

富勒烯衍生物中的自散焦、自聚焦及其相互转化

方光宇 宋瑛林 王玉晓 张学如 曲士良 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

宋礼成 胡青眉 刘鹏程

(南开大学化学系, 天津 300071)

(2000 年 1 月 10 日收到)

用 Z 扫描方法研究了富勒烯有机铬衍生物 fac- and mer-[bis(1,2-diphenylphosphino) ethane](tricarbonyl) (η^2 -fullerene-C₆₀) chromium 的非线性折射特性, 用速率方程理论分析了激发态光学非线性材料非线性折射行为, 以及大光强下高阶激发态折射度如何引起材料自散焦、自聚焦相互转化. 计算出了转变光强, 并数值模拟了不同光强下 Z 扫描实验曲线的变化过程. 理论计算与实验符合得较好.

关键词: 自散焦, 自聚焦, 富勒烯衍生物, Z 扫描

PACC: 4265G, 0320

1 引 言

激发态光学非线性是材料光学非线性的主要来源之一, 也是实现光限幅和光开关的一个基本原理^[1]. 激发态非线性材料在光通信、光计算等领域中有潜在的应用价值. 在众多的光限幅材料中, 有机团簇 C₆₀ 因为在可见光范围具有强的反饱和吸收 (RSA) 受到极大的关注^[2-4]. 人们对它的衍生物做了大量的研究, 希望找到性能更为优良的材料. 然而, 对这类材料的非线性折射性质相对非线性吸收较少进行研究. 激发态非线性折射同样有丰富的内容, 如自散焦、自聚焦及光强变化是出现的自散焦、自聚焦相互转换. 非线性折射与非线性吸收的结合可能得到性能更为优良的光子学器件.

2 理 论

考虑一个三能级系统, N_0, N_1, N_2 分别为基态和第一、二的三重激发态 S_0, S_1, S_2 的粒子数密度.

它们随时间的变化可以从速率方程得到

$$\frac{\partial N_0(z, t)}{\partial t} = -\frac{I(z, t)\sigma_0}{h\nu}N_0 + \frac{1}{\tau_{10}}N_1,$$

$$\frac{\partial N_1(z, t)}{\partial t} = \frac{I(z, t)\sigma_0}{h\nu}N_0 - \frac{1}{\tau_{10}}N_1 - \frac{I(z, t)\sigma_1}{h\nu}N_1 + \frac{1}{\tau_{21}}N_2,$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2. \quad (1)$$

传播方程包括强度和位相的变化. 强度变化率为

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I, \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 + N_0\sigma_0 + N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2,$$

位相变化率为

$$\frac{d\phi}{dz} = k\beta, \quad (3)$$

$$\beta = \beta_0 + N_0\eta_0 + N_1\eta_1 + N_2\eta_2,$$

其中 α_0, β_0 分别为溶剂的吸收系数和折射率; $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \eta_0, \eta_1, \eta_2$ 分别为基态和第一、二激发态的吸收截面和折射度. 在光脉冲的作用下, 粒子数很快趋于动态平衡, 此时溶液的吸收系数和折射率为

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1 + K_{a_1} \frac{1}{I_s} + K_{a_2} \frac{I^2}{I_{s_0} I_{s_1}}}{1 + \frac{I}{I_s} + \frac{I^2}{I_{s_0} I_{s_1}}} \sigma_0 N, \quad \beta = \beta_0 + \frac{1 + K_{r_1} \frac{1}{I_s} + K_{r_2} \frac{I^2}{I_{s_0} I_{s_1}}}{1 + \frac{I}{I_s} + \frac{I^2}{I_{s_0} I_{s_1}}} \eta_0 N, \quad (4)$$

其中 $I_{s_1} = \frac{h\nu}{\sigma_0 \tau_{10}}, I_{s_2} = \frac{h\nu}{\sigma_1 \tau_{21}}$ 称为饱和光强; $K_{a_1} = \sigma_1 / \sigma_0, K_{a_2} = \sigma_2 / \sigma_0, K_{r_1} = \eta_1 / \eta_0, K_{r_2} = \eta_2 / \eta_0$ 分别是第二

激发态和第一激发态的吸收截面及折射度对基态的比值.

