

# 级联三能级模型下超短脉冲激光与分子相互作用的动力学研究\*

刘纪彩 赵珂 宋玉志 王传奎†

( 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014 )

( 2005 年 4 月 8 日收到, 2005 年 11 月 25 日收到修改稿 )

通过求解麦克斯韦-布洛赫方程, 研究了超短脉冲激光和一维对称  $\pi$  共轭分子材料( 4,4'-二甲氨基二苯乙烯分子 ) 的相互作用. 该分子材料具有较强的非线性光学性质, 其分子的电子结构和电偶极矩是在密度泛函理论水平上利用从头计算方法得到的. 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该分子介质中的传播. 在单光子共振情况下, 保持入射脉冲的脉冲宽度不变, 当小面积脉冲在该分子介质中传播时, 二能级模型可以较好地描述脉冲激光与该分子体系的相互作用过程. 但对于大面积脉冲激光, 由于较明显地产生了分子的二次激发, 此时分子应采用三能级模型. 当保持入射电场振幅不变时, 第三个能级上的粒子数随着脉冲面积的增加而增多.

关键词: 超短脉冲激光, 4,4'-二甲氨基二苯乙烯分子, 三能级模型, 麦克斯韦-布洛赫方程

PACC: 4265, 3120A

## 1. 引 言

近年来随着超强超快激光技术的发展, 飞秒及阿秒脉冲的产生使超短脉冲激光与物质的相互作用成为人们研究的热点<sup>[1-9]</sup>. 超短超强脉冲激光在非线形介质中传播时展现出丰富的非线性效应. 一方面, 通过研究脉冲的传播过程可以为产生更短脉冲提供理论基础, 另一方面, 该研究也是设计具有特定形状和相位的脉冲的需要. 进一步, 如果利用脉冲传递信息, 脉冲形状及强度的改变将不利于信息的传递, 因此人们需要了解脉冲的传播规律以达到控制脉冲的目的. 在实验方面, 当超短脉冲与物质相互作用时, 人们常常通过分析超短脉冲的变化情况来获取物质的光电性质, 如物质的非线性光学参量等. 因此, 只有研究了脉冲在介质中的动力学过程, 才能够较准确地模拟实验结果.

在理论研究脉冲激光与原子( 分子 ) 相互作用时, 人们多采用半经典理论, 即用麦克斯韦方程描述电场, 用密度矩阵方程描述介质, 并将原子( 分子 ) 简化为二能级体系. 二能级模型是将多能级体系中与

光场耦合最强的两个能级提出来作为体系能级的简化模型. 要采用二能级近似须满足以下条件<sup>[1]</sup>. 首先, 要求入射光场的频率与所选取的两能级之间的频率间隔相近, 即入射光场应该与体系达到近共振. 当两能级之间无中间态时, 入射光场的频率也可小于共振频率. 其次, 入射光场振幅不能太大, 以免体系发生二次激发或被电离. 人们利用二能级模型, 在采用和不采用旋波近似( RWA ) 和慢变幅近似( SVEA ) 的情况下, 对光与物质的相互作用过程中的各种非线性光学现象, 如脉冲面积的演化规律<sup>[2-4]</sup>、脉冲频谱展宽<sup>[3-8]</sup>、脉冲分裂与延迟<sup>[7]</sup>、脉冲包络及载波变形<sup>[3,4,8,9]</sup>等作了大量研究, 并利用自感应透明<sup>[2]</sup>、载波拉比振荡<sup>[3-6]</sup>、自相位调制<sup>[6-8]</sup>等对各种现象给出了解释. 但是当参与相互作用的能级个数多于两个时, 二能级模型便不再适用, 此时要想较为准确地描述外加光场与介质的相互作用就需要采用多能级模型.

有机聚合物材料具有较强的非线性光学特性. 由于其具有宽的响应波段、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, 已经成为人们重点研究的对象. 这些

\* 山东省自然科学基金( 批准号: Y2004A08 ) 和高等学校博士学科点专项科研基金( 批准号: 20040445001 ) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

有机非线性分子材料一般是包含以供电体(D)和受电体(A)为官能团的 $\pi$ 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.我们知道,分子的电荷转移态决定了其光学性质.理论计算表明<sup>[10,11]</sup>,对于一维 $\pi$ 共轭分子体系,在低能量范围内往往有一个电荷转移态.对于一维不对称 $\pi$ 共轭分子体系(D- $\pi$ -A体系),该电荷转移态同时具有最大的单光子和双光子吸收截面.对于一维对称 $\pi$ 共轭分子体系(D- $\pi$ -D或A- $\pi$ -A体系),最大的单光子和双光子吸收截面对应体系的不同激发态.因此,在研究激光与一维不对称 $\pi$ 共轭分子体系相互作用时,可将该分子体系简化成两能级体系<sup>[12]</sup>,而对于一维对称 $\pi$ 共轭分子体系,应采用三能级体系.

