

# 两种新型有机染料的双光子上转换特性研究\*

徐丽华<sup>1,2</sup> 杨庆鑫<sup>1,2\*</sup> 潘凌云<sup>1,2</sup> 杨延强<sup>1,2</sup> 孙桂娟<sup>1,2</sup>  
蒋占魁<sup>1,2</sup> 李英<sup>3</sup> 杨帆<sup>3</sup>

(1 吉林大学物理学院, 长春 130023)

(2 相干光与原子分子光谱教育部重点实验室, 长春 130023)

(3 华东师范大学化学系, 上海 200062)

**摘要** 通过对两种新型有机染料上转换材料 CEASP-Ce 与 CEASPI 的测试, 研究了它们的双光子吸收、频率上转换特性. 实验利用 930 nm 的红外激光泵浦两种染料溶液可得到 610 nm 左右的上转换荧光. 当提高浓度时, 会得到方向性好、强度高、窄线宽的放大自发辐射 (ASE). 通过对两种染料双光子光谱及上转换效率的比较, 考察稀土离子对于有机物双光子上转换过程的影响.

**关键词** 有机染料; 双光子; 上转换; 放大自发辐射

**中图分类号** TN244; O482.3

**文献标识码** A

## 0 引言

双光子吸收是一种非线性过程, 介质分子同时吸收两个光子, 经过某一虚能级从基态跃迁到某一激发态. 实验材料为具有 D- $\pi$ -A 型的双光子上转换激光材料, 即它们具有一些相同特性, 大双光子吸收截面、强双光子荧光和上转换能力. 这些材料有望被用于激光频率上转换 (双光子、三光子上转换)<sup>[1-8]</sup>、限幅和光稳幅<sup>[9,10]</sup>、光存储、三维微加工等领域. 实验所用材料是由华东师范大学化学系提供的两种新型有机染料. 通过比较两种材料的参数, 分析稀土离子对于上转换发光的作用, 旨在探求高效的上转换染料激光器材料.

## 1 实验

实验测试所用有机染料为 4-[p-(dicyanoethylamino) styryl]-N-methylpyridinium iodide (简称 CEASPI) 及它与 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的反应产物 (简称 CEASP-Ce), 它们的分子式及其 DMF 溶液由 Helios- $\alpha$  紫外光谱仪测得的紫外可见线性吸收谱如图 1, 其中溶剂 DMF 的影响已消除, 可见在 550 ~ 1100nm 波段染料没有吸收带.

本文主要研究的是在 900 ~ 1100 nm 范围内染料的双光子上转换行为. 实验测试样品为以 N,N-二甲基甲酰胺 (简称 DMF) 为溶剂的有机溶液. 单、双光子的荧光光谱测试装置图如图 2, 测超辐射荧光的光路与之区别在测试虚线内.

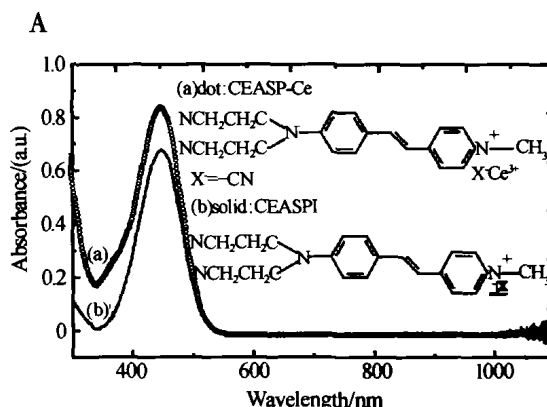


图 1 CEASPI 和 CEASP-Ce 在 DMF (0.0002 mol/L) 的分子式及线性吸收谱

Fig. 1 Chemical formula and linear absorption spectra of CEASPI and CEASP-Ce (0.0002 mol/L) solved in DMF

