

# 基于超快激光脉冲瞬态特征的非线性透射率

陈素梅 赵培德 张 勇 房正纪 段立松

河北工业大学理学院, 天津 300401

**摘要** 根据麦克斯韦方程,结合超快激光脉冲的瞬态特性,在忽略色散的影响下,推导并得出了三阶非线性各向同性系统中以光强表示的非线性吸收偏微分方程。以高斯脉冲激光为例,给出了该方程的一个近似解。基于该近似解的非线性透射率,不仅与脉冲激光的峰值强度、样品厚度以及介质的双光子吸收系数有关,而且还与描述脉冲主要特性的物理量——激光脉冲半峰全宽以及激发光的频率有关。数值拟合 Rhodamine 等物质的非线性透射率的实验曲线的结果显示,基于超短脉冲瞬态特性的非线性透射率得出的介质双光子吸收系数大于传统非线性透射率参考公式给出的相应结果,与双光子诱导荧光法的结果基本吻合。

**关键词** 超快光学;双光子吸收系数;非线性透射率法;双光子诱导荧光法;高斯脉冲;相对偏差

中图分类号 TN241

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0232001

## Nonlinear Transmittance Based on Transient Behavior of an Ultra-Short Pulse Laser

Chen Sumei Zhao Peide Zhang Yong Fang Zhengji Duan Lisong

School of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

**Abstract** A partial differential equation (PDE) in the form of transient light intensity is derived for describing the nonlinear absorption of an ultra-short pulse laser in the isotropic dielectric media with only the third order susceptibility. For a Gaussian pulse laser, an analytical solution to PDE is obtained under some approximation. The related nonlinear transmittance depends on not only the peak intensity of the pulse laser, sample thickness and two-photon absorption coefficient, but also the frequency and the full width at half maximum (FWHM) of a laser pulse. The simulations of the experimental results of the materials such as Rhodamine show that the two-photon absorption coefficients of the media based on the approximate solution to PDE are generally larger than the ones based on the existing nonlinear transmittance, which are qualitatively the same as the conclusion given by fluorescence method. The results suggest that the active nonlinear transmittance may have some deviations due to the absence of the reasonable deals with the transient behavior of an ultra fast laser.

**Key words** ultra fast optics; two-photon absorption coefficient; nonlinear transmittance method; two-photon induced fluorescence method; Gaussian pulse; relative deviation

**OCIS codes** 320.7110; 190.4180

## 1 引 言

双光子吸收(TPA)是一种典型的非线性光学现象,它是指介质中的分子(或原子)在强光作用下同时吸收两个光子的能量,从低能级跃迁到高能级的过程<sup>[1]</sup>。描述介质双光子吸收特性的主要物理量为分子的双光子吸收截面。Kaiser 等<sup>[2]</sup>于 1961 年利用激光首次在实验中观察到了双光子吸收现象。20 世纪 90 年代中期,He 等<sup>[3-13]</sup>报道了一批具有较大双光子吸收截面和良好频率上转换特性的有机染料,这些研究成果促使有机材

收稿日期: 2014-08-15; 收到修改稿日期: 2014-09-15

基金项目: 河北省自然科学基金(2013202267)

作者简介: 陈素梅(1987—),女,硕士研究生,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: chensmei87@163.com

导师简介: 赵培德(1960—),男,博士,教授,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: pdzhao@hebut.edu.cn(通信联系人)

料双光子吸收的研究成为国内外光电子领域的热点课题。目前,确定介质分子双光子吸收截面的典型方法包括非线性透射率法(NLT)<sup>[14]</sup>、Z扫描技术<sup>[15]</sup>、双光子瞬态光谱法<sup>[16]</sup>和双光子诱导荧光法(TPIF)等。前两种方法可归属于物理方法,后两种方法可归属于化学方法。

美国加州大学 Qulianov 等<sup>[16]</sup>通过对比实验指出,用这两类方法确定出的同一种分子的双光子吸收截面的值有较大的差别。例如,对标准荧光物质之一 Rhodamine 材料的实验结果而言,用非线性透射率方法得到的该材料分子的双光子吸收截面的值比用双光子诱导荧光法得到的相应值小 10 倍以上。Oulianov 等认为双光子诱导荧光法是基于双光子激发下的瞬态光谱学,用该方法测量出的双光子吸收截面与已发布的数据保持一致,具有一定的合理性。采用两类方法得出双光子吸收截面不一致结果的原因解释有很多,诸如实验过程中某些受激发射和散射过程、激发态吸收、杂质吸收等将这些脉冲光子消耗了,或其中发生了另外一些非线性过程,比如拉曼散射、自相位调制、连续产生等离子体导致吸收截面值变小等。这两类方法产生差别的原因,目前尚无定论。