实验和理论研究表明,4,4'-二甲氨基二苯乙烯有机分子(D- $\pi$ -D型)具有很强的双光子吸收特性<sup>[13]</sup>,是一种较好的非线性光学分子材料.本文以该分子体系作为介质,在量化计算的基础上,研究超短脉冲激光在该分子材料中的传播过程.

## 2. 理论方法

引入唯象衰减项后的密度矩阵方程为

$$\dot{\rho}_{mn} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]_{mn} - \gamma_{mn}(\rho_{mn} - \rho_{mn}^0), \quad (1)$$

式中 $\rho_{mn}^0$ 表示 $\rho_{mn}$ 的稳态值, $\gamma_{mn}$ 表示密度矩阵元 $\rho_{mn}$ 的衰减速率, $\gamma_{mn} = \gamma_{nm}$ . $H$ 为体系的哈密顿量,采用电偶极近似,可表示为 $H = H_0 + H'$ , $H_0$ 表示未加外场时系统的哈密顿量, $H' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ 表示加上外场后的微扰哈密顿量.

利用

$$\rho_{12} = \frac{u_1 + iv_1}{2},$$

$$\rho_{23} = \frac{u_2 + iv_2}{2},$$

$$\rho_{13} = \frac{u_3 + iv_3}{2},$$

则三能级体系的布洛赫方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial t} &= -\omega_{21}v_1 + \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{22} - \boldsymbol{\mu}_{11})v_1}{\hbar} \\ &+ \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{23}v_3 + \boldsymbol{\mu}_{13}v_2)}{\hbar} - \gamma_{12}(u_1 - u_1^0), \\ \frac{\partial v_1}{\partial t} &= \omega_{21}u_1 - \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{22} - \boldsymbol{\mu}_{11})u_1}{\hbar} \\ &- \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{23}u_3 - \boldsymbol{\mu}_{13}u_2)}{\hbar} \end{aligned}$$

$$- \frac{2}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_{12}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \gamma_{12}(v_1 - v_1^0),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_2}{\partial t} &= -\omega_{32}v_2 + \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{33} - \boldsymbol{\mu}_{22})v_2}{\hbar} \\ &- \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{13}v_1 + \boldsymbol{\mu}_{12}v_3)}{\hbar} \\ &- \gamma_{23}(u_2 - u_2^0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_2}{\partial t} &= \omega_{32}u_2 - \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{33} - \boldsymbol{\mu}_{22})u_2}{\hbar} \\ &- \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{13}u_1 - \boldsymbol{\mu}_{12}u_3)}{\hbar} \\ &- \frac{2}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_{23}(\rho_{22} - \rho_{33}) - \gamma_{23}(v_2 - v_2^0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_3}{\partial t} &= -\omega_{31}v_3 + \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{33} - \boldsymbol{\mu}_{11})v_3}{\hbar} \\ &+ \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{23}v_1 - \boldsymbol{\mu}_{12}v_2)}{\hbar} \\ &- \gamma_{13}(u_3 - u_3^0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_3}{\partial t} &= \omega_{31}u_3 - \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{33} - \boldsymbol{\mu}_{11})u_3}{\hbar} \\ &- \frac{\mathbf{E} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{23}u_1 - \boldsymbol{\mu}_{12}u_2)}{\hbar} \end{aligned}$$

$$- \frac{2}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_{13}(\rho_{11} - \rho_{33}) - \gamma_{13}(v_3 - v_3^0),$$

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \frac{\mathbf{E}}{\hbar} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{12}v_1 + \boldsymbol{\mu}_{13}v_3)$$

$$- \gamma_{11}(\rho_{11} - \rho_{11}^0),$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{E}}{\hbar} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{12}v_1 - \boldsymbol{\mu}_{23}v_2)$$

$$- \gamma_{22}(\rho_{22} - \rho_{22}^0),$$

$$\frac{\partial \rho_{33}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{E}}{\hbar} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{13}v_3 + \boldsymbol{\mu}_{23}v_2)$$

$$- \gamma_{33}(\rho_{33} - \rho_{33}^0). \quad (2)$$

这里 $\boldsymbol{\mu}_{mn} = \boldsymbol{\mu}_{nm}$ 为分子 $m$ 和 $n$ 能级的固有偶极矩以及它们之间的跃迁电偶极矩, $\omega_{mn}$ 是 $m$ 和 $n$ 能级间的激发能.

