

超短脉冲激光在有机分子材料中的动力学过程研究^{*}

李洪玉 赵珂 潘瑞芹 孙元红 王传奎[†]

(山东师范大学物理与电子科学学院 济南 250014)

(2004 年 7 月 15 日收到 2004 年 8 月 24 日收到修改稿)

利用从头计算方法,在密度泛函理论上,计算了分子的电子结构和电偶极矩.通过求解麦克斯韦-布洛赫方程,研究了超短脉冲激光与硝基苯胺分子材料的相互作用,着重分析了分子的固有偶极矩对脉冲激光波形、频谱成分以及分子能级占有率产生的影响.研究表明,慢变幅近似和旋波近似不能很好地描述超短脉冲在 PNA 分子介质中传播.分子的固有偶极矩进一步使脉冲传播背离面积定理,引起了脉冲更快地分裂.当脉冲激光在 PNA 分子介质中以电荷转移态的激发能共振传播时,脉冲激光频谱中明显地出现了二次谐波成分,显示了该分子具有较强的双光子吸收性质.

关键词:超短脉冲激光,硝基苯胺分子,麦克斯韦-布洛赫方程

PACC:4265,3120A

1. 引言

自 20 世纪 80 年代后期以来,超短光脉冲的产生及放大技术得到了迅速发展^[1,2].超快、超高强度的飞秒脉冲的出现使得量子系统(如原子、分子)在与它的相互作用过程中,在不被电离的条件下承受着极强的光场辐射,从而产生了许多不同于纳秒、皮秒时域的非线性光学效应,为物理、化学、生物学和材料等学科领域提供了广阔的发展前景^[2].因此,超短脉冲激光与原子和分子的相互作用引起了人们的广泛关注.

传统的固态非线性光学材料主要是以 KDP 和 LN 等为代表的氧化物和铁电晶体,它们的光学非线性源于材料的电子特性,而已被广泛关注的第三类材料-有机聚合物材料的光学非线性则主要与其分子的结构性质有关.与无机非线性材料相比,有机非线性材料最突出的优点是人们能在分子的水平上对其进行结构设计,从而获得最佳的光学非线性响应和其他特定的光电性质^[3].此外,由于有机非线性光学材料具有宽的响应波段、良好的柔韧性、高的光损伤阈值和较低的成本,以及易于合成、可以进行裁减和修饰等特点,它们已经成为人们重点研究的对象.

人们期望有机分子材料在光波范围内具有较强的非线性光学性质,为此实验室设计和合成了大量有机分子材料^[4,5].这些有机分子材料是包含以供电体和受电体为官能团的 π 共轭分子体系,其最低的几个激发态往往处于紫外和可见光范围.众所周知,分子的电荷转移态决定了其光学性质.理论计算表明^[6,7],对于一维 π 共轭分子体系,在低能量范围内往往有一个电荷转移态.因此,在研究激光与这类分子体系的相互作用时,可将分子体系简化成两能级体系.

目前无论从理论还是实验方面,人们都开展了大量的超短脉冲激光与原子和分子相互作用的研究工作^[8-19].在实验方面,人们利用超快激光来研究有机分子和生物分子等量子体系中的各种超快过程以及测量分子的内禀属性,如分子的双光子吸收截面等.在理论方面,人们建立理论模型研究了超短脉冲在介质中的传播过程,得到了一些新的脉冲传播性质,为超短脉冲激光技术的发展和实验结果的解释打下了理论基础.然而,目前的大部分理论工作是针对二能级原子体系,并忽略了原子的固有偶极矩.对于有机分子,尤其是具有较大固有偶极矩的不对称有机分子,研究报道得还很少.

作为简单的一维共轭分子体系,硝基苯胺

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10274044),山东省优秀中青年科学家奖励基金(批准号:03BS061)和中国科学院上海光机所强光光学研究所开放实验室资助的课题.

[†] E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

(PNA)分子是典型的推拉型结构分子.由于 PNA 分子具有较强的非线性光学性质,因而受到理论和实验工作者的广泛关注^[20-26].人们从实验上测量了该分子的超极化率,以及分子的双光子吸收截面,同时从理论上计算了平衡态下分子的相应性质.为了更好地描述实验结果,需要人们研究超短脉冲激光与分子相互作用的动力学过程.本文以 PNA 分子作为对象,在量化计算的基础上,研究了超短脉冲激光在该分子材料中的传播过程,并着重讨论了分子固有偶极矩对该动力学过程的影响.