目前确定介质双光子吸收系数所依据的原理方程<sup>[17]</sup>,由于不包含时间的微分项,对于超快激光而言,未能反应其时间的瞬态特征,这可能是导致测得的某些材料双光子吸收截面的值小于双光子诱导荧光法得到的相应值的一个因素之一。随着超短脉冲激光技术的迅速发展,其应用范围也越来越广泛<sup>[18-20]</sup>。鉴于非线性透射率方法对确定非荧光物质双光子吸收系数的必要性,同时也为了避免介质的激发态的再吸收,所以,考虑脉冲瞬态特性的非线性透射率有可能成为相关领域学者逐渐关心的研究内容之一。

本文从麦克斯韦方程出发,结合超快激光脉冲的时域特性,研究并推导了超快激光在三阶非线性各向同性系统中光强所满足的非线性吸收偏微分方程。以高斯脉冲为例,通过近似,进行了解析求解,并进一步给出相应非线性透射率的表达式。在此基础上,数值拟合了 Rhodamine 等物质的非线性透射率的实验结果,研究并分析了超快激光脉冲瞬态特性对利用非线性透射率方法确定材料双光子吸收系数的影响。

## 2 理 论

通常介质产生双光子吸收时脉冲激光的峰值光强要达到吉瓦每平方米量级,故通常采用超短脉冲激光作为激发光源。众所周知,超快激光(如皮秒激光、飞秒激光和阿秒激光等)的主要特征之一是其光强随时间迅速变化。目前确定介质双光子吸收系数所依据的原理方程为<sup>[17]</sup>

$$dI/dz = -\alpha I - \beta I^2, \quad (1)$$

式中 $\beta$ 为双光子吸收系数。该方程在忽略介质线性衰减(衰减系数 $\alpha \approx 0$ )的情况下,对应径向分布为高斯函数的激光的非线性透射率参考公式为<sup>[6]</sup>

$$T_N = \frac{\ln(1 + I_0 L \beta)}{I_0 L \beta}, \quad (2)$$

式中 $I_0$ 为入射脉冲激光的峰值光强, $L$ 为待测样品的厚度。从(1)式不难发现,该方程缺少关于时间的微分项,故对于超快激光而言,无法体现其时间的瞬态特性,故由该方程得出的非线性透射率参考公式即(2)式的适用性值得进一步研究。

麦克斯韦方程是描述电磁波在介质中传播规律的基础方程,对于非磁、非导电和无自由电荷的各向同性介质,当激发光的频率远离介质的线性吸收区域,且略去介质的色散影响,则描述光电场传输特性的方程可表述为<sup>[21]</sup>

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) - \mu_0 \varepsilon(\omega_i) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{K}_q, \omega_q = \omega_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (3)$$

式中 $\mathbf{E}$ 为光电场, $\omega_i$ 为光波频率, $\mathbf{k}_i$ 为波矢, $\mu_0$ 为真空磁导率,介电常数 $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ , $\varepsilon_0$ 为真空介电常数, $\varepsilon_r$ 为相对介电常数, $\mathbf{P}_{NL}$ 为介质的非线性电极化强度, $\mathbf{K}_q$ 为 $\mathbf{P}_{NL}$ 对应的波矢, $\omega_q$ 为 $\mathbf{P}_{NL}$ 对应的频率。在(3)式中,关于电位移矢量 $\mathbf{D}$ 与电场强度 $\mathbf{E}$ 的关系近似的取为 $\mathbf{D}(\omega_i) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}(\omega_i)$ 。由光在自由空间的传播速率 $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ 以及复折射率 $n_c = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0}$ 的关系式,可将(3)式表示为

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) - \frac{n_c}{c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{\text{NL}}(\mathbf{K}_q, \omega_q = \omega_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

式中复折射率一般可表示为  $n_c = n_{\text{re}} + i n_{\text{im}}$ ,  $n_{\text{re}}$  是介质折射率实部,  $n_{\text{im}}$  是介质折射率虚部(与介质的线性吸收有关)。若激发光的频率远离介质的线性吸收区域, 则介质的线性吸收可以被忽略, 对应介质折射率虚部  $n_{\text{im}} \approx 0$ 。

设激发光源为脉冲激光且其光强径向均匀分布。若光束沿  $z$  轴传播, 则相应光电场  $E$ (激光为偏振光, 此处略去方向)可表示为

$$E = A(z, t) \exp[-i(\omega t - kz)], \quad (5)$$

式中  $A(z, t)$  表示光电场强度的振幅。对于脉冲激光而言,  $A(z, t)$  则可视作激光振幅的脉冲包络线。将(5)式代入(4)式, 可得

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_c}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} = \left[ \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + 2i \left( \frac{\omega}{c} n_{\text{re}} \right) \frac{\partial A}{\partial z} - \frac{n_{\text{re}}^2}{c^2} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - 2i\omega \frac{\partial A}{\partial t} \right) \right] \exp[-i(\omega t - kz)]. \quad (6)$$

在仅考虑双光子吸收的情况下, 略去线性吸收和其他高阶非线性效应, 三阶非线性电极化强度可表示为

$$P_{\text{NL}}^{(3)}(z, t) = \varepsilon_0 [\chi_{\text{re}}^{(3)} + i\chi_{\text{im}}^{(3)}] A^2 A^* \exp[-i(\omega t - kz)], \quad (7)$$

