

文章编号: 0253-2239(2003)04-0441-05

# 反饱和和特性化合物锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂 的光吸收谱测定\*

李潞瑛 赵有源 于世瑞 郑锐之

(复旦大学光科学与工程系先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 报道一种新型的有机材料锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂(缩写为 Zntbp-CA-PhR)体系薄膜样品的吸收谱的测定,及其主要吸收谱带在激光作用下的变化情况及动力学过程。实验观察到此种材料显著的饱和及反饱和和吸收现象,并观察到它的再反饱和过程,定性分析了变化过程中的物理机制。这种特征在可见光波段一个较宽的区域都会出现。所获结果为此种有机材料在光谱域信息存储和光学限制等方面的应用提供了理论和实验依据。

**关键词:** 光谱学; 饱和和吸收; 反饱和和吸收; 锌四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂

中图分类号: O433.5-1 文献标识码: A

## 1 引 言

在非线性光学的研究发展中,材料和器件的开发与应用是其中的一个重要内容<sup>[1~3]</sup>。相对于无机单晶材料,有机聚合物材料具有光学非线性系数大,响应速度快等优点,而最突出的特点是它能在分子水平上进行结构设计,以期取得最佳的光学非线性响应和其他特定的光电性质。这些材料成为研究热点的一个重要原因是它们具有巨大的应有价值<sup>[4]</sup>,尤其是在光学信息存储技术中<sup>[5]</sup>。空间加频率的多维记录是一种新型的光谱域存储方式,它可以实现用分子来记录信息,从而达到超高密度存储的目的。实现这种记录方式的前提是选用合适的材料作为记录介质。

有机材料锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂(简称 Zntbp-CA-PhR)是一种新型的光信息功能材料,它具有给体-受体电子转移体系。此材料可用于光子选通光谱烧孔,并通过这一方式记录信息和读出信息<sup>[6,7]</sup>。实验表明此材料特有的光学性质还可用于发展其它的光学器件,如光限幅器、全息记录介质等。测量在不同强度的激光照射下,样品的光吸收谱与光强度变化的关系,为的是了解此种材料的饱和及反饱和吸收性质及相应的物理机制和用途。

## 2 实验与结果

实验样品锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂是由中科院北京感光化学研究所提供的,它是一种电荷转移复合物。锌-四苯并吡吩为电子给体,巴豆酸为电子受体,苯氧树脂为基质。实验使用的是绿色固体薄膜样品,膜厚约 0.2 mm,膜中含有约  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的锌-四苯并吡吩和 0.96 mol/L 的巴豆酸。其化学结构见文献[8]报道。

首先测量了锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂的吸收谱(图 1)。谱线中波长在 570~680 nm 的长波区域是  $Q_x$  吸收谱带,对应的吸收较强。在可见区域 480~570 nm 波长对应是  $Q_y$  吸收谱带,其吸收较弱。波长短的区域是有很大吸收系数的 Soret 带。

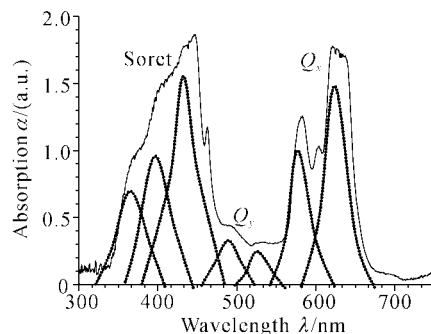


Fig. 1 Absorption spectrum of Zntbp-CA-PhR

在可见区域波长为 480~570 nm 的弱吸收区,正好对应 Ar 离子、YAG 等一些重要的激光器强输出光区域;600~650 nm 为强吸收区,对应 He-Ne、半导体等小功率激光器输出光区域。用处于这两个

\* 国家自然科学基金(69888001、19834030)资助课题。

E-mail: luyinglec@sohu.com

收稿日期:2002-04-01; 收到修改稿日期:2002-06-10

波长范围内的两束激光同时照射样品,观察它的非线性吸收现象。图 2 给出了实验装置的示意图,图 3 给出锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂对应的能级结构和激光作用简图。能级  $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$  为单重态,  $|3\rangle$ 、 $|4\rangle$  为三重态,能级  $|2\rangle$ 、 $|4\rangle$  为能级  $|1\rangle$ 、 $|3\rangle$  的激发态,能级  $|3\rangle$  为亚稳态。粒子从基态  $S_0$  被激发到能级  $S_1$  后以极快的速度向亚稳态  $T_1$  弛豫,而  $T_1$  上的粒子受光照射会被激发到三重态的更高激发态  $T_n$ ,  $T_n$  上的粒子一部分快速弛豫回能级  $T_1$ ,另一部分受激粒子电离,其电子极易被受体捕获而置于能级  $|5\rangle$ ;同时被捕获的电子又有一定的几率与失去电子的阳离子复合,这样粒子又从能级  $|5\rangle$  回到基态,并且随着光照的增强,复合率将上升。