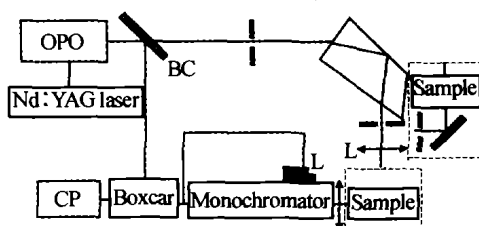


图 2 荧光光谱测试装置图

Fig. 2 Experimental setup for fluorescence

泵浦光源为周期 6 ns、波长可调谐的 OPO 激光器 (Continuum Sunlite EX). 它是以 Q 锁模种子注入式, 重复频率 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器 (Continuum Precision II8000) 提供的三倍频 355 nm 激光泵浦的. 激光束经过焦距 20 cm 的凸透镜聚焦, 高斯光束腰半径约 8  $\mu$ m. 荧光经焦距为 8 cm 透镜会聚由单色仪接收. 探测装置为光电倍增管 (Hamamatsu R3896), 输出信号由 BOXCAR 记录. 双光子上转换效率由 EPM1000 能量计测量, 分别测量 930nm 的红外泵浦光能量和经过样品产生 ASE (经过可见光滤光片, 对产生 ASE 可见光透过率已知) 能量. ASE 能量用 J4-05 (量程为 100 nJ 到 1 mJ) 探头探测. 红外光能量利

用 J25(量程为 0.1 mJ 到 2 J)探测. 全部实验均在室温下进行.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 单光子荧光的测量

0.05 Mol/L 的染料 DMF 溶液在通光路径 1 cm 的石英比色皿内,测量单光子荧光谱. 由图 1 的线性吸收谱可知,两种有机染料的吸收峰在 450 nm 左右. 通过调节 OPO 激光器闲置光倍频得到波长为 450 nm 激光,不经透镜聚焦直接作用在装有样品的比色皿上,可以观察到很亮的橙红色荧光,利用双光子荧光相同的接收装置记录单光子荧光谱. 图 3 为 CEASPI 和 CEASP-Ce 的单光子荧光光谱图,如图两种染料溶液的荧光峰值分别位于 590 nm、599 nm.

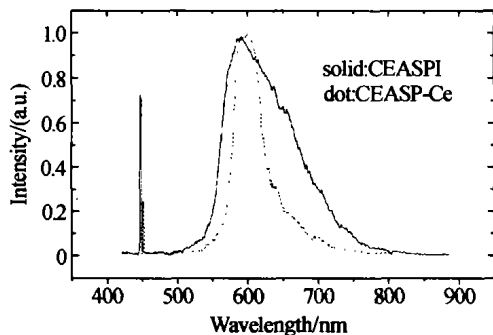


图 3 CEASPI 和 CEASP-Ce 溶液单光子荧光光谱(0.05Mol/L)  
Fig. 3 The one-photon fluorescence of CEASPI and CEASP-Ce (0.05Mol/L)

### 2.2 非线性吸收系数的测量

Z 扫描是一种测量激光束导致的折射系数变化和吸收改变简单而有效的实验方法<sup>[11]</sup>. 样品总的吸收系数可以表示为

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \quad (1)$$

$\alpha$  为线性吸收系数,  $\beta$  为非线性吸收系数. 对于瞬态高斯光束,能量透过率可用下式表示

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{nq_0(z,0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + q_0(z,0)) \cdot e^{-\tau^2} d\tau \quad (2)$$

$$q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2) \quad (3)$$

其中  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ,  $I_0$  是束腰处的光强,  $z_0$  为等相位面与  $z$  相交位置,  $L$  是增益介质的长度. 当线性吸收很弱时,  $L_{\text{eff}} = L$

因

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (4)$$

$$\beta = \sigma_2 N_0 = h\nu\sigma_2 N_A d_0 \times 10^{-3} \quad (5)$$

$N_A$  为阿佛加德罗常数  $6.023 \times 10^{23}$ ,  $d_0$  为浓度,  $\sigma_2$  为吸收截面.

开孔 Z 扫描方法是纵向扫描测量光斑法,通过高斯光束的能量变化,在样品后测量非线性介质透

过率和样品位置 Z 的关系图,利用数据拟和程序可以直接得到非线性吸收系数. 光路如图 4,实验采用光源与上述泵浦光相同,样品在 930 nm 红外光作用时两种样品 DMF 溶液的 Z 扫描数据拟和如图 5.

