

一种新型有机染料的宽带双光子吸收和 光限幅特性的研究*

何国华 张俊祥 叶莉华 崔一平†

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

李振华 来建成 贺安之

(南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2002 年 10 月 21 日收到, 2002 年 12 月 6 日收到修改稿)

研究了一种新型双共轭链有机染料分子的双光子吸收(TPA)及其光功率限幅特性,实验研究了该有机染料的双光子吸收谱和光功率限幅曲线.结果证实,在浓度为 1×10^{-2} mol/L 的四氢呋喃(THF)溶液中,该有机染料在近红外区有宽达 400 nm 的宽带非线性双光子吸收及光功率限幅特性.它的双光子吸收谱存在三个峰,分别位于 730, 850 和 980 nm,并且在 850 nm 处有最大的 TPA 截面,为 $\sigma_2' = 25.9 \times 10^{-47}$ cm⁴·s·photon⁻¹. 这比一般有机分子的 TPA 截面要大 1—2 个数量级.

关键词:宽带,双光子吸收,光限幅,双共轭链有机分子

PACC:4270,4265

1. 引言

近年来,由于激光技术的广泛应用对强激光辐射自动保护功能的需要,光功率限幅方面的研究引起了人们强烈的兴趣^[1].光功率限幅就是在低光强或低光功率密度的条件下,有高的线性透过率,而在高光强或高光功率密度的条件下,具有低的非线性透过率,从而可以把输出光限制在一定的强度或功率以下.基于有机材料的强双光子吸收(TPA)的光功率限幅方面的研究最近取得了相当多的进展^[2-7].与其他光功率限幅机制相比,如反饱和吸收^[8]、光致折射或光致动态随机散射,TPA 机制具有以下优点:(1)对弱光信号有很高的初始透过率(几乎等于 100%);(2)对入射光强度或峰值功率的变化响应很快(几乎是瞬时);(3)入射光的光束质量通过非线性介质以后保持不变^[4].基于以上的优点,TPA 材料在光功率限幅方面可以有很好的应用,因此寻找新的具有大的 TPA 截面的光功率限幅材

料有十分重要的意义.传统的 TPA 有机染料分子一般只有一个共轭链,因此其 TPA 带很窄,这在很大程度上限制了它的应用.一个解决的办法是将具有不同吸收峰的单共轭链分子组成混合物,这样就可以得到它们的吸收谱的简单叠加^[5],但是随之带来的相分离在混合物材料的实际应用中是一个致命的问题.我们实验室最近合成了一种具有双共轭链的新型有机染料分子^[9],即 1,4-二(4-二乙胺基苯乙烯基)-2-[4-(N-甲基-N-羟乙基)氨基-4'-硝基偶氮苯]-5-己烷氧基苯(简称 BSBAB),它很好地解决了物理掺杂以及宽带吸收、宽带光限幅的问题.本文主要研究了该有机染料分子的双光子吸收和宽带光功率限幅特性.

2. 分子结构及线性吸收特性

我们通过化学合成的方法将两个不同的单共轭链分子连接合成一个分子,从而得到新的双共轭链有机分子 BSBAB.单共轭链分子 1,2 及双共轭链分

* 国家杰出青年科学基金(批准号:60125513)资助的课题.

† 通讯联系人. Tel: (025) 8601769, E-mail: ypcyz@seu.edu.cn

子 BSBAB 的结构如图 1 所示. 一般而言, 单共轭链 (D- π -A 或者 D- π -D) 将使染料分子的线性吸收谱具有一个吸收峰, 我们合成该双共轭链分子的目的是为了在线性吸收光谱上得到双吸收峰, 使其能在很宽的波长范围内都有强的双光子吸收, 从而有可能在宽带光功率限幅中得到应用. BSBAB 分子在四氢呋喃 (THF) 溶剂中有很好的溶解性, 因此实验中我们选用 THF 作溶剂. 图 2 为该有机染料在通光长度为 1 cm 的石英比色皿中, THF 溶液浓度为 1×10^{-5} mol/L 时测得的线性吸收光谱, 其中溶剂 THF 和石英比色皿的影响已经被扣除. 由于两个单共轭链有机分子 1 和 2 的线性吸收峰分别位于 430 和 482 nm, 从 BSBAB 的线性吸收谱中可以看出, 它存在一个由单共轭链分子 1 引起的位于 430 nm 的吸收峰和一个位于 487 nm 的吸收肩. 值得注意的是 BSBAB 的线性吸收谱并不是两个单共轭链分子线性吸收谱的简单叠加, 但它的线性吸收带完全覆盖了两个单共轭链分子的线性吸收峰. 在波长约为 600 nm 以上的范围内 BSBAB 样品溶液几乎没有线性吸收, 但是 700—1100 nm 波段内的双光子能量恰好落在它很强的线性吸收带中, 用该波段的激光照射 BSBAB 样品溶液时, 可以看到很强的上转换荧光, 这表明 BSBAB 在该波段有双光子吸收.