式中  $\chi^{(3)} = \chi_{\text{re}}^{(3)} + i\chi_{\text{im}}^{(3)}$ ,  $\chi_{\text{re}}^{(3)}$  和  $\chi_{\text{im}}^{(3)}$  分别为阶电极化率实部和虚部, 上标\*表示取复共轭。在略去三阶极化等的色散影响下, 有

$$\chi^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega_0) + \frac{\partial \chi^{(3)}}{\partial \omega} (\omega - \omega_0) + \dots \approx \chi^{(3)}(\omega_0), \quad (8)$$

式中  $\omega_0$  为介质固有振动频率。将(6)式和(7)式代入(4)式, 整理可得

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + 2i\omega \frac{n_{\text{re}}}{c} \frac{\partial A}{\partial z} - \frac{n_{\text{re}}^2}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + 2i\omega \frac{n_{\text{re}}^2}{c^2} \frac{\partial A}{\partial t} \right) \exp[-i(\omega t - kz)] = \\ & \mu_0 \varepsilon_0 \left\langle \chi_{\text{re}}^{(3)} \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} (A^2 A^*) \right] \exp[-i(\omega t - kz)] - \chi_{\text{re}}^{(3)} \omega^2 A^2 A^* \exp[-i(\omega t - kz)] + 2\omega \chi_{\text{im}}^{(3)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (A^2 A^*) \right] \exp[-i(\omega t - kz)] \right\rangle + \\ & i\mu_0 \varepsilon_0 \left\langle \chi_{\text{im}}^{(3)} \left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} (A^2 A^*) \right] \exp[-i(\omega t - kz)] - \chi_{\text{im}}^{(3)} \omega^2 A^2 A^* \exp[-i(\omega t - kz)] - 2\omega \chi_{\text{re}}^{(3)} \left[ \frac{\partial}{\partial t} (A^2 A^*) \right] \exp[-i(\omega t - kz)] \right\rangle, \quad (9) \end{aligned}$$

式中  $A$  为振幅。令(9)式两边的虚部和实部分别相等, 考虑到光强与光电场振幅的关系式为

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_{\text{re}} |A|^2, \quad (10)$$

则可以得到实部和虚部分别满足的方程。其中虚部项满足

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{n_{\text{re}}}{c} \left[ 1 + \frac{6}{\varepsilon_0 c n_{\text{re}}^3} \chi_{\text{re}}^{(3)} I \right] \frac{\partial I}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega (c n_{\text{re}})^2} \left[ 3 \chi_{\text{im}}^{(3)} \left( \frac{\partial I}{\partial t} \right)^2 + 3 \chi_{\text{im}}^{(3)} I \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} - 2\omega^2 I^2 \chi_{\text{im}}^{(3)} \right]. \quad (11)$$

令

$$\beta = \frac{2\omega}{\varepsilon_0 (c n_{\text{re}})^2} \chi_{\text{im}}^{(3)}, \quad a = \frac{6}{\varepsilon_0 c n_{\text{re}}^3} \chi_{\text{re}}^{(3)}, \quad (12)$$

$\beta$  即为通常的双光子吸收系数, 则(11)式可改写为

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{n_{\text{re}}}{c} (1 + aI) \frac{\partial I}{\partial t} = -\beta I^2 + \frac{3}{2\omega^2} \beta \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial I}{\partial t} \right)^2 + I \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \right]. \quad (13)$$

(13)式为考虑超快激光脉冲瞬态特性, 并以光强表示的三阶非线性各向同性系统中的非线性吸收偏微分方程。

对于通常的介质, 由三阶极化导致的非线性折射率  $aI \ll 1$ , 若略去光强对时间的二阶微分项和对时间一阶微分平方项, 则(13)式可以简化为

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{n_{\text{re}}}{c} \frac{\partial I}{\partial t} = -\beta I^2. \quad (14)$$

(14)式与(1)式在本质上是相同的。对于入射光为高斯脉冲激光而言, (14)式的解析解为

$$I = \frac{I_0}{\exp\left[\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right] + I_0 z \beta}, \quad (15)$$

式中  $\tau = \tau_p / \sqrt{2 \ln 2}$ ,  $\tau_p$  是脉冲半峰全宽 (FWHM)。考虑激光光强径向为对称分布时, 则介质中的光强  $I = I(r, z, t)$ , 即光强  $I$  为时间  $t$ 、径向坐标  $r$  及传播距离  $z$  的函数。按通常对径向坐标  $r$  的处理, (15) 式可改写为

$$I(r, z, t) = \frac{I_0 f(r)}{\exp\left[\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right] + I_0 z \beta f(r)}, \quad (16)$$

式中  $f(r)$  为激光强度横向分布函数。以高斯分布为例, 在自由空间中的入射光强可以表示为

$$I_{\text{free}}(r, z, t) = I_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right], \quad (17)$$