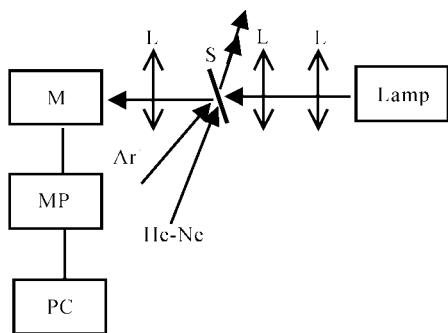


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental set-up for measuring absorption spectrum of the sample irradiated by lasers. M: monochromator; MP: multiplier phototube; PC: computer; L: lens; S: sample; Ar<sup>+</sup>: Ar<sup>+</sup> laser (514.5 nm); He-Ne: He-Ne laser (632.8 nm)

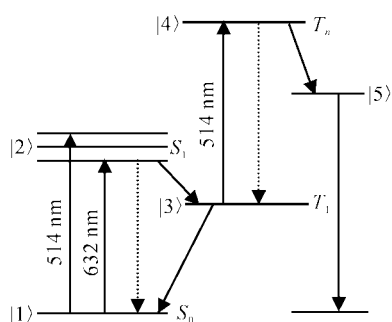


Fig. 3 Schematic diagram of the energy level structure

用卤钨灯作为探测光源通过单色仪测量锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂在 632.8 nm 和 514.0 nm 激光作用下在可见光 350~750 nm 区域内吸收谱线的变化。先测出在 He-Ne 激光 (632.8 nm, 光强 0.4 W/cm<sup>2</sup>) 作用下锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂吸收谱线的变化(图 4)。曲线显示,480~550 nm 范围内吸收明显增加,在 630 nm 周围有起伏,但可看

出吸收是减小的,其它波段变化不大,波峰处噪声较大。再用 Ar<sup>+</sup> (514.0 nm) 激光与 He-Ne 激光同时照射样品,632.8 nm 激光强度同上不变,并逐渐增加 514.0 nm 激光功率。实验测得样品吸收谱随激光强度的递增而改变,并且具有一定的规律。重点考察了 514.0 nm 和 632.0 nm 附近区域的吸收变化情况,并考虑波峰 445.0 nm 附近区域的关联作用。

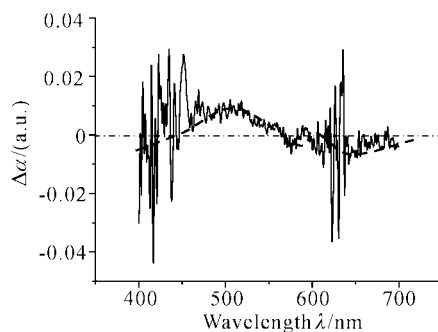


Fig. 4 Absorption alteration of the sample irradiated by He-Ne laser

样品对小强度入射光的吸收近似是线性吸收,此时高能态中的粒子密度  $N_k$  可忽略,吸收系数  $\alpha$  为常量;当强度  $I$  较大时,基态粒子密度  $N_i$  通过吸收会显著减小,即  $N_i$  和  $N_k$  是  $I$  的函数,此时为非线性吸收。饱和吸收和反饱和吸收就是两种典型的非线性吸收情况。饱和吸收表现为吸收系数随入射光强增大而下降,反饱和吸收表现为吸收系数随入射光强增大而上升。图 5 是在 He-Ne 激光功率保持 0.4 W/cm<sup>2</sup> 不变的情况下,改变 Ar<sup>+</sup> 激光强度,测得的样品在固定波长探测点 514.0 nm 处的吸收改变值 ( $\Delta\alpha$ ) 随 Ar<sup>+</sup> 激光功率变化的关系(曲线 a) 及其透射率变化 ( $\Delta t$ ) 曲线(曲线 b)。从曲线看出样品在这里经历了反饱和吸收,饱和吸收的变化过程。图 6 和图 7 分别是样品在固定点 632.0 nm 和 445.0 nm 处随 Ar<sup>+</sup> 激光功率增加吸收的变化曲线,都基本属于饱和吸收曲线。

