

光致异构分子动态非线性吸收理论分析^{*}

武鹏飞 汤国庆 张桂兰 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

(1995年1月18日收到; 1995年4月28日收到修改稿)

理论描述了具有两种互变异构体的光致异构分子的非线性吸收动态行为, 对影响动态非线性吸收特性的各种因素进行了分析讨论。

PACC: 4265; 4270

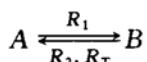
1 引 言

有关分子非线性吸收的研究人们已经做了大量的工作^[1,2], 但都集中于单一结构的分子体系。最近随着光存储、光计算及光通讯的兴起, 对光致异构有机分子的光学特性研究引起了人们极大的兴趣^[3-7]。但由于这类分子在光场作用下有两种或多种异构体, 且不同异构体间可相互转变, 因而描述这类分子的吸收特性要比单一结构的分子复杂得多。目前也尚未见到有关的报道。而许多实验现象, 如光致变色、光致折变以及如此而产生的二阶、三阶光学非线性等等, 都源于分子对光的吸收。吸收随光强、时间等参量的变化, 直接会导致这些实验现象的明显改变, 所以弄清这类分子的非线性吸收行为, 是深入研究其他光学特性的基础。

本文采用把互变异构过程与各个异构体分开考虑的办法, 推导出具有两种互变异构体的分子体系在光源作用下的非线性吸收动态表达式。并对影响这类分子非线性吸收的各种因素进行了分析讨论。

2 光致互变异构模型

光致异构有多种类型, 如顺反异构^[3]、质子转移^[4,7]、互变性开环反应^[5]以及氧化还原^[6]等等。虽然异构机理不同, 但都表现为分子吸收光子后结构的改变, 生成的异构体同时也可吸收光子转变成其他异构体或返回原结构。一般情况下, 这种互变主要发生在两种较稳定的异构体之间, 其他异构体由于寿命短或只是一个过渡态, 贡献很小, 如 BR 分子虽然有七种异构体, 但只有 BR 态和 M 态占主体^[7]。基于这一事实, 首先我们假设分子在光场中具有两种构型 A 和 B, 其中 A 为原构型, B 为光致异构体。在光的作用下发生如下互变:



* 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题。

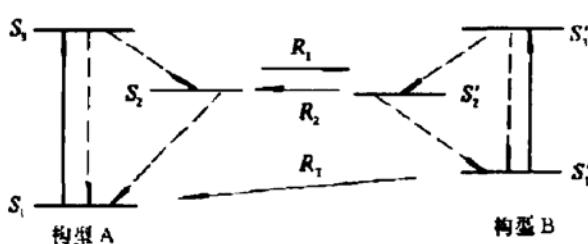


图 1 光致异构分子能级图

R_1 为 $A \rightarrow B$ 的异构速率, R_2 为 $B \rightarrow A$ 的异构速率, R_T 为 B 的热恢复速率。其次, 对于每种构型 A 或 B , 一般又具有单重态和三重态两组能级, 在光场不十分强时, 三能级结构是合理的^[8], 如图 1 所示。在光场作用下, 处于基态 S_1, S_1' 的分子可以被激发到单重激发态 S_3, S_3' , 然后以很大的几率跃迁至三重态 S_2, S_2' 。而激发态的分子一部分可能发生互变异构反应, 变为另一种异构体, 另一部分重新回到基态, 参与下一次的循环, 直到 A, B 两种构型达到动态平衡。另外, 构型 B 也可以通过基态 S_1' 热恢复至 A 的基态 S_1 。

3 理论分析

这里将讨论具有上述互变异构反应的分子在光场($t = 0$ 打开, $t = T$ 关闭)作用下的动态非线性吸收行为。

1) 先考虑分子的整体行为, 设总体分子 N_0 中构型 A 的粒子数为 N_1 , 构型 B 的粒子数为 N_2 , 且 $N_1 + N_2 = N_0 = 1$ 。