式中  $r_0$  为光强在  $1/e^2$  时的半径。而在介质中光强可表示为

$$I(r, z, t) = \frac{I_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]}{\exp\left[\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right] + I_0 z \beta \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]}. \quad (18)$$

由于在非线性透射率实验中实际的测量物理量为透射能量之比, 而不是光强, 则相应能量透射率可表示为

$$T = \frac{E_z}{E_0} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} 2\pi r I(r, z, t) dr dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} 2\pi r I_{\text{free}}(r, z, t) dr dt}, \quad (19)$$

式中  $E_0$  和  $E_z$  分别为穿过样品 (厚度为  $z$ ) 前后的一个脉冲能量。

将 (17) 式和 (18) 式代入 (19) 式, 则可以得到非线性透射率为

$$T = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{I_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]}{\exp\left[\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right] + I_0 z \beta \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]} r dr dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} I_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{\tau^2}\left(t - \frac{n_{\text{Re}} z}{c}\right)^2\right] r dr dt}. \quad (20)$$

将 (20) 式对  $r$  求积分后即可得到与 (1) 式相同的非线性透射率。

双光子吸收系数  $\beta$  与介质分子双光子吸收截面  $\delta$  之间的关系为

$$h\nu\beta = \delta N_A d \times 10^{-3}, \quad (21)$$

式中  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为入射光频率,  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  为阿伏加德罗常数, 在已知吸收介质的分子摩尔浓度  $d$  (单位为 mol/L) 情况下, 就可以由 (1) 式 [或 (20) 式] 所确定的双光子吸收系数  $\beta$  的值, 进一步求得介质的分子双光子吸收截面  $\delta$  (单位为  $\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ ) 的值。

(13) 式包含了光强对时间的二阶微分项和对时间一阶微分平方项, 严格解析求解通常很难实现。根据高斯函数的特点, 在 (13) 式中设

$$\begin{cases} \frac{\partial I}{\partial t} = \gamma_1 \left( \frac{t}{\tau} - \frac{n_{\text{Re}} z}{c} \right) \frac{1}{\tau} I = \gamma_1 \frac{1}{\tau} I \\ \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \approx \gamma_2 \left( \frac{t}{\tau} - \frac{n_{\text{Re}} z}{c} \right) \frac{1}{\tau^2} I = \gamma_2 \frac{1}{\tau^2} I \end{cases}, \quad (22)$$

式中  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  近似为常量。将 (22) 式代入 (13) 式可得

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{n_{\text{Re}}}{c} \frac{\partial I}{\partial t} = -\beta \left[ 1 - \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \left( \frac{1}{2} \gamma_1^2 + \gamma_2 \right) \right] I^2, \quad (23)$$

令  $\gamma = \frac{1}{2} \gamma_1^2 + \gamma_2$  (为一无量纲的量), 考虑到超短脉冲的斜率  $\left( \frac{\partial I}{\partial t} \right)$  通常很大的情况, 故  $\gamma$  取为大于零的常量, 则(23)式可改写为

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{n_{\text{Re}}}{c} \frac{\partial I}{\partial t} = -\beta \left( 1 - \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma \right) I^2. \quad (24)$$

(24)式对于高斯脉冲激光的解为

$$I = \frac{I_0}{\exp \left[ \frac{1}{\tau^2} \left( t - \frac{n_{\text{Re}}}{c} z \right)^2 \right] + \beta \left( 1 - \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma \right) I_0 z}, \quad (25)$$

式中  $0 < \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma < 1$ 。通过对比(25)式和(15)式, 不难发现, 在其他条件相同的情况下, 利用(25)式拟合非线性透射率实验结果得到的双光子吸收系数  $\beta$  比利用(15)式的结果得到的相应  $\beta$  值要大, 其差别与  $\frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma$  有关。

在考虑到激光径向强度为高斯分布时, 相应自由空间中的入射光强的表达式与(17)式一致, 而在介质中的光强  $I = I(r, z, t)$  可表示为

$$I(r, z, t) = \frac{I_0 \exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]}{\exp \left[ \frac{1}{\tau^2} \left( t - \frac{n_{\text{Re}}}{c} z \right)^2 \right] + \beta \left( 1 - \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma \right) I_0 z \exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]}. \quad (26)$$

根据(17)式和(26)式, 在(24)式近似条件下, 相应非线性透射率表达式为

$$T = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{\exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]}{\exp \left[ \frac{1}{\tau^2} \left( t - \frac{n_{\text{Re}}}{c} z \right)^2 \right] + \beta \left( 1 - \frac{3}{2\omega^2 \tau^2} \gamma \right) I_0 z \exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]} \cdot r dr dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{\exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right]}{\exp \left[ \frac{1}{\tau^2} \left( t - \frac{n_{\text{Re}}}{c} z \right)^2 \right]} \cdot r dr dt}. \quad (27)$$