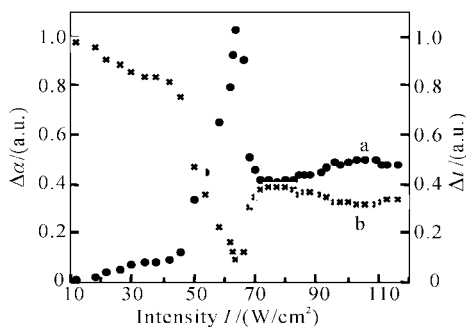
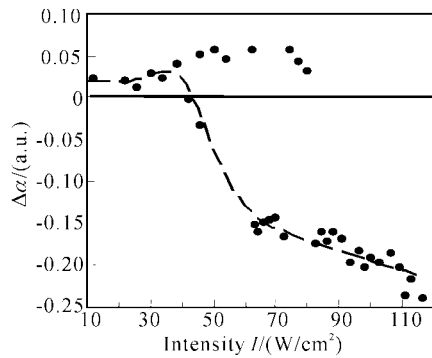
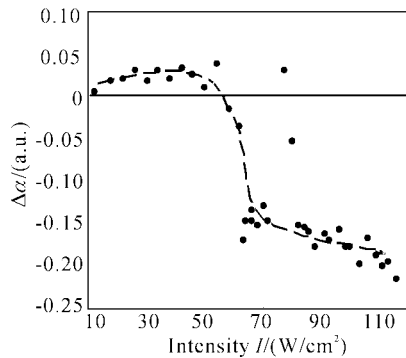


Fig. 5 Absorption alteration  $\Delta\alpha$  (line a) and transmission alteration  $\Delta t$  (line b) at 514.0 nm

Fig. 6 Absorption alteration ( $\Delta\alpha$ ) at 632.0 nmFig. 7 Absorption alteration ( $\Delta\alpha$ ) at 445.0 nm

### 3 讨论和分析

从图 1 的吸收谱看出基态对不同频率光的吸收不同,在 632 nm 和 445 nm 附近区域吸收较强,这实际上反映了它们对应的吸收截面较大,分别记为  $\sigma_{632S}$ ,  $\sigma_{445S}$ ,而在 514 nm 附近区域吸收弱,对应的吸收截面较小,记为  $\sigma_{514S}$ ,且  $\sigma_{632S}$ ,  $\sigma_{445S} \gg \sigma_{514S}$ 。这里下标 S 表示基态  $S_0$ 。下面对实验结果逐步进行讨论。

1) 仅用 He-Ne 激光照射样品时,由图 4 可以看出,在 500 nm 附近区域内吸收增加,而 630 nm 附近区域吸收减小。探测光探测出的某波段吸收的变化是基态  $S_0$  和亚稳态  $T_1$  两部分吸收变化的和,即

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_S + \Delta\alpha_T.$$

具体来说,探测光在 632 nm 处的吸收变化  $\Delta\alpha_{632}$  和在 514 nm 处的吸收变化  $\Delta\alpha_{514}$  的表达式如下:

$$\Delta\alpha_{632} = \Delta\alpha_{632S} + \Delta\alpha_{632T}, \quad (1)$$

$$\Delta\alpha_{514} = \Delta\alpha_{514S} + \Delta\alpha_{514T}, \quad (2)$$

激光作用下,基态粒子会有一部分转移到亚稳态  $T_1$ ,使基态粒子数减少,亚稳态粒子数增多,而能级上粒子数的增加或减少会相应引起吸收的增加或减小,因而应有  $\Delta\alpha_{632S} < 0$ ,  $\Delta\alpha_{632T} > 0$ 。实验结果显示,  $\Delta\alpha_{632} < 0$ ,根据(1)式有

$$|\Delta\alpha_{632T}| < |\Delta\alpha_{632S}|, \quad (3)$$

同样道理应有  $\Delta\alpha_{514S} < 0$ ,  $\Delta\alpha_{514T} > 0$ ,而实验结果为  $\Delta\alpha_{514} > 0$ ,根据(2)式可以得到

$$|\Delta\alpha_{514S}| < |\Delta\alpha_{514T}|. \quad (4)$$

在 He-Ne 激光作用下,稳态时基态粒子数的减小值与亚稳态粒子数的增大值近似相等,而同样的粒子数变化引起此二能级相应吸收系数的变化却不同,说明这两个能级对同一波长光的吸收截面不同。根据前面的分析,可以看出

$$\sigma_{632S} > \sigma_{632T}, \quad \sigma_{632S} > \sigma_{514S}, \quad \sigma_{514T} > \sigma_{514S}. \quad (5)$$