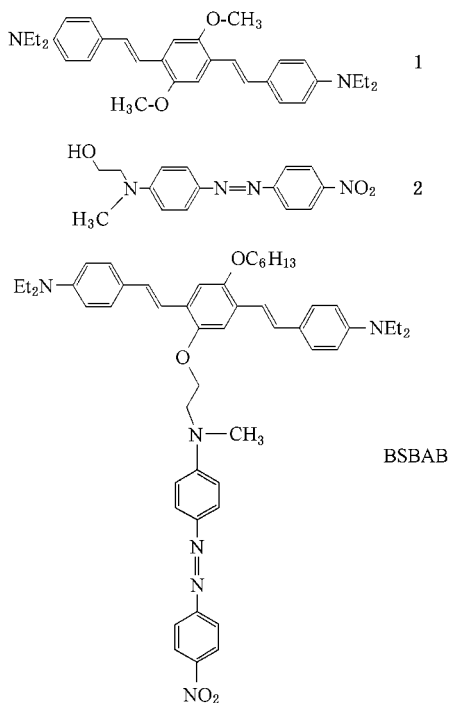


图 1 单共轭链分子 1, 2 和双共轭链分子 BSBAB 的结构图

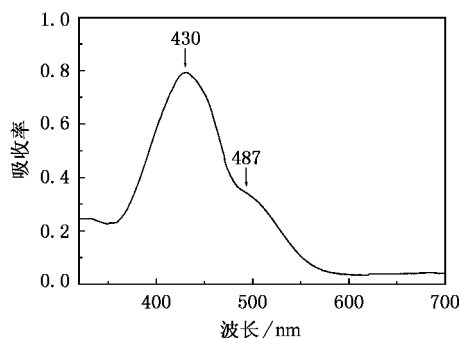


图 2 BSBAB 样品的线性吸收谱 (1×10^{-5} mol/L 的 THF 溶液)

3. 双光子吸收及光限幅特性

实验中用来测量样品非线性双光子吸收的装置如图 3 所示. 从 Nd:YAG 激光器 (Continuum 公司 Surelite III 型, 波长为 1064 nm, 脉冲宽度为 4 ns, 重复频率为 10 Hz) 出来的三倍频光 (355 nm) 经过光学参量振荡器 (Continuum 公司 Panther 型 OPO) 以后, 可以得到输出波长为 410—2550 nm 的脉冲激光. 光束通过光阑和两个格兰棱镜以后由三个透镜 (L_1 , L_2 和 L_3) 聚焦到通光长度为 1 cm 的石英比色皿中, 比色皿中装有浓度为 1×10^{-2} mol/L 的 BSBAB 溶液 (溶剂为 THF). 透射光最后被探头光敏面积为 1 cm^2 的能量计 (Laser Probe 公司 Rm-3900 型) 接收. 光束焦点处的光斑直径约为 $160 \mu\text{m}$, 格兰棱镜用来调节入射光的能量. 三个透镜中前两个透镜组合起来起扩束作用, 以获得一束平行光, 最后一个长焦距透镜 ($f = 15 \text{ cm}$) 用来保证经聚焦的光束在石英比色皿的整个通光长度上都有尽可能大的功率密度, 比色皿前面的滤光片则是用来滤去混在入射光束中其他频率的光. 当比色皿中加入 THF 纯溶剂时, 能量计探头接收到的光能认为是入射光的能量; 当比色皿中加入 BSBAB 样品的 THF 溶液时, 能量计探头接收到的光能则认为是透射光的能量. 这样就可以有效地消除因为比色皿窗和溶剂本身产生的衰减所带来的影响. 实验中记录的每个数据都是由 300 个激光脉冲平均以后得到的, 实验仪器的相对误差则在 $\pm 15\%$ 以内.