(27)式说明, 考虑激光脉冲瞬态特性的非线性透射率, 其结果不仅与激光脉冲的峰值强度  $I_0$ 、样品厚度  $z$  以及介质的双光子吸收系数  $\beta$  有关, 而且还与描述脉冲主要特性的物理量——脉冲半峰全宽  $\tau_p$  以及激发光的频率  $\omega$  有关。对于波长为 400~800 nm 的光, 其相应圆频率  $\omega$  的范围为  $4.71 \times 10^{15} \sim 2.36 \times 10^{15} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 。(27)式表明, 脉冲激光的脉宽越小或其越接近激发光的周期, 其对由(27)式表示的非线性透射率的影响将会越大。

### 3 结果与分析

根据(24)式, 并以文献[16]中非线性透射率方法所测标准荧光物 Rhodamine B 的实验数据为参考, 其中的主要参数为  $z=0.5 \text{ cm}$ ,  $d=2.56 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , 数值模拟并讨论了近似常量  $\gamma$ 、频率  $\omega$  以及脉宽  $\tau_p$  对(27)式所示的非线性透射率的影响。

当取  $\lambda=802 \text{ nm}$ ,  $\tau_p=1.2 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\delta=20.8 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$  时<sup>[16]</sup>, 近似常量  $\gamma$  对(27)式的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 对同一峰值强度  $I_0$ ,  $\gamma$  值越大(相对于  $\beta$  而言, 其值越小), 对应的非线性透射率的值越大。当  $\gamma=0$ , 即忽略激光脉冲瞬态特性时, (27)式与(20)式的传统非线性透射率方程结果一致, 其拟合出的曲线与文献[16]一致, 如图 2 所示。对应不同的  $\gamma$  值, 拟样品 Rhodamine B 的实验结果, 在相同拟合度情况下, 所得到的对应双光子吸收系数及分子双光子吸收截面的不同值如表 1 所示。由表 1 可知, 在给定的非线性透射率实验结果的情况下, 双光子吸收系数是随  $\gamma$  值增大而增大的, 即  $\gamma$  值越大, 对应得到的双光子吸收系数  $\beta$  也就越大。在近似常量  $\gamma=3.353 \times 10^6$  时, 利用(27)式拟合得到的双光子吸收截面的值是常量  $\gamma=0$  时[对应(20)式]相



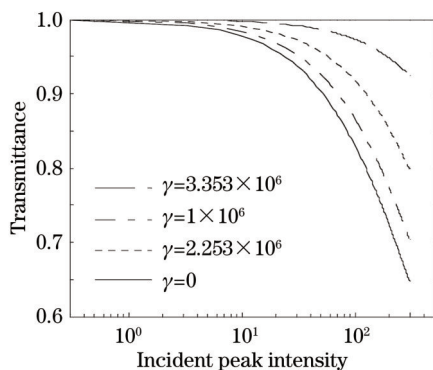


图1 近似常量 $\gamma$ 对(27)式非线性透射率的影响

Fig.1 Nonlinear transmittance of Eq. (27) versus approximate constant  $\gamma$

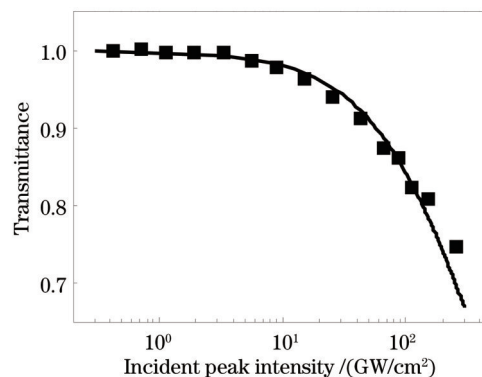


图2 甲醇溶液中 Rhodamine B 透射率与入射峰值光强关系

Fig.2 Transmittance versus input peak intensity for Rhodamine B in methanol

应值的 7.21 倍,这一结果与文献[16]中使用双光子诱导荧光法(化学方法)的结果相同。

表 1 比较不同常量 $\gamma$ 拟合得到双光子吸收系数及双光子吸收截面的结果

Table 1 Results of the coefficient and TPA cross-section depending on  $\gamma$

$\gamma / 10^6$	$\beta / (\text{cm/GW})$	$\delta / (10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1})$
0	0.012925	20.8
1	0.0168	27.4
2.253	0.02585	41.6
3.353	0.0932	149.97

频率 $\omega$ 、脉宽 $\tau_p$ 对非线性透射率的影响如图 3 和图 4 所示,其中参量 $\gamma = 3.353 \times 10^6$ 、 $\delta = 150 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ 、 $\tau_p = 1.2 \times 10^{-12} \text{ s}$ 时(这些参数对应两种方法在 $\lambda = 802 \text{ nm}$ 时有相同的 $\beta$ 值),不同频率 $\omega$ 下透射率与峰值光强 $I_0$ 的关系曲线见图 3。图 3 说明,对同一峰值强度 $I_0$  频率 $\omega$ 的值越大,对应的非线性透射率的值就越小。对应不同频率 $\omega$ ,以 Rhodamine B 的实验结果为参考,在拟合曲线相同的情况下,将会得到不同的双光子吸收系数及不同的分子双光子吸收截面的值,其差别如表 2 所示。由表 2 可知,在给定非线性透射率实验结果的情况下,双光子吸收系数随频率的增大而减小,波长为 802 nm 时拟合得到的双光子吸收系数比波长为 700 nm 时的相应值大 189%,说明波长(或频率)对非线性透射率也有较大影响。

