能级寿命、以及饱和光强 ($I_s = \hbar\omega/\sigma_{10}\tau_{01}$) 共同确定。图 2 是阈值光强 I_c 与 R 和 R' 的变化曲线。

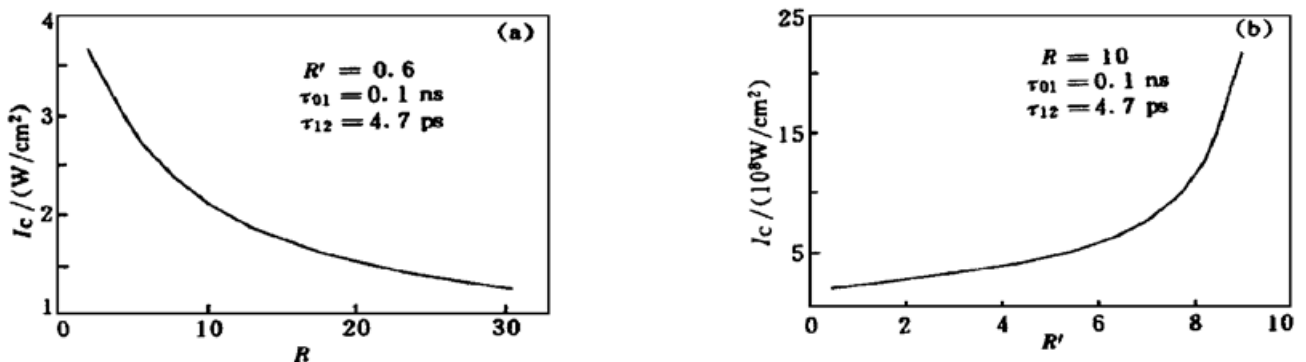


Fig. 2 Threshold intensity vs R and R' . Ground-state absorption cross section σ_{10} was set equal to $2.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$

图 3 是阈值光强 I_c 与 τ_{01} 和 τ_{12} 的变化曲线。 I_c 随 $\sigma_{21}(R)$ 、 τ_{01} 和 τ_{12} 的增大而减小, 随 $\sigma_{32}(R')$ 的增大而增大。

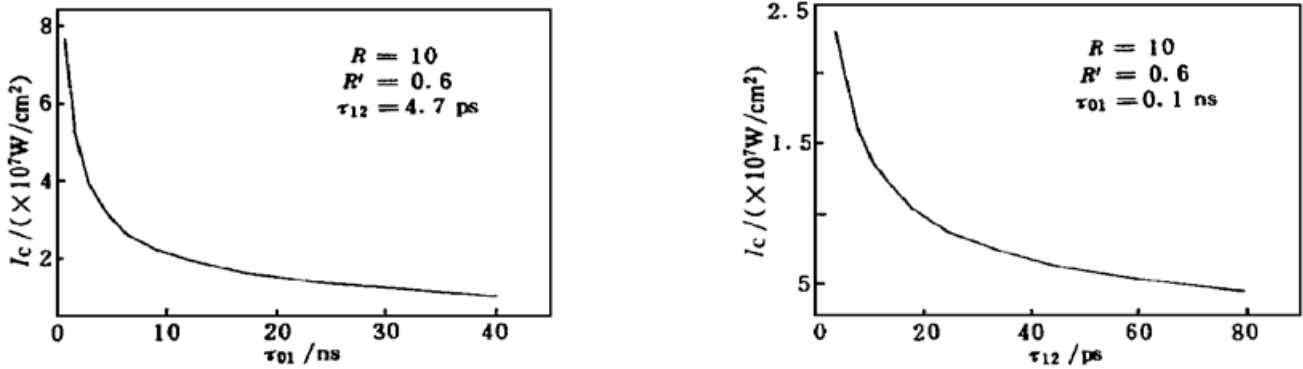


Fig. 3 Threshold intensity vs τ_{01} and τ_{12} . Ground-state absorption cross section σ_{10} was set equal to $2.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$

3 动态研究

一般情况下, 皮秒激光脉冲宽度都短于各能级寿命, 必须用动态速率方程处理。采用数值方法解速率方程(1)式时, 假定入射脉冲在时间和空间上为高斯分布,

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{r}{2r_0}\right)^2\right], \quad (5)$$

其中, τ 为激光脉宽, r_0 为光斑半径。初始粒子数分布为

$$N_{1,2} = 0, \quad N_0 = N, \quad (6)$$

可得到不同能级参数的动态透射率曲线。讨论以下几种情况:

1) 改变高激发态吸收截面 σ_{32} , 非线性吸收特性发生变化。图 4 给出了不同 σ_{32} 时, 反饱和和吸收向饱和吸收转化的动态透射率曲线。其中曲线 a 为第一激发态吸收截面大于基态吸收截面和高激发态吸收截面, 出现反饱和和吸收向饱和吸收转化; 曲线 b 为高激发态吸收截面增

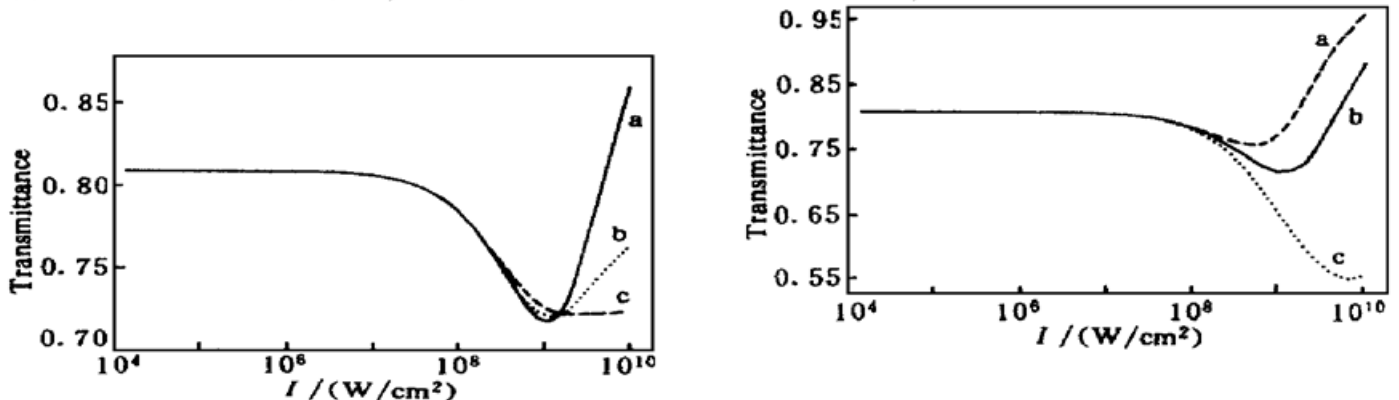


Fig. 4 Dynamical simulations for difference high excited-state absorption cross section σ_{32} at 532 nm. Where, $\sigma_{10} = 2.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sigma_{21} = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\tau_{01} = 0.1 \text{ ns}$, $\tau_{12} = 4.7 \text{ ps}$ and pulse duration is 23 ps. The range of σ_{32} is $3.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (a), $5.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (b), $3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (c)

Fig. 5 Dynamical transmittance for various values of the upper excited-state lifetimes τ_{12} with pulse wavelength at 532 nm, pulse duration of 23 ps. In which $\sigma_{10} = 2.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sigma_{21} = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\tau_{01} = 0.1 \text{ ns}$. The lifetime τ_{12} is 40 ps (a), 4.7 ps (b) and 0.2 ps (c)

加, 转化的阈值光强增大; 曲线 c 为高激发态吸收截面大于基态吸收截面和第一激发态吸收截面, 只出现反饱和吸收现象。

2) 反饱和吸收产生的条件只与吸收截面有关, 而反饱和吸收向饱和吸收转化, 不只与吸收截面有关, 还受入射光强影响。即使吸收截面满足转化条件, 入射光强没有达到阈值光强, 产生反饱和吸收现象, 但不发生反饱和吸收向饱和吸收转化。转化的阈值光强由材料的吸收截面、能级寿命以及饱和光强决定。图 5 给出高激发态寿命 τ_{12} 不同时的动态透射率曲线。曲线 b 是类卟啉镉的实验拟合曲线^[8], 曲线 a、c 是改变高激发态寿命 τ_{12} 的数值模拟曲线, τ_{12} 增大, 阈值光强则变小。

3) 激光脉宽改变时, 动态透射率曲线发生改变。图 6 是激光脉宽不同时, 反饱和吸收向饱和吸收转化动态透射率曲线和稳态透射率曲线。激光脉宽增大, 转化的动态阈值光强减小, 脉宽继续增大, 动态条件转化为稳态条件, 其中, 稳态阈值光强最小。例如: 类卟啉镉的反饱和吸收向饱和吸收转化阈值光强实验值^[8]为 $9.8 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$, 稳态阈值光强理论值为 $2.76 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, 稳态阈值光强小于动态阈值光强。这是由于稳态分析没有考虑激光脉冲的空间高斯分布和各能级粒子数布居的建立过程。