(1) 当 $t = 0$ 激发光开始照射样品时, A 与 B 互变满足如下速率方程:

$$\dot{N}_1(t) = -R_1 N_1(t) + (R_2 + R_T) N_2(t),$$

取初始条件 $t = 0, N_1(0) = 1$, 即无光照时, 分子以构型 A 存在^[3,4,7], 由上式解得

$$N_1(t) = \frac{R_2 + R_T}{R_1 + R_2 + R_T} \left[1 + \frac{R_1}{R_2 + R_T} e^{-(R_1 + R_2 + R_T)t} \right],$$

$$N_2(t) = \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_T} \left[1 - e^{-(R_1 + R_2 + R_T)t} \right].$$

对于大多数光致异构分子, 异构速率要快于热恢复速率, 即 $R_1, R_2 \gg R_T$, 上式简化为

$$N_1(t) = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \left[1 + \frac{R_1}{R_2} e^{-(R_1 + R_2)t} \right], \quad (1)$$

$$N_2(t) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} \left[1 - e^{-(R_1 + R_2)t} \right]. \quad (2)$$

(2) 当关闭激发光后($t \geq T$), 异构将主要是热恢复过程, 即 A, B 满足速率方程:

$$\dot{N}_1(t) = R_T N_2(t),$$

$$\dot{N}_2(t) = -R_T N_2(t).$$

初始值应取(1), (2)式的稳态解, 即 $N_1(T) = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$, $N_2(T) = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$ 。

解得

$$N_1(t) = 1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2} e^{-R_T(t-T)}, \quad (3)$$

$$N_2(t) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} e^{-R_T(t-T)}. \quad (4)$$

(1)–(4)式合在一起描述了异构分子在光场($t=0$ 打开, $t=T$ 关闭)作用下的异构化情况.

2) 再分别考虑每种异构体的行为(联系 A 和 B 的 R_1, R_2, R_T 体现在 $N_1(t), N_2(t)$ 之中).

参照能级模型(图 1), 令能级 S_i 的粒子数为 n_i , S'_i 粒子数为 n'_i , $1/\tau_{ij}, 1/\tau'_{ij}, \sigma_{ij}, \sigma'_{ij}$ 为相应能级间的跃迁速率和吸收截面.

当有光照时, 得到 A 和 B 基态粒子数的速率方程分别为

$$\begin{aligned} A: & \begin{cases} \dot{n}_1 = -I\sigma_{13}(n_1 - n_3) + n_3/\tau_{31} + n_2/\tau_{21} \\ n_1 + n_2 + n_3 = N_1(t), \end{cases} \\ B: & \begin{cases} \dot{n}'_1 = -I\sigma'_{13}(n'_1 - n'_3) + n'_3/\tau'_{31} + n'_2/\tau'_{21} \\ n'_1 + n'_2 + n'_3 = N_2(t). \end{cases} \end{aligned}$$

先看构型 A, 对于有机分子一般有: $\tau_{32}, \tau_{31} \ll \tau_{21}$, 所以粒子数主要布居在 S_1, S_2 两态, $n_3 \approx 0$, 令 $n \equiv (n_1 - n_3) = n_1$, 考虑(1)式, 有

$$\dot{n} = (-I\sigma_{13} - \frac{1}{\tau_{21}})n + \frac{R_1}{(R_1 + R_2)\tau_{21}}e^{-(R_1 + R_2)t} + \frac{R_2}{(R_1 + R_2)\tau_{21}}.$$

此式为常系数非齐次线性方程, 取初始条件: $t=0$ 时, $n=N_1(0)=1$, 可解得

$$\begin{aligned} n(t) = & e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}} + \frac{R_2}{(1+I/I_s)(R_1+R_2)}[1 - e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}}] \\ & + \frac{R_1/(R_1+R_2)}{1+I/I_s - \tau_{21}(R_1+R_2)}[e^{-(R_1+R_2)t} - e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}}], \end{aligned}$$

其中 $I_s = (\sigma_{13}\tau_{21})^{-1}$.

同理对于构型 B, 有

$$\begin{aligned} n'(t) = & \frac{R_1}{(1+I/I'_s)(R_1+R_2)}[1 - e^{-(1+I/I'_s)t/\tau'_{21}}] \\ & + \frac{R_1/(R_1+R_2)}{1+I/I'_s - \tau'_{21}(R_1+R_2)}[e^{-(1+I/I'_s)t/\tau'_{21}} - e^{-(R_1+R_2)t}], \end{aligned}$$

其中 $I'_s = (\sigma'_{13}\tau'_{21})^{-1}$.