2. 理论方法

2.1. 麦克斯韦-布洛赫方程 (M-B 方程)

设光场沿 z 方向传播,电场只有 x 分量,磁场只有 y 分量,介质中没有电流分布,则在介质中传播的超短脉冲激光所满足的麦克斯韦方程取下列形式

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = -\frac{\partial P_x}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t}, \quad (2)$$

式中 E_x 代表电场分量, H_y 代表磁场分量, P_x 是宏观偶极矩, μ_0 和 ϵ_0 分别是真空磁导率和真空介电常数.

介质的能级占有率变化可用布洛赫方程描述.对于二能级体系,极化强度可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = N \text{tr}(\boldsymbol{\mu} \rho) = N(\boldsymbol{\mu}_{11} \rho_{11} + \boldsymbol{\mu}_{22} \rho_{22} \\ + \boldsymbol{\mu}_{12} \rho_{21} + \boldsymbol{\mu}_{21} \rho_{12}), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 N 为分子浓度, $\boldsymbol{\mu}_{11}$ 和 $\boldsymbol{\mu}_{22}$ 分别表示基态和激发态的固有偶极矩, $\boldsymbol{\mu}_{12} = \boldsymbol{\mu}_{21}$ 为分子跃迁电偶极矩, ρ_{ij} ($i, j = 1, 2$) 为二能级系统的密度矩阵元.

由刘维方程出发,得到布洛赫方程

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -\frac{iE_x}{\hbar}(\mu_{x21}\rho_{12} - \mu_{x12}\rho_{21}) + \gamma_{22}\rho_{22}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = \frac{iE_x}{\hbar}(\mu_{x21}\rho_{12} - \mu_{x12}\rho_{21}) - \gamma_{22}\rho_{22}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = i\omega_0\rho_{12} + \frac{iE_x}{\hbar}[\mu_{x12}(\rho_{22} - \rho_{11}) \\ + (\mu_{x11} - \mu_{x22})\rho_{12}] - \gamma_{12}\rho_{12}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -i\omega_0\rho_{21} + \frac{iE_x}{\hbar}[\mu_{x21}(\rho_{11} - \rho_{22}) \\ + (\mu_{x22} - \mu_{x11})\rho_{21}] - \gamma_{21}\rho_{21}, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 ω_0 为二能级共振频率, μ_{xij} ($i, j = 1, 2$) 表示 $\boldsymbol{\mu}_{ij}$

的 x 分量.我们考虑了上能级的衰变,用纵向弛豫系数 γ_{22} 表示,干涉项 ρ_{12} (ρ_{21}) 的衰变用横向弛豫系数 γ_{12} (γ_{21}) 表示,且 $\gamma_{12} = \gamma_{21}$.令 $\Delta\mu = \mu_{x22} - \mu_{x11}$, $\mu' = \mu_{x21} = \mu_{x12}$, $\rho_{12} = (u + iv)/2$, $d = \rho_{22} - \rho_{11}$, d 即为高能级与低能级粒子占有率之差,则(4)–(7)式简化为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\gamma_{12}u - \omega_0v + \frac{\Delta\mu}{\hbar}E_xv, \quad (8)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\gamma_{21}v + \omega_0u + 2\frac{\mu'E}{\hbar}d - \frac{\Delta\mu}{\hbar}E_xu, \quad (9)$$

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -\gamma_{22}(d + 1) - 2\frac{\mu'E_x}{\hbar}v. \quad (10)$$

2.2. 慢变幅近似 (SVEA) 和旋波近似 (RWA) 下的 M-B 方程

对方程(1)的两端取旋度,再利用(2)式,可得到场方程

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_x}{\partial t^2}, \quad (11)$$

式中 c 是光在真空中的传播速度.

将光脉冲的电场和介质极化强度分别表示为包络与相位因子相乘的形式

$$E_x(z, t) = \frac{1}{2} \{E_0(z, t) \exp[i(\omega_p t - kz)] + \text{c. c.}\}, \quad (12)$$

$$P_x(z, t) = \Lambda(z, t) \exp[i(\omega_p t - kz)] + \text{c. c.} \quad (13)$$

式中 ω_p 是载波频率, $k = \omega_p/c$ 是波矢量, E_0 与 Λ 分别是电场和极化强度的包络.