一般讲,吸收截面是一个常量,吸收的变化实际上反映了光激发后所对应能级上粒子数的变化,即有

$$\Delta\alpha_{514} = (\sigma_{514T} - \sigma_{514S})\Delta N = k\Delta N, \quad (6)$$

$k = (\sigma_{514T} - \sigma_{514S})$  为一常量,  $\Delta N_S \approx \Delta N_T = \Delta N$ ,表示粒子数的变化。根据(4)式、(6)式,可以看出 514 nm 处吸收的变化,主要反映了亚稳态  $T_1$  上粒子数的变化。

2) 保持 He-Ne 激光的光强为 0.4 W/cm<sup>2</sup> 不变,再加上 Ar<sup>+</sup> 激光的作用,发现由于强激光的非线性作用,会引起基态和激发态各能态上粒子数明显不同的变化,表现为吸收随 Ar<sup>+</sup> 激光强度不同而发生变化。我们先来看 514 nm 处样品对探测光的吸收变化情况(图 5 曲线 a)。Ar<sup>+</sup> 激光的输入光强在 0~45 W/cm<sup>2</sup> 范围内变化时,总的吸收缓慢增加,这是因为在 514 nm 激光作用下基态粒子被激发到  $T_1$  能级并引起聚集,在功率达到 30 W/cm<sup>2</sup> 时,吸收接近饱和不变化,这是第一个反饱和吸收区域,相应地,从曲线 b 看出随着功率的增加(亚稳态粒子数增加),透射率下降,到 30 W/cm<sup>2</sup> 后达到一个相对饱和值。在这个过程中始终存在着 514 nm 激光对亚稳态上粒子的激发作用。

继续增大 Ar<sup>+</sup> 激光的功率,吸收又迅速增大,表明亚稳态  $T_1$  上的粒子数迅速增多,这些粒子来源于基态,但与前一个反饱和吸收过程在机理上有所不同。为了清楚解释这一过程,对锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂的光活化分子,可以认为存在一个如图 8 所示的势能简图,它包括激发态  $S_1$  和  $T_1$  及基态分子的初始态  $S_0$ ,其中图右边 A 部分表示包含 632 nm 在内的强谱带区,左边 B 部分则是包含 514 nm 在内的弱吸收谱带区。他们之间的势垒高度分别为  $E_a$  和  $E_b$ 。在强的绿激光 514 nm 激发下,基态 B 分子由于光抽运而减少,同时由于无辐射的热弛豫效应而使系统获得热能,激发光 514 nm 越强,获得的热能越多,这样使基态分子的内能增加。

当 A 分子由于光致激发获得的激活能超过  $E_a$  势垒高度,就可向 B 转移。光越强,向 B 转移的速率越大,分子越多。结果有源源不断的 B 分子被绿光激发到亚稳态  $T_1$  处, $T_1$  寿命长,开始时分子在亚稳态积聚速度比被激光泵激的速度大得多。同样的原因,在势能图 B 区域的左边有对应 445 nm 的 C 区(图 8 中未画出),分子也由于热激发克服势垒而不断向 B 转移。因而在图 8 中当入射光强度大于  $45 \text{ W/cm}^2$  时,吸收再一次迅速上升,而且上升速率远大于第一次的上升速率。这就是再次出现的反饱和和吸收现象(称为“再反饱和和吸收”),它是由热激发和光激发共同作用引起的,而起始的  $45 \text{ W/cm}^2$  左右的功率是 A 和 C 分子获得光致热能克服势垒  $E_a$  和  $E_c$  所需的阈值。在  $45 \text{ W/cm}^2$  到  $60 \text{ W/cm}^2$  之间,随着功率密度增加,吸收变化值迅速增加,同时透射率迅速下降(图 5)。