我们考虑非线性折射,取(4)式的第二式中高阶激发态折射度的影响.同样的方法可以用来分析非线性吸收饱和-反饱和和转化过程.从 β 的表达式可以知道材料的非线性折射随光强变化的规律,若光强 I 满足 $\frac{d\beta}{dI} > 0$,则材料为自聚焦,若 $\frac{d\beta}{dI} < 0$,则为自散焦.如果材料的参量使零点处于某个可达到的光

强,那么光强由小增大就会产生自散焦向自聚焦或自聚焦向自散焦的转化. β 导数的符号决定于

$$f(I) = \frac{K_{r_2} - K_{r_1}}{I_{s_1}} I^2 + \chi(K_{r_2} - 1)I + K(K_{r_1} - 1)I_{s_2}. \quad (5)$$

上式为光强的二次式,如果在实验可达光强范围下能使 $f(I)$ 取到大小和小于零的值,那么就能出现自聚焦和自散焦的转换.转变光强为方程 $f(I) = 0$ 的两个根

$$I_{c_1} = \frac{-(K_{r_2} - 1) - \sqrt{(K_{r_2} - 1)^2 - \frac{I_{s_2}}{I_{s_1}}(K_{r_1} - 1)(K_{r_2} - K_{r_1})}}{K_{r_2} - K_{r_1}} I_{s_1},$$

$$I_{c_2} = \frac{-(K_{r_2} - 1) + \sqrt{(K_{r_2} - 1)^2 - \frac{I_{s_2}}{I_{s_1}}(K_{r_1} - 1)(K_{r_2} - K_{r_1})}}{K_{r_2} - K_{r_1}} I_{s_1}. \quad (6)$$

若 $K_{r_2} > K_{r_1}$,要较小的转变光强 $I_{c_1} > 0$,必须 $K_{r_2} < 1$ 且 $K_{r_1} > 1$.因为已定 $K_{r_2} > K_{r_1}$,所以 I_{c_1} 必定小于零,不可能出现自聚焦-自散焦-自聚焦两次转变.如果 $K_{r_1} < 1$, $I_{c_2} > 0$,在 I_{c_2} 处出现自散焦-自聚焦转变;

若 $K_{r_2} < K_{r_1}$,此时 $I_{c_1} > I_{c_2}$,要使 $I_{c_2} > 0$,必须 $K_{r_2} > 1$, $K_{r_1} < 1$,与 $K_{r_2} < K_{r_1}$ 矛盾,故 $I_{c_2} < 0$,不存在自散焦-自聚焦-自散焦转变;如果 $K_{r_1} > 1$,出现自聚焦-自散焦转变,转变光强为 I_{c_1} .

可见,如果只考虑到三能级稳态情形,激发态非线性材料的非线性折射只可能出现一次符号的转变.它的大小决定于各能级吸收截面及第一激发态和第二激发态寿命的比值的参数.图1(a)为当光强增大时,材料非线性折射先正后负,从自聚焦变为自散焦;图1(b)则是材料从自散焦变为自聚焦.转变光强分别为 4.2×10^{11} 和 4.0×10^{11} W/m².

如果材料的非线性折射率在光强增大的过程中是变化的,那么在用Z扫描方法测量材料的非线性折射率过程中曲线会随光强的变化而变化.因为高斯光束的光强在轴向和径向都是不均匀的,如果光强很小,即使束腰处的最大光强也达不到转变光强,或是光强很大,即使远场边缘最小光强都大于转变光强,那么材料在扫描过程中不会出现非线性折射转化现象.然而,如果转变光强介于光场最大和最小光强之间,材料各部分可以同时呈现不同的非线性折射.

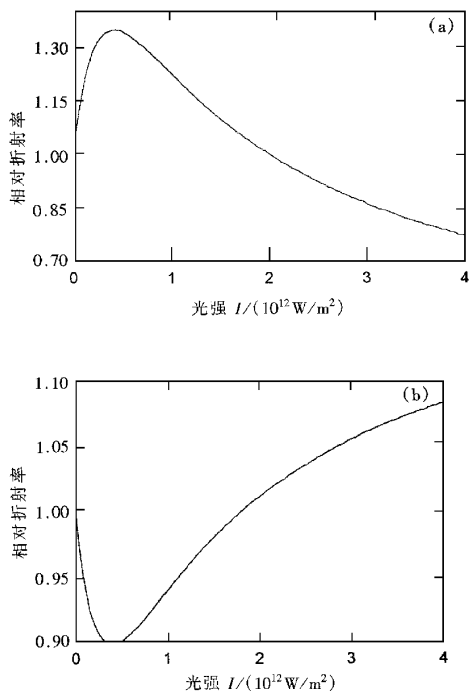


图1 材料自聚焦-自散焦转化

如图2,自散焦-自聚焦样品处于高斯光束的光场中,曲线为等强度线.转变光强为 1×10^{12} W/m²对应图中最里面的那个圈,样品位置坐标小于 $-Z_c$ 或大于 Z_c 都表现为自散焦.若处于图2中的位置,圈外部分所处光场强度小于转变光强,为自散焦,圈内部分大于转变光强,为自聚焦,哪一种作用占优势

与位置及光强有关.对于脉冲光,还与时间有关.