4) 反饱和吸收效应是吸收型光限幅器件的一种重要的机制。一般材料的高激发态吸收截面 σ_{32} 不会大于基态吸收截面 σ_{10} 和第一激发态吸收截面 σ_{21} , 这对光限幅不利。对于有机材料, 分子结构对其非线性特性有很大影响。例如, 对于卟啉发色团, 在其中心原子位置加入重金属原子, 单重态激发态寿命会改变, 各能级吸收截面也发生改变^[9], 因而阈值光强也发生变化。改变有机材料分子结构, 增大材料反饱和吸收向饱和吸收转化的阈值光强, 使其超出材料的破坏光强, 从而抑制饱和现象, 使之只出现反饱和吸收。这是研究反饱和吸收材料的一个重要方向。

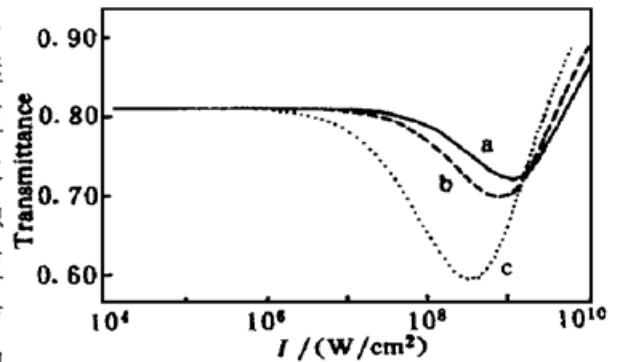


Fig. 6 Comparison between steady-state transmittance (curve c) and dynamical transmittance with pulse duration of 23 ps (curve a) and 60 ps (curve b) at 532 nm. Where, $\sigma_{10} = 2.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sigma_{21} = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\tau_{01} = 0.1 \text{ ns}$, $\tau_{12} = 4.7 \text{ ps}$

结 论 从四能级模型出发, 由速率方程的稳态解得到产生饱和吸收以及反饱和吸收向饱和吸收转化的条件; 给出了反饱和吸收向饱和吸收转化的阈值光强; 并与动态速率方程数值解相比较, 稳态阈值光强对各能级参数变化趋势与动态结果相符合, 但其数值为最小。所以稳态研究是有价值的。文中还讨论了阈值光强在反饱和吸收光限幅材料的选择和设计中的应用。通过改变有机材料的分子结构以提高阈值光强, 使材料只出现反饱和吸收特性, 从而提高光限幅器件的性能。

参 考 文 献

- [1] Munin E, Villaverde A B, Bass M *et al.*. Optical absorption, Absorption saturation and a useful figure of merit for chromium doped glasses. *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**(1) : 51~ 57
- [2] Hercher M. An analysis of saturable absorbers. *Appl. Opt.*, 1967, **6**(5) : 947~ 954
- [3] Dienes A, Heritage J P, Jasti C *et al.*. Femtosecond optical pulse amplification insaturated media. *J.*

- Opt. Soc. Am. (B)*, 1996, **13**(4) : 725~ 734
- [4] Mcewan K J, Robertson J M, Wylie A P *et al.*. Nonlinear optical characteristics of novel porphyrin dye media. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, **479** : 29~ 40
- [5] Wittmann M, Penzkofer A. S₁ singlet excited-state absorption of DODCI. *Appl. Phys. (B)*, 1997, **65** (1) : 49~ 56
- [6] Hughes S, Sprnce G, Wherrett B S *et al.*. The saturation limit to picosecond induced absorption in dyes. *Opt. Commun.*, 1993, **100**(1, 2, 3) : 113~ 117
- [7] Hughes S, Wherrett B. Multilevel rate-equation analysis to explain the recent observations of limitations to optical limiting dyes. *Phys. Rev. (A)*, 1996, **54**(4) : 3546~ 3552
- [8] 李淳飞, 司金海, 杨 淼等. 激发态非线性吸收及其密度矩阵理论描述. *中国科学*, 1995, **25**(4) : 390 ~ 398
- [9] Tang N, Su W, Kerin D M *et al.*. Optical limiting in modified meso-alkynyl porphyrins. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, **479** : 47~ 52

The Critical Condition for the Conversion from Reverse Saturable Absorption to Saturable Absorption in Organic Molecular System

Deng Xiaoxu Zhang Xueru Wang Yuxiao

Song Yinglin Liu Shutian Li Chunfei

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

(Received 20 August 1998; revised 11 January 1999)

Abstract A theoretical rate-equation analysis is presented to investigate the critical conditions and intensity threshold for the conversion from reverse saturable absorption to saturable absorption. The comparison between steady-state and dynamic results is made and the application of intensity threshold in optical limiting is discussed.

Key words rate-equation, intensity threshold, optical limiting.