由 $\alpha(t) = \sigma_{13}n(t)$, $\alpha'(t) = \sigma'_{13}n'(t)$, 得到构型 A 和 B 的动态吸收系数为

$$\begin{aligned} \alpha(t) = & \alpha_0 e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}} + \frac{\alpha_0}{1+I/I_s} \frac{R_2}{R_1+R_2}[1 - e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}}] \\ & + \frac{\alpha_0}{1+I/I_s - \tau_{21}(R_1+R_2)} \frac{R_1}{R_1+R_2}[e^{-(R_1+R_2)t} - e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}}], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \alpha'(t) = & \frac{\alpha'_0}{1+I/I'_s} \frac{R_1}{R_1+R_2}[1 - e^{-(1+I/I'_s)t/\tau'_{21}}] \\ & + \frac{\alpha'_0}{1+I/I'_s - \tau'_{21}(R_1+R_2)} \frac{R_1}{R_1+R_2}[e^{-(1+I/I'_s)t/\tau'_{21}} - e^{-(R_1+R_2)t}], \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\alpha_0 = \sigma_{13}N_0 = \sigma_{13} \cdot 1$, $\alpha'_0 = \sigma'_{13}N_0 = \sigma'_{13} \cdot 1$.

整个系统的总吸收系数:

$$\alpha_{\text{总}}(t) = \alpha(t) + \alpha'(t). \quad (7)$$

4 计算结果与讨论

上述(5),(6)和(7)式为一般解, 我们分两种情况来分析:

1) 第一种情况: 分子的异构速率 R_1, R_2 很大, 且三重态寿命 τ_{21}, τ'_{21} 较长, 在光场不太强时, 可以认为 $\tau_{21}(R_1 + R_2), \tau'_{21}(R_1 + R_2) > > 1 + I/I_s, 1 + I/I'_s$ 和 $R_1/(R_1 + R_2)$, 此时(5)和(6)式最后一项为零, 可简化为

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \frac{R_2}{R_1 + R_2} [1 + [(1 + I/I_s)(1 + R_1/R_2) - 1] e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}}], \quad (8)$$

$$\alpha'(t) = \frac{\alpha'_0}{1 + I/I'_s} \frac{R_1}{R_1 + R_2} [1 - e^{-(1+I/I'_s)t/\tau'_{21}}]. \quad (9)$$

从(8),(9)两式可见, 随着光场作用时间 t 的增加, $\alpha(t)$ 将从 α_0 减小直到等于 $\alpha_0(1 + I/I_s)^{-1}(1 + R_1/R_2)^{-1}$, 即呈现动态的饱和吸收特性; 而 $\alpha'(t)$ 将从零增大直到等于 $\alpha'_0(1 + I/I'_s)^{-1}(1 + R_2/R_1)^{-1}$, 即呈现动态的反饱和吸收特性。这是因为, 分子的初始状态为构型 A, 数目为 $N_0 (= 1)$, 在光场作用下, 分子被激发, 其中一部分以异构速率 R_1 转变为构型 B, 另一部分在 A 的基态和激发态间跃迁, 这样构型 A 的基态分子数目将随时间 t 的增加而减少, 于是吸收系数也将随时间的增加而变小, 并按时间常数 $\tau_{21}(1 + I/I_s)^{-1}$ 达到平衡; 而异构到构型 B 的分子起初处于激发态, 随着时间的增加, 将弛豫到基态, 虽可重新激发, 但总的的趋势是基态粒子数增多, 其吸收系数 $\alpha'(t)$ 也就随时间的增加而变大, 最后按时间常数 $\tau'_{21}(1 + I/I'_s)^{-1}$ 达到平衡; 另外激发态的构型 B 也会以速率 R_2 返回构型 A, 两种互变异构体达到平衡时, A 分子的数目为 $R_2/(R_1 + R_2)$, B 分子的数目为 $R_1/(R_1 + R_2)$, 吸收系数达到稳定值时, $\alpha = \alpha_0(1 + I/I_s)^{-1}(1 + R_1/R_2)^{-1}$, $\alpha' = \alpha'_0(1 + I/I'_s)^{-1}(1 + R_2/R_1)^{-1}$ 。