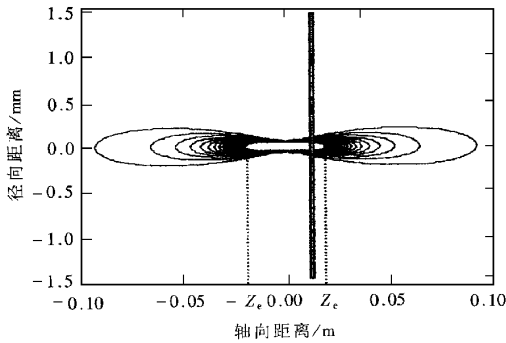
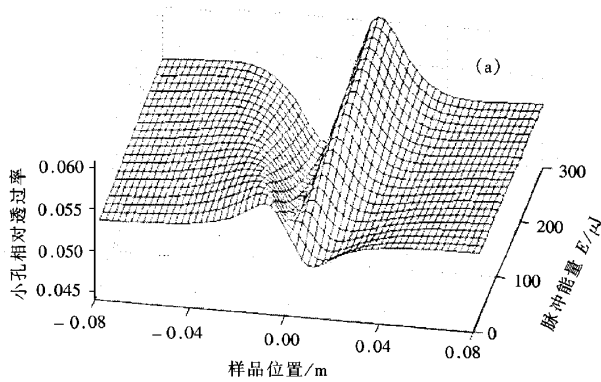
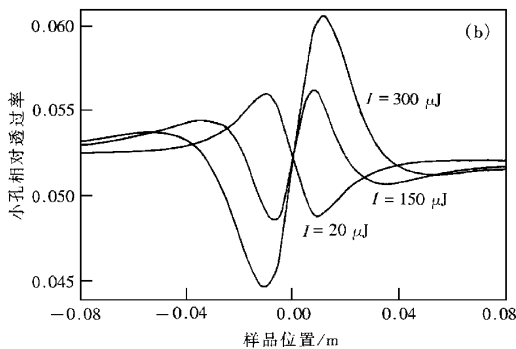


图2 高光束照射下的样品

下面我们对激发态材料的 Z 扫描实验进行数值模拟. 高斯光束基本参量: 脉宽为 8 ns, 束腰为 33 μm , 共焦参量为 6.43 mm. 小孔离焦点为 600 cm. 直径为 1 mm, 无样品时透过率为 5.24%. 单脉冲能量为 20 至 300 μJ . 扫描曲线随光强的变化见图 3(a), 图 3(b) 中三条线对应能量分别为 20, 150, 300 μJ . 其中 20 μJ 时, 材料主要是自散焦起作用; 300 μJ 时



(a) 为 Z 扫描曲线随光强的变化



(b) 为三种不同能量脉冲作用下 Z 扫描曲线

图 3

非线性折射主要是自聚焦. 而能量为 150 μJ 时, 自散焦和自聚焦作用分别在不同位置起主要作用. 样品从远处向焦点处移动时, 起初光强很弱, 达不到转变光强, 此时自散焦起主要作用, 有焦点左边有坡度较小的隆起, 右边对称位置有浅谷. 在焦点附近, 照射在样品上的大部分光的强度超过了转变光强, 材料表现为自聚焦, 这时在焦点左边出现明显的谷, 右边则有明显的峰.

图 4 为 $Z=0.01\text{ m}$ 处样品相对透过率随光强的变化曲线. 曲线的形状与图 1(b) 极其相似, 正好反映了材料随光强增大由自散焦变为自聚焦. 从图 3(a) 中可以看到, 在能量为 20 μJ 时, 此处附近为谷值所在, 而在 300 μJ 时这里变为峰值.

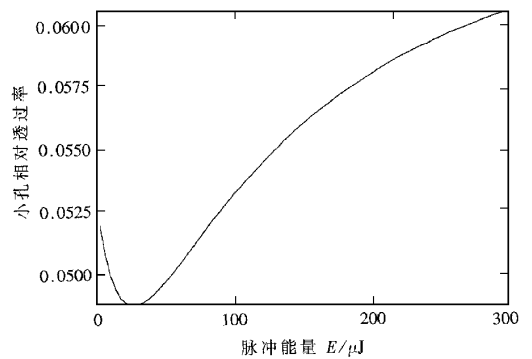
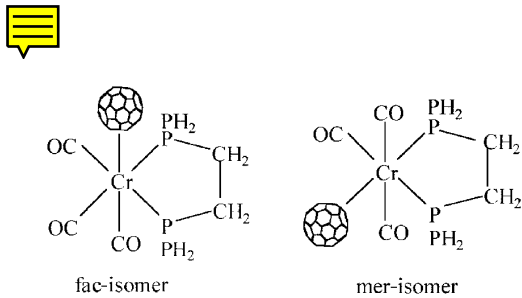
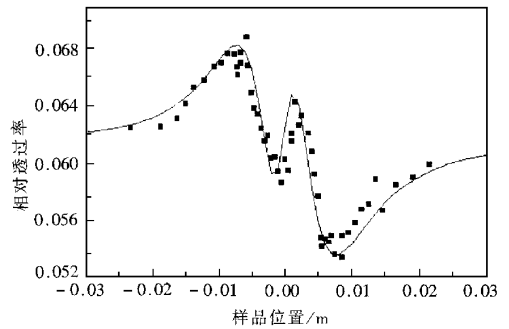