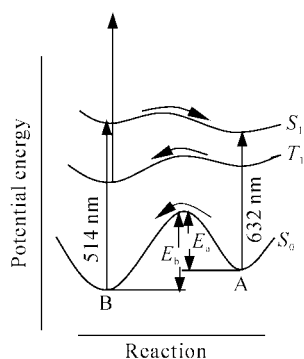


Fig. 8 Potential energy of the molecule state transferring

但若输入光强继续增加,此时亚稳态粒子数进入缓慢增加区域的饱和阶段(也由于基态粒子受到强烈漂白而减少引起),但因抽运光功率增加,处于亚稳态的粒子被激发到能级  $T_n$  的速率加大,而同时  $T_n$  能级的粒子电离被受体捕获置于  $|5\rangle$  能级并与阳离子复合的几率增大,造成亚稳态  $T_1$  上的粒子数迅速减少,吸收下降,透射率增高。直到入射的光强增大到  $70 \text{ W/cm}^2$  之后又进入新的平衡状态。此时 514 nm 区域的总吸收又处于略有缓慢上升的新状态。这也意味着这个区域有新的产物产生。

3) 用同样的方法可分析 632 nm 区域和 445 nm 区域的吸收变化曲线(图 6、图 7)。让我们先看图 6 的实验结果,514 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光入射强度从 0 增到  $45 \text{ W/cm}^2$  的过程中,如图 8 所示,B 分子区域激发态  $S_1$  上部分粒子由于态系间弛豫落入到 A 区域三重态  $T_1$  上,使  $\Delta\alpha_{632T}$  增加,而 A 基态粒子数(除受稳态小功率 He-Ne 光激发外)不受  $\text{Ar}^+$  激光影响,基本保持常量不变,这样 632 nm 探测光总的吸收

$\Delta\alpha_{632}$  增加,处于正值的状态,并有缓慢上升(弱反饱和和吸收现象);但 514 nm 激光照射强度超过  $45 \text{ W/cm}^2$  的阈值后,A 区分子经热活化克服势垒  $E_a$  转入 B 区域,A 分子数随着光强提高而不断减少,即  $\Delta\alpha_{632S}$  减小,然而这时此区域亚稳态粒子数由于系际跃迁也增加( $\Delta\alpha_{632T}$  增加),结果造成探测实验上的总吸收  $\Delta\alpha_{632}$  值正负起伏较大。但是随着功率继续增加,A 区转移到 B 区的分子迅速增加,使该区的粒子数很快减少,因而总的吸收迅速减少,形成明显的“饱和和吸收效应”。当功率密度超过  $60 \text{ W/cm}^2$  后,此处吸收变化缓慢,逐步趋向饱和和效应的饱和值。

对 445 nm 的吸收变化曲线(图 7)有类似上面的分析结果。

4) 正是由于两部分分子在入射的功率密度超过克服势垒的能量阈值后,而迅速减少的原因才造成 514 nm 区域的吸收迅速增加的结果,因而图 5~图 7 的结果是密切关联的。为了进一步说明它们的关联性,再做一简要分析。

$\text{Ar}^+$  激光功率在  $0\sim 45 \text{ W/cm}^2$  范围内变化时,主要是 B 区分子被激发到亚稳态,致使样品在 514 nm 处吸收系数增大,平均值约为 0.10,而 632 nm 和 445 nm 吸收系数也有微小增加,约为 0.025,可以近似认为它们总的吸收截面(基态和亚稳态吸收截面的和)的比值是

$$\sigma_{514}/\sigma_{632} \approx \sigma_{514}/\sigma_{445} \approx 4.0. \quad (7)$$

当激光功率增加,分子热活化能超过势垒的阈值后,样品主要在 632 nm 和 445 nm 两处的粒子数减少,吸收系数减小,在激光功率为  $60 \text{ W/cm}^2$  时它们的减小值都约为 0.15,可以算出,  $(0.15+0.15) \times 4.0 \approx 1.2$  而此值近似等于 514 nm 处测出的吸收系数增大值。虽然这里的估算方式比较粗糙,但也充分表明了样品在这三个区域的吸收变化是密切关联的。

5) 下面我们就实验结果分析讨论一下有机锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂体系的光学性质在光信息领域中的科学应用性。

从图 4 的结果看出,若在 630 nm 左右的红光区域用低强度的激光照射样品,会引起分子在这个频域内的漂白效应,使吸收减小,因此如果在低温下用一个可调谐的带宽很窄的激光逐个改变波长来照射样品,就会形成在吸收光谱上一个一个吸收减少的光谱孔,这就是所谓的光谱烧孔。如果同时再用绿光,如  $\text{Ar}^+$  的 514 nm 波长的激光照射样品的同一光斑位置,它就会将亚稳态  $T_1$  上聚集的粒子泵激到  $T_n$  能级并被受体所捕获,这样红光形成的光谱孔形成“永久