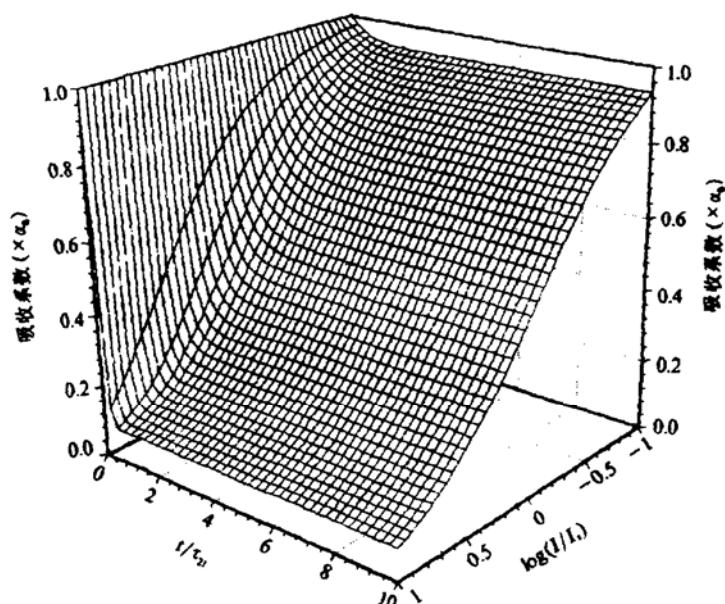
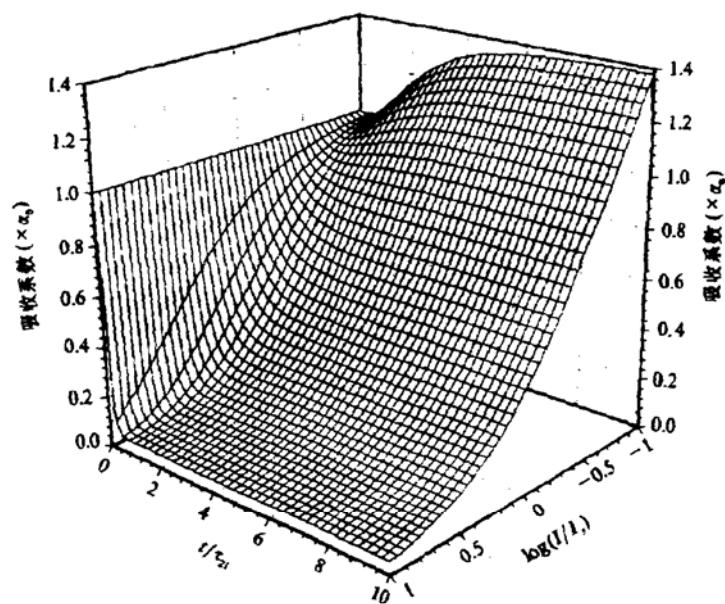
分子体系的总吸收系数 $\alpha_{\text{总}}$ 是 α 和 α' 之和, 而 α 和 α' 之间的变化与参数 σ'_{13}/σ_{13} , τ'_{21}/τ_{21} , R_1/R_2 及入射光强有关。下面分别讨论总吸收系数与这些参数的关系。

(1) 入射光强及 R_1/R_2 对总吸收系数动态变化的影响

(a) 当 $A \rightarrow B$ 的异构速率很小(即构型 B 产量低)时, 取 $R_1/R_2 = 0.05$, 计算得 $\alpha_{\text{总}}$ 与光强(I/I_s)的动态关系曲线如图2(a)所示。从图中可看出, 分子的总吸收 $\alpha_{\text{总}}$ 呈现动态的饱和吸收特性: 随着时间的增加, 吸收系数从 $t = 0$ 的 α_0 减小到饱和值 $\alpha_0(1 + I/I_s)^{-1}$, 而且光强越强, 饱和吸收特性越明显, 其时间常数 $\tau_{21}(1 + I/I_s)^{-1}$ 也越短。即近似为只有单一结构的三能级分子的饱和吸收情形。实际上, 由于分子转变为构型 B 的数目很小, 故总吸收主要是构型 A 的吸收。