将(12)(13)式代入(8)–(11)式,利用 SVEA 和 RWA 得到

$$\frac{\partial E_0}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial E_0}{\partial t} = \frac{Nd\mu_0 c \omega_p v'}{2}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial u'}{\partial t} = -\gamma_{12}u' - \Delta\omega v', \quad (15)$$

$$\frac{\partial v'}{\partial t} = -\gamma_{12}v' + \Delta\omega u' + \frac{\mu'E_0}{\hbar}d', \quad (16)$$

$$\frac{\partial d'}{\partial t} = -\gamma_{22}(d' - d_0) - \frac{\mu'E_0}{\hbar}v', \quad (17)$$

式中 u' , v' , d' 对应于(8)–(10)式中的 u , v , d , $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_p$.从(14)–(17)式可以看出,采用了 SVEA 和 RWA,分子固有偶极矩的影响被忽略掉了.

3. 数值计算及分析

PNA 分子的结构见图 1.我们在杂化密度泛函

理论(DFT/B3LYP)的水平上,选6-31++G*基组作为基矢,优化了PNA分子的几何结构.然后利用含时密度泛函理论(TDDFT),计算了分子的激发态能量和基态偶极矩以及分子电子态间的跃迁偶极矩.全部计算是在GAUSSIAN98程序包上完成的^[27].表1是PNA分子的五个最低激发态能量和振子强度.由表1可见,在低能量范围内,PNA分子只存在一个电荷转移态(CT态),即该态和基态间具有很大的跃迁偶极矩.众所周知,分子的CT态决定了分子的光学性质.因此,在研究激光和PNA分子的相互作用时,可将PNA分子简化为两能级体系.CT态的电偶极矩可利用有限场方法(FF)得到^[25].

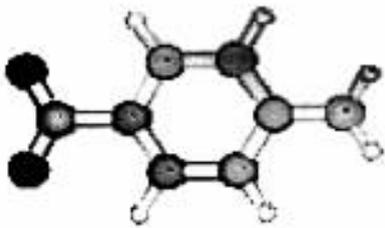


图1 PNA分子的结构示意图

表1 PNA分子的最低5个激发态的能量和振子强度

激发态	激发态能量/eV	波长/nm	振子强度
1	3.7549	330.19	0.0000
2	3.8508	321.96	0.3461
3	4.3399	285.69	0.0004
4	4.4669	277.56	0.0001
5	4.8394	256.20	0.0011

由计算结果可知,CT态和基态间的共振频率为 $\omega_0 = 5.85 \times 10^{15}$ Hz,跃迁偶极矩为 $\mu = 1.621 \times 10^{-29}$ C·m,基态和CT态的电偶极矩分别为 $\mu_{x11} = 2.655 \times 10^{-29}$ C·m和 $\mu_{x22} = 4.373 \times 10^{-29}$ C·m.我们选择的计算参数分别为 $N = 7.0 \times 10^{25}/\text{m}^3$, $\gamma_{12} = 1.0 \times 10^{12}/\text{s}$ ^[28], $\gamma_{22} = 1.0 \times 10^{12}/\text{s}$,且假设初始时刻分子全部处在基态.选择的入射脉冲波形为双曲正割型 $E_x(z, t=0) = F \operatorname{sech}[1.76(z/c + z_0/c)/\tau_p] \cos[\omega_p(z + z_0)/c]$,其中 F 是最大峰值,脉宽 $\tau_p = 2$ fs,载波频率与分子共振频率相同,即 $\omega_p = \omega_0$, z_0 的选取要保证在起始时刻 $t = 0$ 时入射到介质的脉冲为极小.

我们采用时域有限差分法(FDTD)和预估校正法(predictor-corrector method)^[8],通过求解麦克斯韦方程和布洛赫方程,数值模拟了超短脉冲激光在

PNA有机分子材料中的共振传播过程.

为了说明分子固有电偶极矩对脉冲传播过程的影响,我们假设PNA分子的激发态和基态的固有电偶极矩之差为零(即 $\Delta\mu = 0$,赝PNA分子),同时给出了脉冲在PNA分子和赝PNA分子中传播的动力学过程.