双光子吸收是三阶非线性光学现象, 光在样品溶液中沿传播方向 (z 轴) 向前传播时, 由于 TPA 效应的影响, 光强的变化可以描述如下^[1]:

$$\frac{dI}{dz} + \alpha I + \beta I^2 = 0, \quad (1)$$

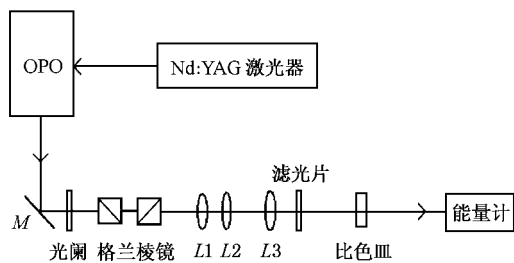


图3 双光子吸收实验装置示意图

式中 α 为由于线性吸收和散射导致的衰减系数, β 为由于 TPA 导致的非线性吸收系数, 即双光子吸收系数(单位为 cm/GW)。方程 (1) 的解为

$$K(z) = \frac{\alpha K(0) e^{-\alpha z}}{\alpha + \beta K(0) (1 - e^{-\alpha z})}, \quad (2)$$

式中 $K(0)$ 为初始光强。在线性吸收很小的情况下, 有 $\alpha z \ll 1$, 则 (2) 式变为

$$K(z) = \frac{K(0) e^{-\alpha z}}{1 + \beta z K(0)}. \quad (3)$$

则介质的透过率可以写为

$$T = \frac{K(z)}{K(0)} = \frac{e^{-\alpha z}}{1 + \beta z K(0)} = \frac{T_0}{1 + \beta z K(0)} = T_0 T_N, \quad (4)$$

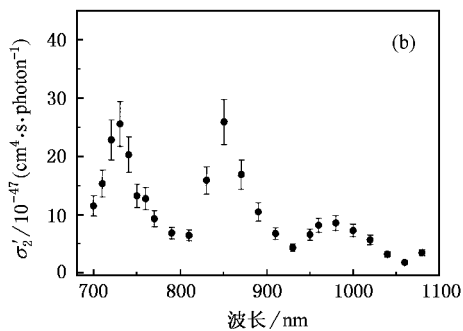
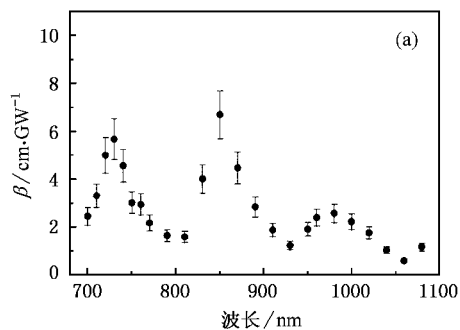
式中 T_0 是与初始光强 $K(0)$ 无关的线性透过率, T_N 是与 $K(0)$ 有关的非线性透过率。从 (4) 式可以看出, 对于给定的入射光强 $K(0) = I_0$ 和样品的通光长度 $z = L$, 可根据

$$T_N = \frac{1}{1 + I_0 L \beta} \quad (5)$$

通过测量样品的非线性透过率来求得样品的双光子吸收系数 β 。(5) 式描述的是入射光束在非线性介质中均匀分布时的情况, 如果入射光束为高斯分布, 则非线性透过率公式应修改为^[10]

$$T_N = \frac{\ln(1 + I_0 L \beta)}{I_0 L \beta}. \quad (6)$$

实验中, 我们发现在高浓度 (10^{-2} mol/L) 情况下, BSBAB 样品溶液的线性损耗并不小, 如果忽略线性损耗, 无论用 (5) 式还是 (6) 式来计算双光子吸收系数 β 的值, 都会有很大的误差, 因此我们采用 (2) 式对测得的实验数据进行拟合, 以消除样品溶液的线性吸收及光散射带来的影响。这样可以求得不同波长下 BSBAB 的双光子吸收系数 β 的值, 如图 4(a) 所示。材料双光子吸收的强弱除了可以用双光子吸收系数 β 来表示外, 还可以用分子吸收截面 σ'_2 (单位为 $\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$) 来表示, 并且 σ'_2 与 β 有如下关