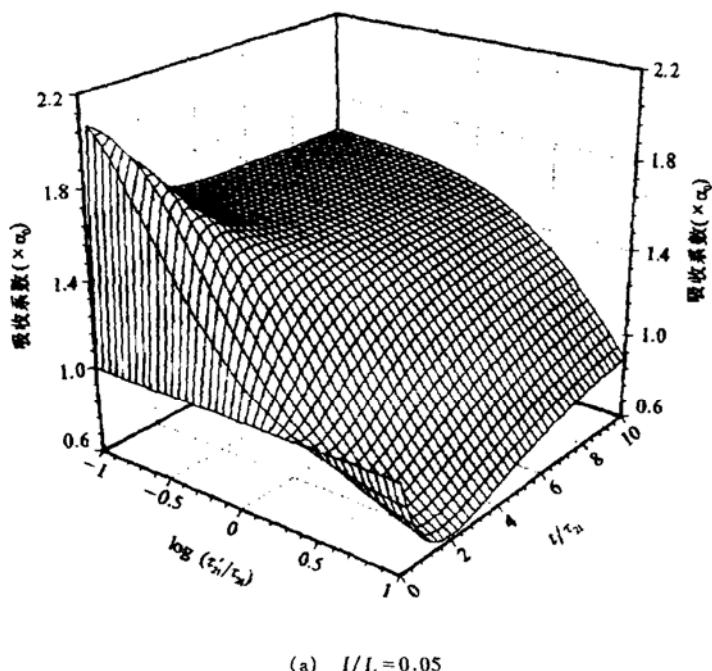
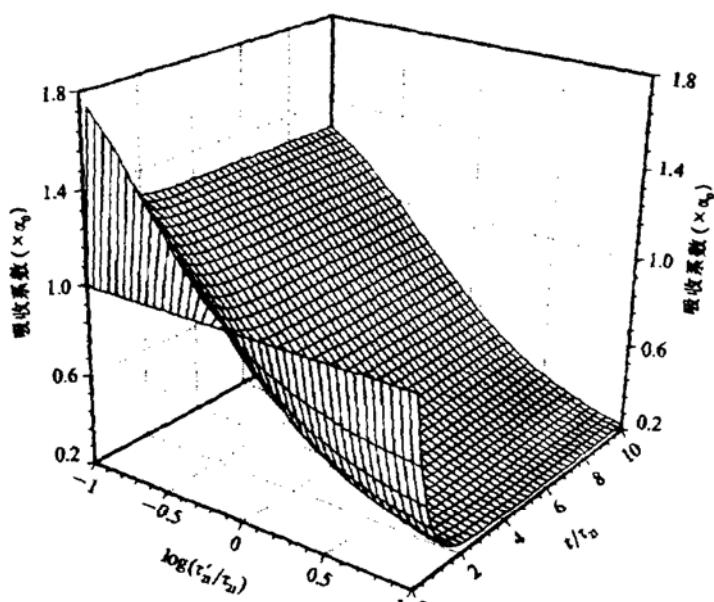
(b) 当 $A \rightarrow B$ 的异构速率较大(即构型 B 产量高)时, 取 $R_1/R_2 = 10$, 计算结果如图2(b)所示。在光照开始时, 主要是构型 A 的吸收, 随着光场作用时间的增加, 部分构型 A 转变为构型 B, 在入射光强较弱时, 基态分子被抽运到激发态的数目有限, 于是构型 A 的

动态饱和吸收不明显,而构型B的动态反饱和吸收将明显占优势,因此分子的总吸收呈现出动态的反饱和吸收特性。在入射光很强时,基态分子被抽运到激发态的数目增多,这样构型A的动态饱和吸收将显著,而构型B的动态反饱和吸收被削弱,于是分子的总吸收呈现动态的饱和吸收特性。

(a) $R_1/R_2 = 0.05$ (b) $R_1/R_2 = 10$ 图2 $\alpha_g(I/I_0, t)$ 曲面图(其中取 $\sigma'_{13}/\sigma_{13} = 2, \tau'_{21}/\tau_{21} = 1$)