图2给出了 4π 脉冲在介质中传播到 $0.0\mu\text{m}$, $6.6\mu\text{m}$, $13.2\mu\text{m}$, $19.8\mu\text{m}$ (介质界面在 $0.0\mu\text{m}$)的距离处时,对应的电场载波(点线)及采用SVEA和RWA时电场包络(实线)的时间演化情况.图2(a)和(b)分别对应PNA分子和赝PNA分子的情况.由图可见,原脉冲随着传播距离的增大逐步分裂成两个子脉冲.与原脉冲相比,一个子脉冲变窄且幅度变大,另一个子脉冲变宽且幅度变小.两子脉冲的间隔随着传播距离增大而增大,即出现了子脉冲延迟现象.这是因为脉冲的群速度与其幅度的平方成正比^[11],故窄脉冲比宽脉冲传播速度快.由图2可以看到,对于PNA分子,采用SVEA和RWA得到的电场包络和电场载波包络相差较大,而对于赝PNA分子(即 $\Delta\mu = 0$)采用SVEA和RWA得到的电场包络和电场载波包络比较接近,这是因为在SVEA和RWA时已将分子的固有电偶极矩的影响忽略.进一步比较图2(a)和(b)可以看到,PNA分子和赝PNA分子的窄脉冲的电场幅度几乎相同,而PNA分子的宽脉冲的电场幅度小于赝PNA分子的,因此,PNA分子的两子

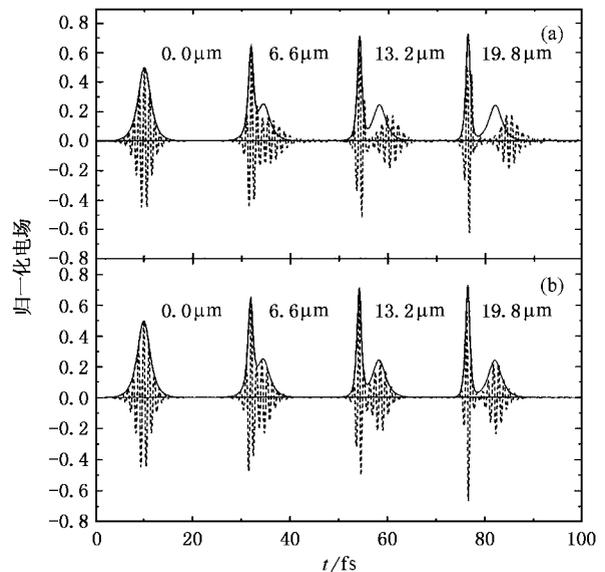


图2 4π 脉冲分别在PNA(a)和赝PNA分子(b)介质中的传播. $z = 0.0\mu\text{m}$, $6.6\mu\text{m}$, $13.2\mu\text{m}$, $19.8\mu\text{m}$ 处脉冲载波(虚线)和脉冲包络(实线)

脉冲延迟更为明显.由此,人们可以看到分子的 $\Delta\mu$ 更易使脉冲发生分裂.

图 3 给出了采用和不采用 SVEA 和 RWA 时,二能级体系的能级占有率之差的时空演化情况,图 3 (a)和(b)分别对应 PNA 分子和酞 PNA 分子的情况.由图可见,分子两次被脉冲激发到高能级又返回低能级,即发生了两次拉比振荡.进一步观察发现,PNA 分子的第一个拉比振荡是完整的,第二个拉比振荡变得不完整,而酞 PNA 分子发生了两次完整的拉比振荡.由此可以推断,在 PNA 分子中的第二个子脉冲的幅度降低,这和图 2 显示的情况是一致的.图 4 (a)和(b)给出了脉冲刚进入介质时电场载波和占有率的精细结构,可以看出,除了占有率在电场的零值点表现出台阶特性外^[8],PNA 分子的两次拉比振荡不对称,而酞 PNA 分子的两次拉比振荡比较对称.总之,分子的 $\Delta\mu$ 使电场载波发生了更明显的形变,进一步使脉冲传播背离了面积定理^[29].