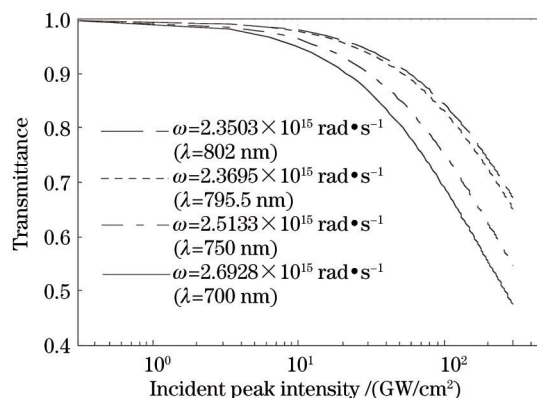


图3 频率 $\omega$ 对非线性透射率的影响

Fig.3 Nonlinear transmittance depending on frequency  $\omega$

表 2 比较不同频率 $\omega$ 拟合得到的不同双光子吸收系数及分子双光子吸收截面的结果

Table 2 Results of the TPA coefficient and TPA cross-section depending on frequency  $\omega$

$\omega / (10^{15} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$\beta / (\text{cm/GW})$	$\delta / (10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1})$
2.6928	0.0323	52
2.5133	0.0491	79.04
2.3695	0.0777	124.8
2.3503	0.0932	149.97

当波长 $\lambda=802\text{ nm}$ ,  $\gamma=3.353\times 10^6$ ,  $\delta=150\times 10^{-50}\text{ cm}^4\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1}$ 时,图4(a)给出了脉宽 $\tau_p$ 由1.2 ps增大到3 ps时透射率与峰值光强 $I_0$ 的关系曲线。当波长 $\lambda=802\text{ nm}$ ,  $\gamma=265$ ,  $\delta=20.8\times 10^{-50}\text{ cm}^4\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1}$ 时,图4(b)给出了脉宽 $\tau_p$ 由10 fs增大到100 fs时透射率与峰值光强 $I_0$ 的关系曲线。在给定的非线性透射率实验结果的情况下,由图4可知,脉宽越宽对应的透射率的值越小。以不同皮秒脉宽为例,仍以 Rhodamine B 的实验结果为参考,在拟合曲线相同的情况下,所得到的不同的双光子吸收系数及不同的分子双光子吸收截面的值如表3所示。由表3可知当脉宽由1.2 ps增加到3 ps时,双光子吸收系数由0.09319变到0.012925,减小了86%。由图4(b)可知,取脉宽为10 fs与100 fs情况下,数值拟合同一透射率的曲线(如图4中脉宽为100 fs对应的曲线),相应得到不同的双光子吸收系数,其差别为前者值为后者值的400倍。由此可见,描述超快激光脉冲瞬态特性的主要物理量之一,脉冲脉宽对用透射率方法确定双光子吸收系数也有重要影响。

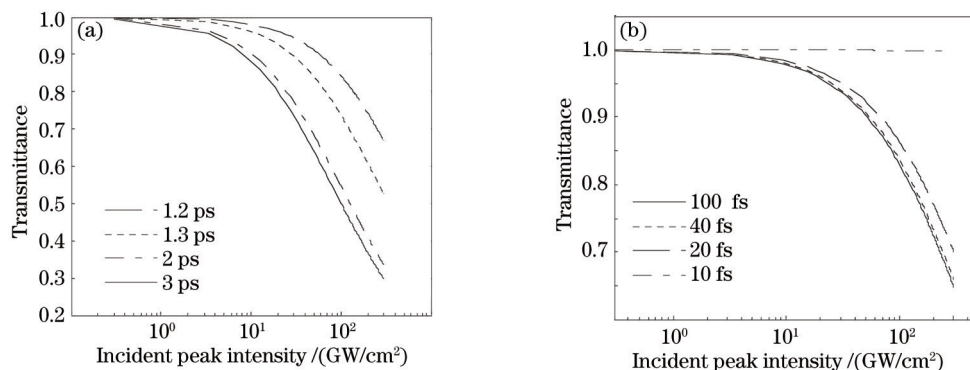


图4 脉宽 $\tau_p$ 对非线性透射率的影响

Fig.4 Nonlinear transmittance versus pulse width  $\tau_p$

表3 比较不同脉宽 $\tau_p$ 拟合得到双光子吸收系数及双光子吸收截面的结果

Table 3 Comparison of TPA coefficient and TPA cross-section results using different pulse width  $\tau_p$

$\tau_p$ /ps	$\beta$ /(cm/GW)	$\delta$ /(10 <sup>-50</sup> cm <sup>4</sup> ·s·photon <sup>-1</sup> )
1.2	0.09319	149.97
1.3	0.042653	68.64
2	0.016803	27.04
3	0.012925	20.8