性”的光谱孔,而达到永久性的存储光信息的目的。而这种信息如需要也可擦除。因此可用于发展包括频率域在内的多维超高密度信息存储。

此样品在 480~570 nm 主要可见光范围内是个弱吸收区,透光的性能很好,但当入射光较高超过 20 W/cm<sup>2</sup> 时将出现反饱和吸收现象透射率减小,起到光限制作用。当功率密度超过 45 W/cm<sup>2</sup>,透射率迅速减小,使通过样品的输出光强度迅速减小,进一步起到光限制作用,使接受探测器元件得到最大保护,因此这是一个非常有价值的光学限制器。

再有,从图 5、图 6 看出,样品在绿光区出现了强的反饱和吸收效应时,在红光区(或蓝光区)会出现强的饱和效应,因此可利用这种现象对红、绿(或蓝、绿)二色波进行互补或互控效应。因此这种效应在光调制,光开关和光信息处理上具有很好的应用前景。

另外样品具有大的光吸收变化表明它具有大的光致折射率的变化,这样大的光致折射率变化在光学内透镜、光折射率光栅、全息记录等方面具有潜在的应用价值。

**结论** 对有机锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂体系的膜样品进行了光吸收变化与激光照射强度关系的测量和相应的微观物理机制的分析,发现此材料具有强的光学非线性;对不同波长光具有强的饱和吸收和反饱和吸收现象。在 480~570 nm 可见光区域内,它的再反饱和吸收特性使此材料具有优良的光学限制性。另外这种材料对绿光带域的吸收和红光、

蓝紫光带域的吸收具有互补性,可望在光调制、光信息处理及光信息存储等方面得到开发和应用。

作者诚挚感谢北京感光化学研究所姚绍明、张曼华教授对样品工作的支持。

### 参 考 文 献

- 1 Marder S R, Perry J W, Schaefer W P. Synthesis of organic salts with large second-order optical nonlinearities. *Science*, 1989, **245**(4918):626~628
- 2 Li Yudong, Sun Qian *et al.*. Nonlinear absorption property and its photonics applications of bacteriorhodopsin film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(5):677~682 (in Chinese)
- 3 Nikitov S A. Nonlinearity: magneto-optic-microwave interactions. Towards new devices. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **196~197**(1-3):400~403
- 4 Kajzar F, Zyss J. Organic nonlinear optics: Historical survey and present trends. *Nonlinear Optics*, 1995, **9**(1):3~24
- 5 Xu Gang, Yang Qiguang *et al.*. Application of all-optical poling in reversible optical storage in azopolymer films. *Opt. Commun.*, 1999, **159**(1~3):88~92
- 6 Gong Qingan, Zhao Youyuan *et al.*. Reverse saturable absorption in Zntbp-CA-PhR. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **26**(5):444~448
- 7 Zhao Youyuan, Pan Youle *et al.*. A study on multiple photon-gated persistent spectral hole burning and photoproduct in a system of frequency-domain storage material. *J. Luminescence*, 1995, **64**(1~6):161~165
- 8 Zhang Zhonglin, Shi Luqing *et al.*. A new system of photon-gated persistent spectral hole burning material for frequency-domain optical storage. *Appl. Phys.*, 1993, **B56**(4):235~237

## Optical Absorption Characteristics of an Organic Material Zntbp-CA-PhR

Li Luying Zhao Youyuan Yu Shirui Zheng Ruizhi

(Department of Optical Science and Engineering, State Key Lab of Advanced Photonic Materials and Devices, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 01 April 2002; revised 10 June 2002)

**Abstract:** The measurement of optical absorption spectrum of a novel organic material Zn-tetrabenzoporphin-crotonic acid-phenoxy resin (Zntbp-CA-PhR) is reported. The nonlinear absorptive characteristic of the sample illuminated by lasers was studied. And the absorption alternation and kinetic process of the major spectrum bands were observed. The saturable absorption (SA) and reverse saturable absorption (RSA) appeared as the input fluence increases and re-reverse resaturable absorption process of the material was demonstrated in the experiment. These properties occur in a broad range of visible spectrum. The physical mechanism during the whole course is qualitatively analysed. The present work offers an evidence both in theory and experiment for organic material applying in frequency domain optical information storage and optical limiting.

**Key words:** optical spectroscopy; saturable absorption; reverse saturable absorption; Zntbp-CA-PhR