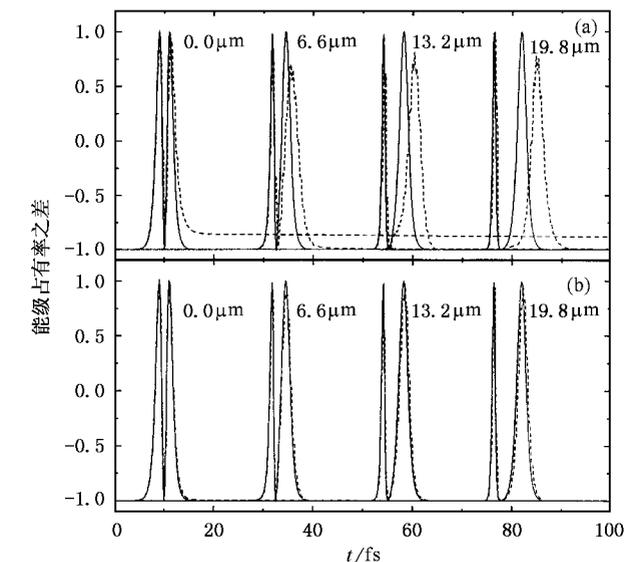
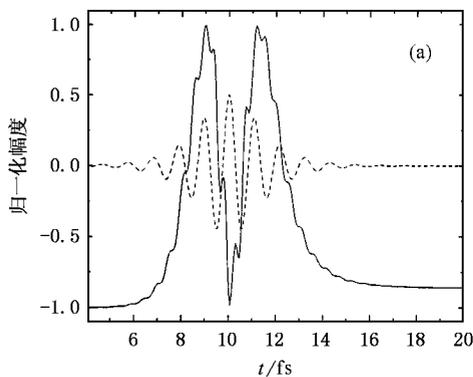


图 3 PNA(a)和酞 PNA 分子(b)能级占有率之差随传播距离的变化(实线和虚线分别是采用和不采用 SVEA 和 RWA 的结果)

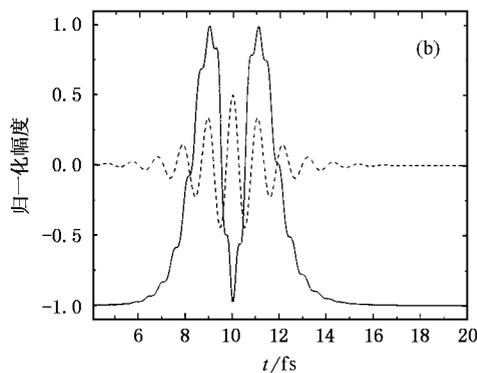


图 4 4π 脉冲刚进入介质($z=0.0\mu\text{m}$)的电场载波(虚线)和分子能级占有率之差(实线)(a)PNA 分子(b)酞 PNA 分子

由于分子具有较强的非线性光学性质,激光与介质的非线性相互作用引起的自相位调制效应使得脉冲激光出现了高频和低频成分.图 5 给出了脉冲在分子介质中传播到 $13.2\mu\text{m}$ 、 $26.4\mu\text{m}$ 、 $39.6\mu\text{m}$ 距离处时的频谱(a)和(b)分别对应 PNA 分子和酞 PNA 分子的情况.由图 5(a)可见,随着传播距离的增加,二次谐波成分越来越明显,显示了该分子具有很强的双光子吸收特性.此时,PNA 分子的基态和 CT 态波函数没有确定的对称性,因此在基态和 CT 态间既可以发生单光子吸收,又可以发生双光子吸收,从而产生了二次谐波.需要说明的是,此时的双光子吸收是非共振吸收,因此二次谐波的幅度比较低.图 5(b)中的内插图是 4π 脉冲在酞 PNA 分子中不同传播距离处三次谐波的放大图.从图 5(b)可见,脉冲

在传播过程中没有出现二次谐波,而出现了三次谐波.这样在基态和 CT 态间既发生单光子吸收,又发生了三光子吸收.需要指出的是,由于三光子吸收概率非常低,因此三次谐波的幅度很弱.对于酞 PNA 分子(即 $\Delta\mu=0$),由于基态和 CT 态波函数具有确定的对称性,脉冲激光在该介质中共振传播时会出现奇次谐波,而偶次谐波被限制了.