图 4 光强增大 $Z=0.01$ 处透过率变化

3 实验

实验材料为 C_{60} 的有机铬衍生物 fac- and mer- [bis(1,2-diphenylphosphino) ethane] tricarboonyl (η^2 -fullerene- C_{60}) chromium, 分子式为 $\text{C}_{89}\text{H}_{24}\text{CrO}_3\text{P}_2$, 其分子结构示于图 5, 我们已经研究了它的光限幅特性^[4]. 样品为衍生物的二氯甲烷溶液, 线性透过率为 80%, 测出基态吸收截面为 $\sigma_0 = 7.5 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$. 光源为调 Q 倍频 YAG 激光系统, 波长为 532 nm, 脉宽为 8 ns, 脉冲重复频率为 0.1 Hz. 图 6 中的正方形为 Z 扫描实验曲线, 实线为理论拟合结果. 所采取参量为 $K_{r_1} = 0.4, K_{r_2} = 1.3, I_{s_1} = 8 \times 10^{11}\text{ W/m}^3, I_{s_2} = 3 \times 10^{12}\text{ W/m}^2$, 可以看到, 折射率的比值正好满足自散焦-自聚焦转变的条件. 计算得转变光强为 $1.0 \times 10^{12}\text{ W/m}^2$. 这说明在 C_{60} 的衍生物中存在自散焦-自聚焦转化过程.

图 5 C_{60} 有机铬衍生物的分子结构图图 6 C_{60} 衍生物的 Z 实验扫描曲线

4 结 论

本文利用速率方程理论讨论了激发态非线性材料的非线性折射性质光强变化而发生自散焦-自聚焦、自聚焦-自散焦变化, 得出了稳态情形下转变光强;

从理论上分析了 Z 扫描实验条件下自散焦-自聚焦转变材料在不同光强作用下两种非线性折射所起的作用和扫描曲线的关系, 解释了 C_{60} 有机铬衍生物的 Z 扫描曲线的多峰谷情况是非线性折射因光强转变而造成的。

- [1] L. Tutt , T. Boggess , *Prog. Quant. Electr.* , **17** (1993) 299 .
 [2] C. Li , J. Si , M. Yang , Y. Wang , L. Zhang , *Phys. Rev.* , **A51** (1995) , 1569 .
 [3] C. F. Li , L. Zhang , R. B. Wang , Y. L. Song , Y. X. Wang , *J. Opt. Soc. Am.* , **B11** (1994) , 1356 .
 [4] Y. L. Song , G. Y. Fang , Y. X. Wang , S. T. Liu , C. F. Li , L. C.

Song , Y. H. Zhu , Q. M. Hu , *Appl. Phys. Lett.* , **74** (1999) , 334 .

[5] Mansoor Sheik-Bahae , A. A. Said , T. H. Wei , D. J. Hagan , E. W. Van Stryland , *J. Quantum Electron.* , **26** (1990) , 760 .

[6] J. A. Hermann , T. McKay , R. G. McDuff , *Opt. Commun.* , **154** (1998) 225 .

SELF FOCUSING-SELF DEFOCUSING TRANSFORMATION IN AN ORGANOMETALIC FULLERENE- C_{60} DERIVATIVE

FANG GUANG-YU SONG YING-LIN WANG YU-XIAO ZHANG XUE-RU QU SHI-LIANG LI CHUN-FEI
 (Department of Applied Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

SONG LI-CHENG HU QING-MEI LIU PENG-CHENG
 (Department of Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

(Received 10 January 2000)

ABSTRACT

We studied the nonlinear refraction properties of an organometallic fullerene- C_{60} derivative fac- and mer- [bis(1, 2-diphenylphosphino) ethane](tricarbonyl)(η^2 -fullerene- C_{60}) chromium by using Z -scan method. We also investigated the nonlinear refraction behavior of excited-state nonlinear optical materials and the switching between self-defocusing and self-focusing caused by the refrangibility of high excited state based on rate-equation theory. The transformation intensity was worked out and the experiment was simulated numerically. The theoretical results agrees well with the experimental data.

Keywords : self focusing , self defocusing , fullerene derivatives , Z -scan

PACC : 4265G , 0320