以上讨论了近似常量 $\gamma$ 、频率 $\omega$ 、脉宽 $\tau_p$ 对双光子吸收的影响。为了对比(20)式和(27)式,也就是对比用传统透射率法和考虑脉冲瞬态特性的透射率得到样品的双光子吸收截面之间的区别,仍以文献[16]中非线性透射率方法所测样品的实验数据为参考,其中4种样品(Rhodamine B、Rhodamine 6G、APS和PPA)的浓度参数分别为 $d_{\text{Rhodamine 6G}}=2.23\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ ,  $d_{\text{APS}}=1.02\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ ,  $d_{\text{PPA}}=5.09\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。将这些实验数据代入(27)式中,通过拟合相应的实验结果,得到双光子吸收系数 $\beta$ 的值,再根据双光子吸收系数 $\beta$ 与分子吸收截面的关系,计算出相应介质分子双光子吸收截面 $\delta$ 的值,详细结果见表4。相应拟合曲线如图5(a)、(b)所示,图中标

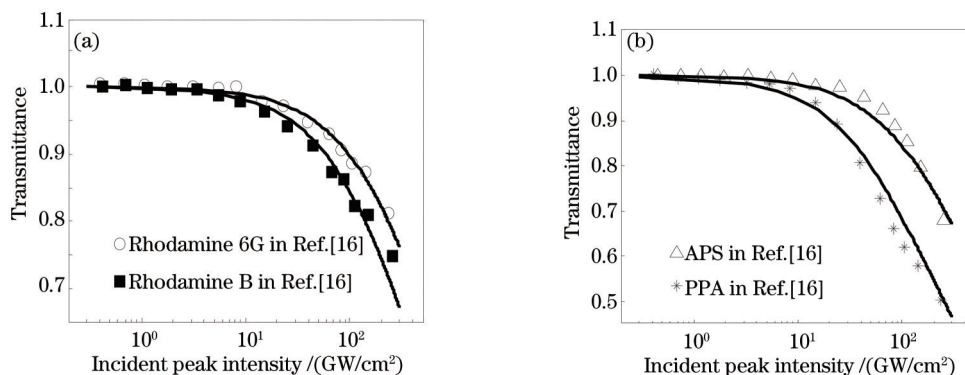


图5 (a) Rhodamine B和 Rhodamine 6G在甲醇溶液中, (b) APS在甲醇溶液中和PPA在二氧甲烷中的透射率与入射光强关系  
Fig.5 Transmittance versus input intensity for (a) Rhodamine B and 6G in methanol, (b) APS in methanol and PPA in dichloromethane

注的测量样品的实验点是利用 Matlab 软件重复出的文献[16]中非线性透射率法的实验结果。

由图 5 (a)、(b)可知,利用(27)式拟合得出的曲线与文献[16]的实验结果在误差允许范围内是基本吻合的。根据表 1 关于近似常数 $\gamma$ 对(27)式的影响,以用物理方法和用化学方法测量样品得到的双光子吸收截面统一为前提,在拟合过程中对样品 Rhodamine B 和 Rhodamine 6G,取近似常数 $\gamma=3.353\times 10^6$ 。对样品 PPA 和 APS 拟合时,取近似常数 $\gamma=1\times 10^6$ 。利用拟合曲线得到的对应双光子吸收截面如表 4 所示,表中列出的关于用非线性透射率法和用双光子诱导荧光法得到的样品的双光子吸收截面 $\delta$ 的值是文献[16]中两种方法得到的样品的对应值。对比表 4 中用非线性透射率法和用双光子诱导荧光法测量双光子吸收截面 $\delta$ 的值,对于样品 APS、PPA 而言,两种方法测量得到的关于样品的双光子吸收截面 $\delta$ 的值相差不大,而对于标准荧光物 Rhodamine 类物质而言,这两种方法测量样品得到的双光子吸收截面 $\delta$ 的值前者比后者小 95%以上。然而对比表 4 中用基于超快激光脉冲瞬态特征的非线性透射率法和用双光子诱导荧光法测量样品的双光子吸收截面 $\delta$ 的值,可知对于测量样品 APS、PPA 及标准荧光 Rhodamine B、Rhodamine 6G 而言,用两种方法测得的样品的双光子吸收截面 $\delta$ 的值基本都是一致的。

表 4 比较利用三种方法测量双光子吸收截面的结果

Table 4 Comparison of TPA cross-section results using three methods

Molecule	Fluorescence quantum efficiency $\varphi$	TPA cross-section $\delta / (10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1})$		
		TPIF	NLT	NLT based on the transient behavior of an ultra-short pulse laser
Rhodamine B in methanol	0.71	150	20.8	150
Rhodamine 6G in methanol	0.95	134	12.8	102.4
APS in methanol	0.21	60.6	48.5	60.6
PPA in dichloromethane	0.67	309	339	309