文中还给出了 3.5π 面积的脉冲在 PNA 分子介质及酞 PNA 分子介质中传播到 $0.0\mu\text{m}$ 、 $9.9\mu\text{m}$ 、 $19.8\mu\text{m}$ 的距离处,对应的电场载波和采用 SVEA 和 RWA 时电场包络的时间演化情况以及能级占有率之差的时空演化情况(见图 6 和图 7).随着传播距离的增加,脉冲出现分裂,且脉冲面积的演化与面积定理所预见的大体一致,即 3.5π 脉冲的面积逐步增

加至 4π . 这可以从能级占有率之差随传播距离的变化清楚地看出, 即能级占有率之差由接近 1.75 个拉

比振荡逐渐变为 2 个拉比振荡. 此外, $\Delta\mu$ 的影响与在 4π 脉冲时的情况基本一致.

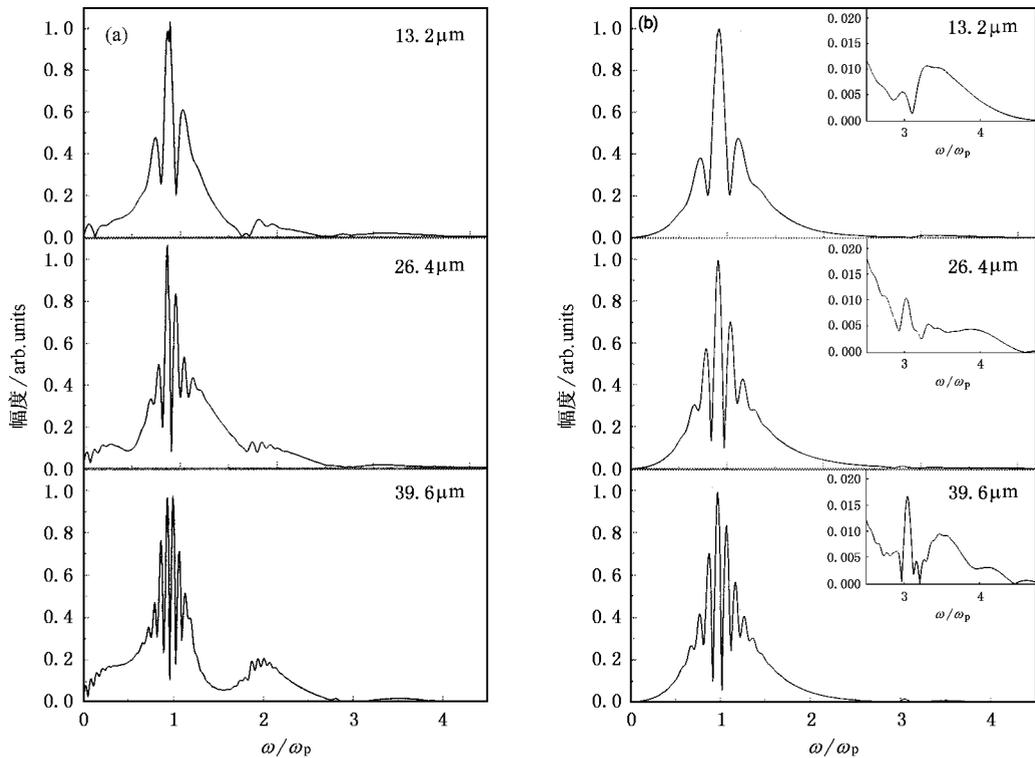


图 5 4π 脉冲在 PNA (a) 和 PNA 分子 (b) 介质中传播的频谱 (传播距离分别为 $z = 13.2\mu\text{m}, 26.4\mu\text{m}, 39.6\mu\text{m}$)