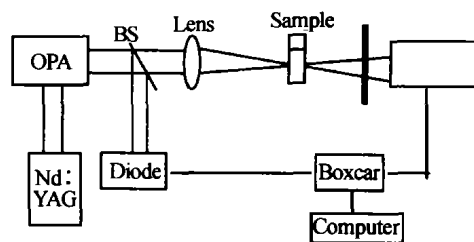


图 4 Z 扫描实验装置图  
Fig. 4 Experimental setup of Z-scan

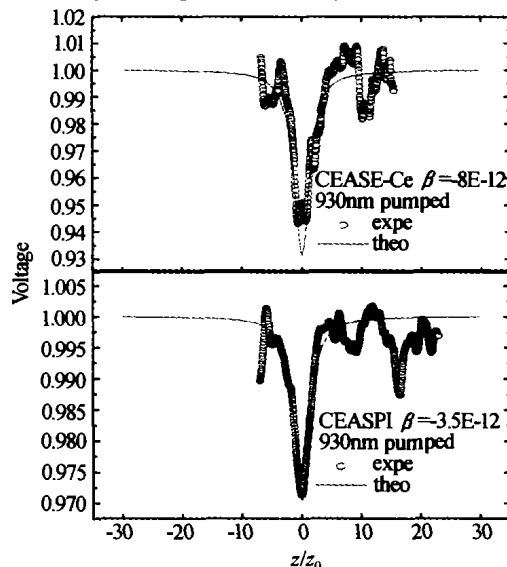


图 5 CEASPI 和 CEASP-Ce 的 Z 扫描实验数据及拟合曲线  
Fig. 5 Experimental data and theoretical fit for the Z-scan curve of CEASPI and CEASP-Ce

根据式(5)可以计算染料的吸收截面,其计算结果如表 1.

表 1 CEASPI 和 CEASP-Ce 溶液的非线性参数

样品	参数非线性吸收系数 $\beta(\text{cm}/\text{GW})$	吸收截面 $\sigma_2(\text{cm}^2/\text{GW})$	泵浦光功率密度 $P(\text{W}/\text{m}^2)$
CEASPI	0.35	$1.2 \times 10^{-20}$	$3.7 \times 10^{13}$
CEASP-Ce	0.80	$2.6 \times 10^{-20}$	$4.0 \times 10^{13}$

### 2.3 双光子荧光及 ASE 的测量

实验中测量 0.05 Mol/L 染料的 DMF 溶液 910 nm 到 1100 nm 波段的荧光在 930 nm 左右最强. 由 930 nm 的红外光泵浦,得到两种染料的双光子荧光谱. 提高染料浓度到 0.1 Mol/L,在比色皿两侧出现方向性极强,谱线锐化的橙红色放大自发辐射光. 图 6 为 CEASPI 和 CEASP-Ce 的双光子荧光和放大自发辐射光谱. 可见 CEASPI 双光子荧光谱峰值在 603 nm,半高宽 95 nm,超辐射谱线峰值 609 nm,半高宽 25 nm; CEASP-Ce 双光子荧光谱峰值 611 nm,半高宽 112 nm,超辐射谱线峰值 618 nm,半高宽 11 nm. 双光子荧光峰值相对单光子谱红移,超辐射谱线峰值相对双光子荧光峰值红移<sup>[2]</sup>,这种现象可以利用再吸收理

论解释. 由图可知在相同浓度下荧光峰的短波长带与吸收谱的长波长带有重叠, 浓度较高条件下产生的荧光作为二次吸收的泵浦光重复被吸收, 故在吸收带长波带以外可以产生 ASE.

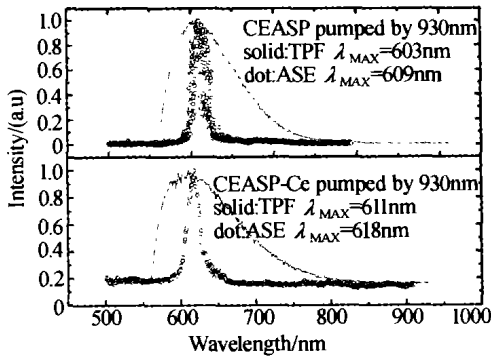


图 6 CEASPI 和 CEASP-Ce 溶液双光子荧光谱 (0.05Mol/L) 及其超辐射荧光谱 (0.1Mol/L)