(2) 三重态寿命对总吸收系数动态变化的影响

(a) 当入射光较弱时, 取 $I/I_s = 0.05$, 计算结果如图 3(a) 所示。由图可知, 在 τ'_{21}/τ_{21} 较小的情形, 即构型 B 的三重态寿命比构型 A 短, 因而分子被光激发转变为构型 B 激发态的分子, 很快弛豫到 B 的基态, 相应地, 构型 B 的吸收系数将随时间增加很快增大, 故在光

(a) $I/I_s = 0.05$ (b) $I/I_s = 1$ 图 3 $\alpha_R(\tau'_{21}/\tau_{21}, t)$ 曲面图(其中取 $R_1/R_2 = 2, \sigma'_{13}/\sigma_{13} = 2$)

场开始作用的很短时间内分子的总吸收呈现动态的反饱和吸收特性，并达到一个吸收极大值，之后随着时间的增加，构型 A 和 B 的分子数布局达到平衡，吸收系数降至稳定值；在 τ'_{21}/τ_{21} 较大的情形，即构型 A 的三重态寿命比构型 B 短，在光场开始作用的短时间内，以构型 A 的吸收为主，呈现动态的饱和吸收特性，随着时间的增加，构型 B 的基态分子数目增多，于是构型 B 的吸收将随时间的增大而增大，使分子的总吸收系数也变大。

(b) 当入射光较强时，取 $I/I_s = 1$ ，计算结果如图 3(b) 所示。分子的光致互变异构过程与上述(a)相同，只因为光场强度较强，基态分子被抽运到激发态的数目增多，这样构型 A 的动态饱和吸收特性更为显著，而构型 B 的动态反饱和吸收特性被减弱，所以分子总吸收在整个时间域表现出的饱和吸收特性就更为显著。

(3) 吸收截面对总吸收系数动态变化的影响

(a) 当入射光强较弱时，取 $I/I_s = 0.01$ ，计算结果如图 4(a) 所示。显然，在 $\sigma'_{13} < \sigma_{13}$ 的情形，构型 A 的吸收是主要的，故分子的总吸收将呈现动态的饱和吸收特性；在 $\sigma'_{13} > \sigma_{13}$ 的情形，构型 B 的吸收是主要的，分子的总吸收将呈现动态的反饱和吸收特性，而且 σ'_{13} 与 σ_{13} 两值相差越大，这种特性就越明显。

(b) 当入射光强较强时，取 $I/I_s = 1$ ，计算结果如图 4(b) 所示。由于光场强度增强，将使构型 A 的饱和吸收增强，而构型 B 的动态反饱和特性减弱。因此分子的总吸收将呈现动态的饱和吸收特性，只是在 σ'_{13} 很大时，光场作用的初始时刻构型 B 的吸收显出主导作用，使分子的总吸收大于 α_0 ，但随着时间的增大，构型 A 的饱和特性越来越明显，使总吸收系数下降，又呈现出动态的饱和吸收特性。

从上面的讨论可得出：在光场作用时间内，分子的总吸收系数的动态变化规律与入射光强、两种异构体的吸收截面和三重态寿命以及 R_1/R_2 参量有关。总的来说，入射光越强，构型 A 的三重态寿命 τ_{21} 越小，吸收截面 σ_{13} 越大，分子表现出的动态饱和吸收特性倾向越大，而入射光强越弱，构型 B 的三重态寿命 τ'_{21} 越小、吸收截面 σ'_{13} 越大以及构型 B 的产量越大，分子表现出的动态反饱和吸收特性倾向越大；在特定情况下，分子的总吸收在光场作用的不同时刻表现出不同的吸收特性，这种现象在单一结构的分子体系中是不会出现的，它来源于分子的互变异构，因此从分子吸收系数的动态变化过程可以了解分子的异构情况。

2) 第二种情况：异构速率 R_1, R_2 较小，且 τ'_{21}, τ_{21} 也较小，即当满足 $\tau'_{21}(R_1 + R_2)$ 和 $\tau'_{21}(R_1 + R_2) < < 1$ 时，(5) 和 (6) 式简化为

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \frac{R_2}{R_1 + R_2} \left\{ 1 + \frac{I}{I_s} \left(1 + \frac{R_1}{R_2} \right) e^{-(1+I/I_s)t/\tau_{21}} + \frac{R_1}{R_2} e^{-(R_1+R_2)t} \right\}, \quad (10)$$

$$\alpha'(t) = \frac{\alpha'_0}{1 + I/I_s} \frac{R_1}{R_1 + R_2} \left\{ 1 - e^{-(R_1+R_2)t} \right\}. \quad (11)$$