图4 BSBAB 样品 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 THF 溶液) 在不同波长下的 β 值 (a) 和 σ'_2 值 (b)

系:

$$h\nu\beta = N_A \sigma'_2 d_0 \times 10^{-3}, \quad (7)$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为入射光频率, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 为阿伏伽德罗常数, d_0 是溶液的摩尔浓度(单位为 mol/L)。图 4(b) 给出了不同波长下的 σ'_2 值。从图 4 中可以看出, 在波长为 730、850 及 980 nm 处分别有三个双光子吸收峰, 它们的双光子吸收截面峰值分别为 25.6×10^{-47} 、 25.9×10^{-47} 和 $8.49 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ 。其中 730 和 850 nm 处的两个吸收峰与已报道的两个单共轭链有机分子 1 和 2 的双光子吸收峰的位置完全吻合^[11,12], 只是其 TPA 截面值要比单共轭链分子中的值大 1—2 个数量级, 这可能是由于实验中所用激光脉冲的持续时间不同造成的^[4]。有实验结果表明, 即使是对于同样的非线性介质, 用皮秒激光脉冲测得的 TPA 截面 σ'_2 值比用纳秒激光脉冲测得的值要小得多^[13]。因为在输入光强度很高或脉冲宽度较窄时, 大多数基态分子在短时间内被消耗掉, 激发态分子不可能在与输入脉冲宽度相当的时间内回到基态, 结果是测得的 TPA 系数 β 值和相应估算出的 TPA 截面 σ'_2 值会有明显的不同。BSBAB 分子在 850 nm 处有最大的 TPA 截面, 为 $25.9 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$, 这比一般有机染料分子的 TPA 截面值要大 1—2 个数量级。值得注意的

是,双共轭链分子 BSBAB 在 980 nm 处出现了一个新的 TPA 峰,这是原来的两个单共轭链分子所没有的.为了证实这个 TPA 峰的存在,我们直接将 1064 nm 的基频光作为入射光测量 BSBAB 样品的 TPA 截面,结果发现 BSBAB 样品溶液对于 1064 nm 的光有相当强的非线性吸收,其 σ_2' 值为 $2.34 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$,这与图 4(b)中的值符合得很好,因此我们可以确定 980 nm 处的 TPA 峰是确实存在的.我们猜测这个新的 TPA 峰可能是由于 BSBAB 分子内原本属于两个不同单链分子的基团间电子的交叉跃迁所产生的,但具体的形成原因,还有待于作进一步的实验研究.可以看出,双共轭链分子 BSBAB 除了具有原来单共轭链分子 1 和 2 的两个 TPA 峰之外,还产生了一个新的位于 980 nm 的吸收峰,从而在 700—1100 nm 的波段内存在宽达 400 nm 的 TPA 吸收带.与只具有单个 TPA 峰和普通单共轭链有机分子相比,这极大地扩展了有机染料分子的双光子吸收波长范围,为实现宽带光功率限幅提供了可能.

从前面的实验结果可以看出,液相中有机染料 BSBAB 在 700—1100 nm 很宽的波长范围内都有很大的双光子吸收截面.因此我们认为,BSBAB 将会是一种用于光功率限幅的很好的材料.图 5 给出了 BSBAB 在浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 通光长度为 1 cm 的 THF 溶液中的典型的光功率限幅行为.所用的入射光束是由 OPO 发出的 850 nm 光.通过改变入射光强的,可以测得对应的输出光强变化.图 5 中的圆点是实验测得的数据点,虚线是假设样品溶液不存在吸收时得到的曲线.可以看出,随着入射光强的逐渐增大,样品溶液对光的吸收也不断增强,使输出光强逐渐趋于稳定,这是典型的光功率限幅特性.图中另一个令人颇感兴趣的特性是当输入光强

从约 20 MW/cm^2 增大到约 80 MW/cm^2 时,输出光强只是原来的 2 倍左右.因此可以确定,这种特性用在光峰值功率稳幅中也将是非常理想的.