Fig. 6 The two-photon fluorescence (0.05Mol/L) and super radiation (0.1Mol/L) spectra of CEASPI and CEASP-Ce

### 2.4 ASE 的上转换效率

0.1Mol/L 的染料 DMF 溶液在通光长度为 1 cm 的石英比色皿内, 改变 930 nm 泵浦光能量由 2.5 mJ 到产生 ASE 的阈值, 利用上转换效率公式  $\eta = E_{up}/E_{in}$  计算染料在相同波长作用下的  $\eta$ . 图 7 为两种样品由 930nm 不同能量光泵浦的出射光与入射光能量比图, 由图可知, 样品在相同波长作用下不同能量作用  $\eta$  值基本相同.

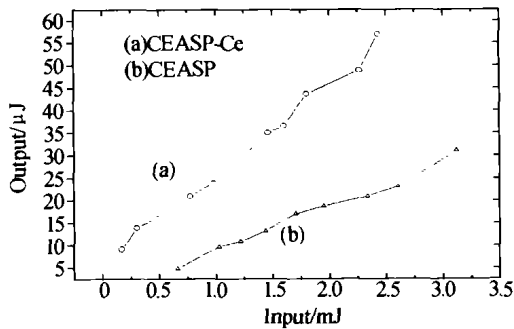


图 7 CEASPI 和 CEASP-Ce 溶液的出射光与入射光能量比  
Fig. 7 ASE output versus input energy of CEASPI and CEASP-Ce solved in DMF

我们可以考察在产生双光子荧光激发波长附近不同波长作用染料的输出输入能量比. 图 8 为产生

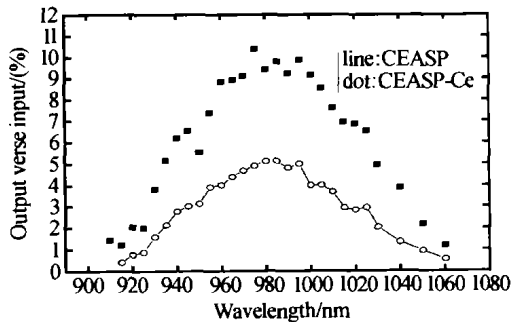


图 8 CEASPI 和 CEASP-Ce 溶液在不同波长泵浦下的 ASE 与入射光比

Fig. 8 ASE output versus input energy of CEASPI and CEASP-Ce solution pumped by different wavelength

ASE 围内比值的变化曲线.

由图可知 980 nm 附近上转换效率最高. 实验测得比色皿两侧产生 ASE 能量相同, 总的上转换效率 CEASP-Ce 为 10.4%, CEASPI 为 5.1%. 同时, CEASPI 阈值较 CEASP-Ce 高, 即其更难发生放大的自发辐射. 980 nm 下 CEASP-Ce 的非线性吸收  $a$  为 52%, CEASP 的  $a$  为 26%. 由纯上转换效率  $\eta_n = \eta/a$ , 可以计算两种样品在 0.1 Mol/L 浓度下的纯上转换效率约为 20%.

通过以上参数的比较可知, 由于稀土离子  $Ce^{+3}$  的存在提高样品吸收截面, 改变出光效率, 没有影响染料的纯上转换效率. 在文献中关于稀土离子的上转换敏化作用常有报导, 由于离子间的能量传递形成上转换, 使得上转换效率提高.

### 3 实验结论

实验研究了两种新型的具有双光子上转换特性的有机染料. 对染料的线性吸收特性、单光子荧光特性、双光子荧光特性和双光子超辐射特性进行了系统测试. 染料 DMF 溶液在纳秒脉冲激光近红外波段泵浦下可以产生方向性良好的橙红色超放大的自发辐射光. 通过对于不同波长的测量可知, 980 nm 光泵浦时的上转换效率最高, 净转换效率可达到 20%. 这类染料有大的双光子吸收截面, 通过实验结果比较知稀土离子  $Ce^{+3}$  增大吸收截面, 这直接影响出光效率. 由于该染料有很高的双光子吸收截面和很高的激光上转换效率, 可望用它制造上转换激光器.