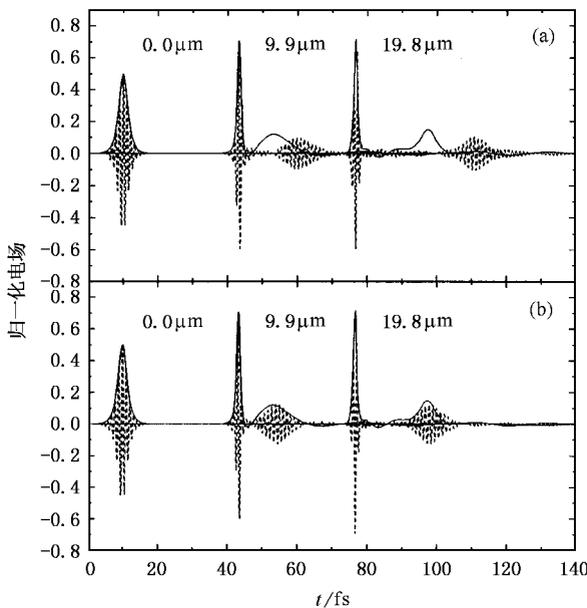


图 6 3.5π 脉冲分别在 PNA (a) 和 PNA 分子 (b) 介质中的传播 ($z = 0.0\mu\text{m}, 9.9\mu\text{m}, 19.8\mu\text{m}$ 处脉冲载波 (虚线) 和脉冲包络 (实线))

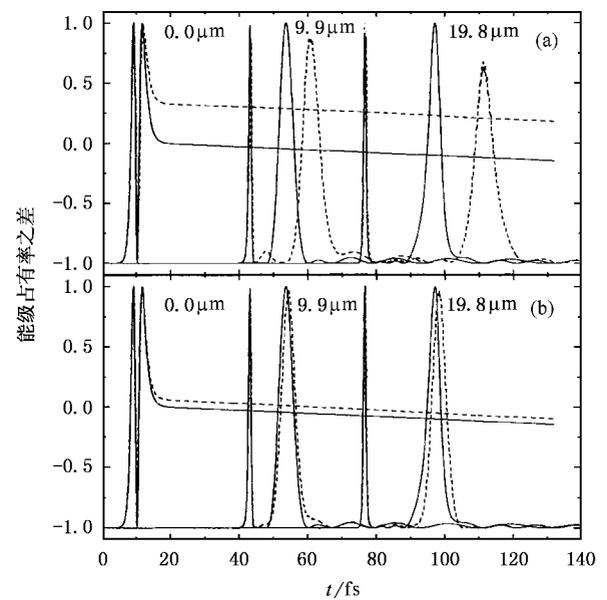


图 7 PNA (a) 和 PNA 分子 (b) 能级占有率之差随传播距离的变化 (实线和虚线分别是采用和不采用 SVEA 和 RWA 的结果)

4. 结 论

我们以非线性分子材料——硝基苯胺(PNA)为对象,研究了超短脉冲激光与其相互作用的动力学过程,着重讨论了分子固有偶极矩的影响.在低的能量范围内,PNA分子只有一个电荷转移态,因此当脉冲激光的能量和电荷转移态的激发能相等时,PNA

分子体系可简化为二能级量子体系.在密度泛函理论水平上,利用从头计算方法,得到了PNA分子的电子结构和物理参数.研究结果表明慢变幅近似和旋波近似不能较好地描述超短脉冲在PNA分子介质中传播.分子的基态和电荷转移态的固有电偶极矩之差对脉冲的传播有较大的影响.对于PNA分子,当脉冲激光在该介质中以电荷转移态的激发能共振传播时,脉冲激光频谱明显出现了二次谐波成分.