如果 R_T 与 R_1, R_2 相近，则 R_2 应修正为 $R_2 + R_T$ 。把(10)、(11)式代入(7)式即得到这种情况下的光致异构分子的总吸收系数。

(10) 和 (11) 式说明这种情况下的动态非线性吸收系数同样与激发光强、两种异构体的吸收截面、三重态寿命以及 R_1/R_2 有关。与第一种情况相比较，式中的时间项包含了 $R_1 + R_2$ ，其中构型 A 同时与 $R_1 + R_2$ 和 $(1 + I/I_s)/\tau_{21}$ 有关，而构型 B 只与 $R_1 + R_2$ 有

关。这是因为在这种情况下，构型 A 与 B 之间的异构过程慢于 A 和 B 本身的内部跃迁，所以分子吸收的时间特性受异构过程的影响变得更为明显。限于篇幅这里不再作具体分析，其他情况介于上述两种情况之间。

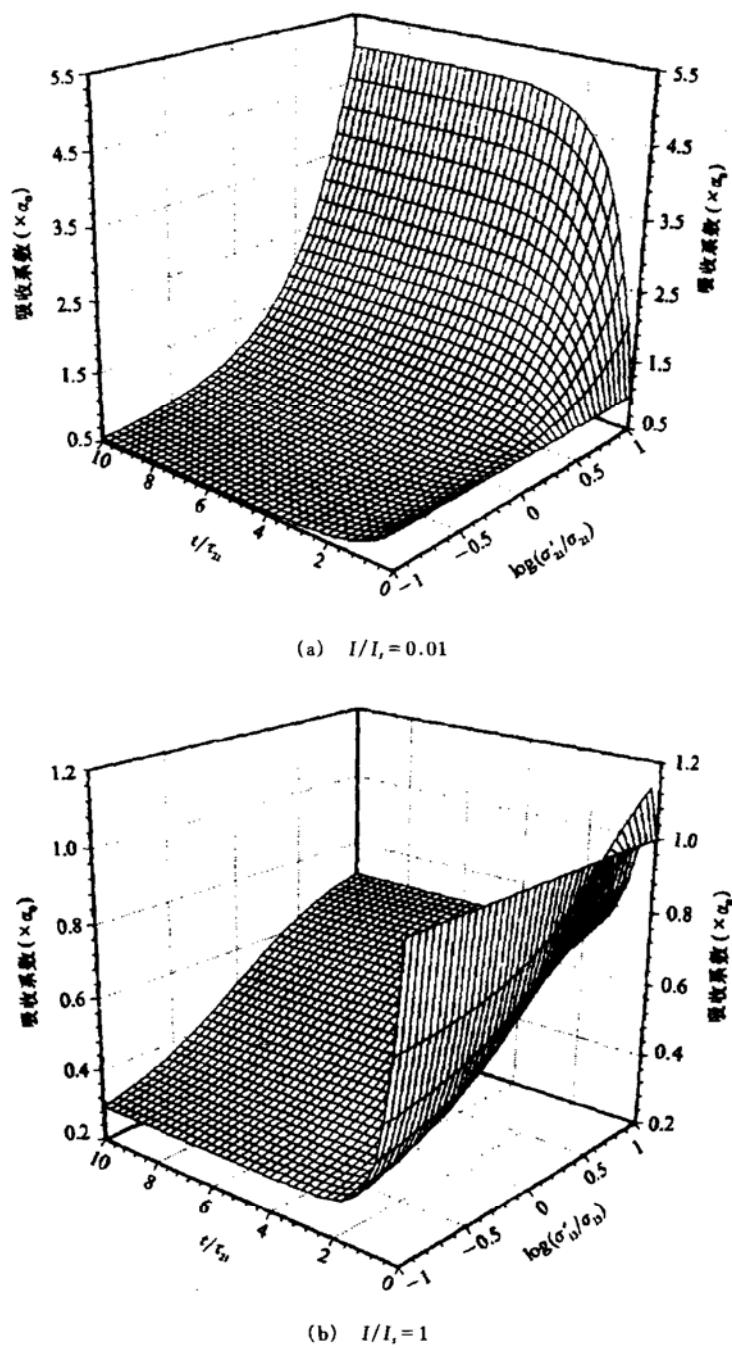


图 4 $\alpha_B(\sigma'_{13}/\sigma_{13}, t)$ 曲面图(其中取 $R_1/R_2 = 1, \tau'_{21}/\tau_{21} = 1$)