### 参考文献

- 1 He G S, Yuan L X, Cui Y P. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material. *J Appl Phys*, 1997, **81**(6): 2529 ~ 2537
- 2 He G S, Signorini R, Prasad P N. Two-photon pumped frequency-upconverted blue lasing in coumarin dye solution. *Appl Opt*, 1998, **37**(24): 5720 ~ 5726
- 3 Wang D, Zhou G Y, Xu X G, et al. Nonlinear absorption and upconversion properties of two-photon absorption dye: ASPI. *Optics & Laser Technology*, 2002, **34**(1): 55 ~ 58
- 4 王东, 任燕, 周广勇. 双光子吸收染料 HMASPS 上转换及非线性吸收性能的研究. *中国激光*, 2002, **A29**(1): 61 ~ 64  
Wang D, Ren Y, Zhou G Y. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, **A29**(1): 61 ~ 64
- 5 He G S, Markowicz P P. Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation. *Nature*, 2002, **415**(14): 767 ~ 770
- 6 杨玲珍, 董淑福, 郑瑶雷, 等. 掺  $Yb^{3+}$  双包层光纤中的绿光荧光分析. *光子学报*, 2003, **32**(8): 897 ~ 899

- Yang L Z, Dong S F, Zheng Y L, *et al. Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(8): 897 ~ 899
- 7 王干全, 罗莉, 戴德昌, 等. 飞秒相干光场激发固体样品的线性与上转换荧光光谱研究. *光子学报*, 2003, **32**(8): 914 ~ 916
- Wang G Q, Luo L, Dai D C, *et al. Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(8): 914 ~ 916
- 8 冯鸣, 阮双琛, 杜晨林, 等. 掺 Yb<sup>3+</sup> 双包层光纤激光器中频率上转换产生可见光的实验研究. 2004, **33**(6): 648 ~ 650
- Feng M, Ruan S C, Du C L, *et al. Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(6): 648 ~ 650
- 9 He G S, Xu G C. Two-photon absorption and optical-limiting properties of novel organic compounds. *Optics Letters*, 1995, **20**(5): 435 ~ 437
- 10 He G S, Yuan L X, Chen N. Nonlinear optical properties of a new chromophore. *J Opt Soc Am*, 1997, **14**(5): 1079 ~ 1086
- 11 Mansoor Sheik-Bahae, Said A A, Tai-Huei Wei, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electron*, 1990, **26**(4): 760 ~ 769

## Study on the Two-photon Frequency Upconversion Property of Two New Organic Dyes

Xu Lihua<sup>1,2</sup>, Yang Qingxin<sup>1,2</sup>, Pan Lingyun<sup>1,2</sup>, Yang Yanqiang<sup>1,2</sup>, Sun Guijuan<sup>1,2</sup>,  
Jiang Zhankui<sup>1,2</sup>, Li Ying<sup>3</sup>, Yang Fan<sup>3</sup>

1 College of Physics, Jilin University, Changchun 130023

2 Key Lab for Coherent Light and Atomic Molecular Spectroscopy of Education Ministry, Changchun 130023

3 Department of Chemistry, Huadong Normal University, Shanghai 200062

Received date: 2003-12-25

**Abstract** Two-photon absorption and frequency upconversion properties of CEASP-Ce and CEASPI dye solutions have been measured. The upconversion fluorescence was measured to be around 610 nm when the two dyes were pumped with 930 nm laser. A good directional, high efficiency, narrow spectral width amplified spontaneous emission (ASE) could be observed when the concentration of the dyes were increased. The output verse input efficiency of the two dyes was different, but the overall net upconversion of them pumped by 975 nm laser reached about 20%. A comparison was made between the two samples though their different parameters, a result can be concluded from the structure of two samples that Ce<sup>3+</sup> affects the process of ASE by enhancing the absorption cross section.

**Keywords** Organic dye; Two photon; Upconversion; ASE

**Xu Lihua** was born in 1978. She got her bachelor degree in Jilin University in 1997. Now she is in the last year of graduate study in Physics College in Jilin University. Her main research interest is in nonlinear optics and spectroscopy property of some organic materials.