- [1] Chen Y S and Che H S 2003 *Laser & Optoelectronics Progress* **40** 1 (in Chinese) [陈云生、车会生 2003 激光与光电子学进展 **40** 1]
- [2] Che H S 2003 *Laser & Optoelectronics Progress* **40** 5 (in Chinese) [车会生 2003 激光与光电子学进展 **40** 5]
- [3] Qian S X and Wang G M 2002 *Nonlinear Optics——Principles and Evolutions* (Shanghai :Fudan University Press) p362 (in Chinese) [钱士雄、王恭明 2002 非线性光学——原理与进展(上海:复旦大学出版社)第 362 页]
- [4] Reinhardt B A 1999 *Photonics Sci. News* . **4** 21
- [5] Abboto A , Beverina L , Bozio R , Facchetti A , Ferrante C , Paaagani G , Pedron D and Signorini R 2002 *Org. Lett.* **4** 1495
- [6] Wang C K , Macak P , Luo Y and Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [7] Su Y , Wang C K , Wang Y H and Tao L M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 (in Chinese) [苏 燕、王传奎、王彦华、陶丽敏 2004 物理学报 **53** 2112]
- [8] Ziolkowski R W , Arnold J M and Gobny D M 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3082
- [9] Casperson L W 1998 *Phys. Rev. A* **57** 609
- [10] Kalosha V P and Herrmann J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 544
- [11] Tarasishin A V , Magnitskii S A , Shuvaev V A and Zheltikov A M 2001 *Opt. Express* **8** 452
- [12] Xiao J , Wang Z Y and Xu Z Z 2002 *Phys. Rev. A* **65** 031402-1
- [13] Song X H , Gong S Q , Jin S Q and Xu Z Z 2004 *Phys. Rev. A* **69** 015801-1
- [14] Liu J Y , Fan W H , Han K L , Xu D L and Lou N Q 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 1914
- [15] Liu J Y , Fan W H , Han K L , Deng W Q , Xu D L and Lou N Q 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10857
- [16] Lugovskoy A V and Bray I 2004 *Phys. Rev. A* **69** 023404
- [17] Kasparian J , Sauerbrey R , Mondelain D , Niedermeier S , Yu J , Wolf J P , André Y B , Franco M , Prade B , Tzortzakis S , Mysrowicz A , Rodriguez M , Wille H and Wöste L 2000 *Opt. Lett.* **25** 1397
- [18] Wang SH F , Huang W T , Liu C L , Yang H , Gong Q H , Takashi K , Takeyama T , Horikiri M and Miura Y F 2003 *Chin. Phys. J.* **12** 305
- [19] Chen J X , Ma R , Ren H Z , Li X , Wu C Y , Yang H and Gong Q H 2004 *Chin. Phys. J.* **13** 24
- [20] Teng C C and Garito A F 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6766
- [21] Mikkelsen K V , Luo Y , Ågren H and Jørgensen P 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 8240
- [22] Kaatz P , Donley E A and Shelton D P 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 849
- [23] Malagoli M and Munn R W 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6757
- [24] Wang Y H , Su Y and Wang C K 2003 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **20** 255 (in Chinese) [王彦华、苏 燕、王传奎 2003 原子与分子物理学报 **20** 255]
- [25] Wang C K , Wang Y H , Su Y and Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4409
- [26] Zelentsov S V , Zelentsova N V , Kuznetsov M V and Simdyanov I V 2004 *High Energy Chemistry* **38** 25
- [27] GAUSSIAN98 References in <http://www.gaussian.com>
- [28] Gel'mukhanov F , Baev A , Macak P , Luo Y and Ågren H 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 937
- [29] Zou Y H and Sun T H 1991 *Laser Physics* (Peking : Peking University Press) p276 (in Chinese) [邹英华、孙 亨 1991 激光物理学(北京:北京大学出版社)第 276 页]

Dynamical behavior of ultrashort pulse laser in para-nitroaniline molecules^{*}

Li Hong-Yu Zhao Ke Pan Rui-Qin Sun Yuan-Hong Wang Chuan-Kui[†]

(College of Physics and Electronics , Shandong Normal University , Jinan 250014 ,China)

(Received 15 July 2004 ; revised manuscript received 24 August 2004)

Abstract

The electronic structures and dipole moments of para-nitroaniline molecule are calculated by use of density functional theory at *ab initio* level. We then investigate theoretically the interaction between the ultrashort pulse laser and the para-nitroaniline molecule medium by solving the full Maxwell-Bloch equations. The effects of permanent dipole moments on the pulse reshaping, the spectrum components, and the evolutions of energy state populations are discussed in detail. The results show that the standing slowly varying envelope and the rotating-wave approximations fail to give a good description for the propagation of an ultrashort pulse in the molecule medium. Furthermore, the dipole moments of the molecule make the propagation deviate from the area theorem further and make the pulse split more quickly. When the pulse with the excitation energy of the charge-transfer state propagates in the para-nitroaniline molecule medium, the second-harmonic spectral component appears obviously and becomes stronger as the propagating distance increases, which displays the high two-photon absorption properties of the molecule.

Keywords : ultrashort pulse , para-nitroaniline molecule , Maxwell-Bloch equations

PACC : 4265 , 3120A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10274044) ,the Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation(Grant No. 03BS061) and The Key Laboratory for High Intensity Optics of Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics.

[†] E-mail :ckwang@sdu.edu.cn