以上讨论的是异构分子在有光照时的动态非线性吸收特性,在 $t = T$ 关闭激发光后,将是一个恢复过程,此时每种异构体的能级粒子数满足速率方程:

$$A: \begin{cases} \dot{n}_2 = -n_2/\tau_{21}; \\ n_1 + n_2 = N_1(t), \end{cases} \quad B: \begin{cases} \dot{n}'_2 = -n'_2/\tau'_{21}; \\ n'_1 + n'_2 = N_2(t), \end{cases}$$

其中 $N_1(t), N_2(t)$ 满足(3)和(4)式.

假设 T 时刻异构分子已达到稳态,即初始条件取

$$\begin{cases} n_1(T) = \frac{1}{1 + I/I_s} \frac{R_2}{R_1 + R_2}; \\ N_1(T) = \frac{R_2}{R_1 + R_2}, \end{cases} \quad \begin{cases} n'_1(T) = \frac{1}{1 + I/I'_s} \frac{R_1}{R_1 + R_2}; \\ N_2(T) = \frac{R_1}{R_1 + R_2}. \end{cases}$$

解出 $n_1(t)$ 和 $n'_1(t)$,并由此得到

$$\alpha(t) = \alpha_0 \left| 1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \left[e^{-R_T(t-T)} + \frac{R_2}{R_1} \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} e^{-(t-T)/\tau_{21}} \right] \right|, \quad (12)$$

$$\alpha'(t) = \alpha'_0 \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} \left[e^{-R_T(t-T)} - \frac{I/I'_s}{1 + I/I'_s} e^{-(t-T)/\tau'_{21}} \right]. \quad (13)$$

上式即为激发光关闭后,吸收系数随时间的演化过程.即在曲面图(图 2—图 4)上任一点关闭激发光,吸收系数都会按时间常数 $1/R_T$, τ_{21} 和 τ'_{21} 恢复到 α_0 平面.此时,构型 A 和构型 B 激发态的分子弛豫到基态,构型 B 热恢复至构型 A.

5 结 论

以上讨论了具有两种互变异构体的分子体系的动态非线性吸收特性.理论分析表明,这类分子的动态非线性吸收特性与两种互变异构体的异构速率、三重态寿命、单态吸收截面以及激发光强有关;并且分子的吸收特性可以随时间发生转变;当激发光关闭后,吸收系数的动力学变化只与异构体的热恢复速率和两种结构体的三重态寿命有关.

- [1] C. R. Giuliano and L. D. Hess, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-3**(1967), 358.
- [2] Michael Hercher, *Appl. Opt.*, **6**(1967), 847.
- [3] Jan F. Rabek, *Photochemistry and Photophysics II*, (CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1990), p. 119.
- [4] M. Kasha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**(1986), 2379.
- [5] V. Weiss, A. A. Friesem and V. A. Krongauz, *Opt. Lett.*, **18**(1993), 1089.
- [6] M. S. Simon P. T. Mooer, *J. Polymer Sci. Polym. Chem.*, **13**(1975), 1.
- [7] T. Renner and N. Hampp, *Opt. Commun.*, **96**(1993), 142.
- [8] Yaron Silberberg and Israel Bar-Joseph, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17**(1981), 1967.

THEORETICAL ANALYSIS OF DYNAMIC NONLINEAR ABSORPTION IN PHOTO-ISOMERIC MOLECULARS

WU PENG-FEI TANG GUO-QING ZHANG GUI-LAN CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 18 January 1995; revised manuscript received 28 April 1995)

ABSTRACT

The dynamical behavior of nonlinear absorption in photoisomeric molecular with two isomers was described theoretically. And the various factors influencing the dynamic nonlinear absorption properties were analyzed and discussed.

PACC: 4265; 4270