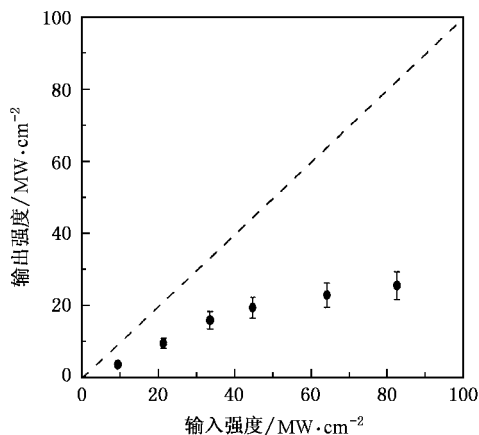


图 5 BSBAB 样品($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 在 THF 溶液)的光限幅特性曲线

4. 结 论

我们合成了一种具有大的双光子吸收截面的双共轭链有机染料分子 BSBAB,系统地研究了 BSBAB 的线性和非线性光学吸收特性,测得其在 THF 溶液中从 700 到 1100 nm 的波段内都有很大的双光子吸收,首次获得宽达 400 nm 的宽带双光子吸收材料.实验结果表明,在波长为 850 nm 处 BSBAB 有最大的 TPA 系数和 TPA 截面,分别为 $\beta = 6.66 \text{ cm/GW}$, $\sigma_2' = 25.9 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$,同时在 980 nm 处观察到一个新的 TPA 峰.我们认为该有机染料分子所具有的这些特性将使其在宽带光限幅和光稳幅方面具有很好的应用前景.

[1] Tutt L W, Boggess T F 1993 *Prog. Quantum Electron.* **17** 299
 [2] He G S, Gvishi R, Prasad P N *et al* 1995 *Opt. Commun.* **117** 133
 [3] He G S, Yuan L, Cheng N *et al* 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 1079
 [4] He G S, Weder C, Smith P *et al* 1998 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-34** 2279
 [5] Ehrlich J E, Wu X L, Lee I Y S *et al* 1997 *Opt. Lett.* **22** 1843
 [6] He G S, Xu G C, Prasad P N *et al* 1995 *Opt. Lett.* **20** 435
 [7] He G S, Bhawalkar J D, Zhao C F *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2433

[8] Yu C, Li Y J, Nie Y X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 578 (in Chinese) [陈煜、李云静、聂玉昕等 2002 物理学报 **51** 578]
 [9] Zhang J X, Cui Y P, Wang M L *et al* 2002 *Chem. Commun.* **21** 2526
 [10] Boggess T F, Bohnert K, Mansour K *et al* 1986 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22** 360
 [11] Albota M, Beljonne D, Bredas J L *et al* 1998 *Science* **281** 1653
 [12] Delysse S, Raimond P, Nunzi J M 1997 *Chem. Phys.* **219** 341
 [13] Ehrlich J E, Wu X L, Lee I Y S *et al* 1997 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **479** (Warrendale: Materials Research Society) p9

Broadband two-photon absorption and optical power limiting properties of a novel organic compound^{*}

He Guo-Hua Zhang Jun-Xiang Ye Li-Hua Cui Yi-Ping[†]

(*Department of Electronic Engineering , Southeast University , Nanjing 210096 , China*)

Li Zhen-Hua Lai Jian-Cheng He An-Zhi

(*Department of Applied Physics , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China*)

(Received 21 October 2002 ; revised manuscript received 6 December 2002)

Abstract

The two-photon absorption (TPA) property and optical power limiting behaviour of a novel double-conjugated segment organic molecule have been investigated , and its TPA spectrum and optical power limiting curve have been experimentally obtained . Strong TPA and broadband optical power limiting properties from 700 nm to 1100 nm in the near infrared region have been demonstrated in the tetrahydrofuran (THF) solution with 1×10^{-2} mol/L concentration . It has three peaks of TPA cross section at 730 850 and 980 nm . The maximum TPA cross section is $\sigma'_2 = 25.9 \times 10^{-47}$ cm⁴ · s · photon⁻¹ at 850 nm , which is about 1 – 2 orders of magnitude larger than usual organic molecules .

Keywords : broadband , two-photon absorption , optical power limiting , double-conjugated segment organic molecule

PACC : 4270 , 4265

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scholars of China (Grant No. 60125513).

[†] Corresponding author . Tel (025) 8601769 . E-mail : ypcyz@seu.edu.cn