由此可见,考虑超快激光脉冲的瞬态特性,可以缩小用物理和化学这两类方法测量得出双光子吸收截面 $\delta$ 的值之间的差别。由拟合过程的常数 $\gamma$ 的取值来看,其值的大小应与物质性质有关,例如折射率等。关于 $\gamma$ 的详细表达式以及相应物理意义,只有在得到(13)式的数值解和解析解的情况下方能给出,相关工作正在研究之中。

## 4 结 论

从麦克斯韦方程出发,结合超快激光脉冲瞬态特性所得到的非线性透射率,不仅与超快激光的峰值强度、样品厚度以及介质的双光子吸收系数有关,同时描述脉冲主要特性的物理量——脉冲半峰全宽以及激光的频率(或波长)对拟合非线性透射率的实验结果也有重要的影响。在研究介质的双光子吸收特性时,考虑超快激光脉冲的时域瞬态特性和结构特征,有助于缩小物理和化学两种方法得出的介质双光子吸收系数之间的差别。

## 参 考 文 献

- 1 M Göppert-Mayer. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen [J]. Annalen der Physik, 1931, 401(3): 273-294.
- 2 W Kaiser, C G B Garrett. Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  [J]. Phys Rev Lett, 1961, 7(6): 229-231.
- 3 G S He, J D Bhawalkar, C F Zhao, *et al.*. Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(17): 2433-2435.
- 4 G S He, C F Zhao, J D Bhawalkar, *et al.*. Two-photon pumped cavity lasing in novel dye doped bulk matrix rods [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(25): 3703-3705.
- 5 J D Bhawalkar, G S He, C K Park, *et al.*. Efficient two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye [J]. Opt Comm, 1996, 124(1-2): 33-37.
- 6 G S He, L X Yuan, Y P Cui, *et al.*. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material [J]. J Appl Phys, 1997, 81(6): 2529-2537.
- 7 G S He, G C Xu, P N Prasad, *et al.*. Two-photon absorption and optical-limiting properties of novel organic compounds [J]. Opt



- Lett, 1995, 20(5): 435-437.
- 8 G S He, C Weder, P Smith, *et al.*. Optical power limiting and stabilization based on a novel polymer compound [J]. IEEE J Quantum Electron, 1998, 34(12): 2279-2285.
- 9 G S He, R Gvishi, P N Prasad, *et al.*. Two-photon absorption based optical limiting and stabilization in organic molecule-doped solid materials [J]. Opt Commun, 1995, 117(1-2): 133-136.
- 10 G S He, L Yuan, N Cheng, *et al.*. Nonlinear optical properties of a new chromophore [J]. J Opt Soc Am B, 1997, 14(5): 1079-1087.
- 11 M Albota, D Beljonne, J L Brédas, *et al.*. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections [J]. Science, 1998, 281(5383): 1653-1656.
- 12 J E Ehrlich, X L Wu, I Y S Lee, *et al.*. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes [J]. Opt Lett, 1997, 22(24): 1843-1845.
- 13 Wang Guoping. Progress in the application of two-photon excitation [J]. Physics, 2000, 29(9): 546-549.  
汪国平. 双光子技术的应用研究进展[J]. 物理, 2000, 29(9): 546-549.
- 14 T F Boggess, K M Bohnert, K Mansour, *et al.*. Simultaneous measurement of the two-photon coefficient and free-carrier cross section above the bandgap of crystalline silicon [J]. Quantum Electron, 1986, 22(2): 360-368.
- 15 M Sheik-Bahae, A A Said, E W Van Stryland, *et al.*. High sensitivity, single beam  $n_2$  measurements [J]. Opt Lett, 1989, 14(17): 955-957.
- 16 D A Oulianov, I V Tomov, P M Rentzepis, *et al.*. Observation on the measurement of two-photon absorption cross-section [J]. Opt Commun, 2001, 191(3-6): 235-243.
- 17 L W Tutt, T F Boggess. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials [J]. Prog Quant Electr, 1993, 17(4): 299-338.
- 18 Cao Lan, Yan Xiaona, Dai Ye, *et al.*. Space-to-time conversion by femtosecond spectrum holography [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0609001.  
曹 澜, 阎晓娜, 戴 晔, 等. 利用飞秒脉冲光谱全息实现空域信息向时域信息的转换[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0609001.
- 19 Jin Sai, Tan Wenjiang, Liu Xin, *et al.*. Temporal and spatial characteristics of ultrashort pulse propagation in turbid media [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0702004.  
靳 赛, 谭文疆, 刘 鑫, 等. 超短脉冲在散射介质中传播的时间和空间特性研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0702004.
- 20 Chai Lu, Hu Minglie, Fang Xiaohui, *et al.*. Advances in femtosecond laser technologies with photonic crystal fibers [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0101001.  
柴 路, 胡明列, 方晓惠, 等. 光子晶体光纤飞秒激光技术研究进展[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0101001.
- 21 Ye Peixian. Nonlinearly Optical Physics [M]. Beijing: Peking University Press, 2007. 37-39.  
叶佩弦. 非线性光学物理[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007. 37-39.

栏目编辑: 史 敏