设光场沿 $z$ 方向入射,电场只有 $x$ 分量,磁场只有 $y$ 分量,分子介质电导率 $\sigma = 0$ ,相对磁导率 $\mu_r = 1$ ,则在分子中传播的超短脉冲激光所满足的麦克斯韦方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_x}{\partial z} &= -\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t}, \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -\frac{\partial P_x}{\partial t} - \epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3)$$

宏观极化强度可表示为

$$\mathbf{P} = Nt(\boldsymbol{\mu}\rho)$$

$$= N(\mu_{11}\rho_{11} + \mu_{22}\rho_{22} + \mu_{33}\rho_{33} + \mu_{12}\rho_{21} + \mu_{21}\rho_{12} + \mu_{23}\rho_{32} + \mu_{32}\rho_{23} + \mu_{13}\rho_{31} + \mu_{31}\rho_{13}), \quad (4)$$

式中  $N$  为分子数密度.

### 3. 数值计算及分析

取 4-二甲氨基二苯乙烯分子作为研究对象, 采用时域有限差分法和预估校正法<sup>[14, 15]</sup>求解麦克斯韦-布洛赫方程, 数值模拟超短脉冲激光与该有机分子材料的非线性相互作用过程. 利用密度泛函理论, 量化计算表明<sup>[13]</sup>, 在低能量范围内该分子有一个电荷转移态(第一激发态). 基态与第一激发态及第一激发态与第四激发态间具有较大的跃迁偶极矩,  $\mu_{01} = 3.48 \times 10^{-29}$  Cm 和  $\mu_{14} = 6.17 \times 10^{-29}$  Cm, 而其他能级之间的跃迁偶极矩约为零. 由于该分子的对称性, 分子各能级的固有偶极矩约为零. 第一激发态和第四激发态能量分别为  $E_1 = 3.46$  eV 和  $E_4 = 4.27$  eV. 因此, 在研究超短脉冲与该分子相互作用时, 可以将该分子简化为三能级体系.

设初始时刻体系处于基态,  $\rho_{11}^0 = 1$ ,  $\rho_{22}^0 = \rho_{33}^0 = 0$ , 且各态之间是非相干的,  $\rho_{mn}^0 = 0$  ( $m \neq n$ ), 各密度矩阵元的衰减速率值均取为  $1.0 \times 10^9$ /s, 体系的分子数密度为  $N = 7 \times 10^{25}$ /m<sup>3</sup>. 以脉冲强度包络的半高全宽  $\tau_p$  作为脉冲宽度, 入射脉冲形状取为双曲正割型

$$E_x(z, t = 0) = F_0 \operatorname{sech}[(z + z_0)/ct_0] \times \cos[\omega_c(z + z_0)/c],$$

脉冲宽度  $\tau_p = 1.76t_0$ ,  $z_0$  的选取是为了保证初始时刻脉冲进入介质很少. 选取入射脉冲的频率等于能级 1、2 之间的共振频率, 即  $\omega_c = \omega_{21}$ . 对双曲正割型脉冲, 脉冲面积可表示为

$$A = \mu_{12} F_0 t_0 \pi / \hbar.$$

当保持脉冲宽度  $\tau_p = 5$  fs 不变时, 脉冲面积分别为  $2\pi$ ,  $4\pi$ ,  $6\pi$  时的电场和各能级粒子数占有率的变化情况由图 1 所示. 图 1(a) 给出了脉冲在介质中传播到  $3.5 \mu\text{m}$  处, 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. 由图 1(a) 可见,  $2\pi$  脉冲在传播过程中形状基本保持不变, 仍展现出自感应透明现象. 采用 RWA 和 SVEA 时得到的电场包络与电场载波有一定的差别. 对于  $4\pi$  脉冲, 它在传播过程中逐渐分裂为两个  $2\pi$  子脉冲, 且前一个子脉冲宽度变窄, 电场强度峰值增加,

后一个子脉冲被展宽, 电场强度峰值减小. 由于子脉冲传播的速率不同, 随着传播距离的增加, 两个脉冲的间距在增加. 对于前一个子脉冲, RWA 和 SVEA 给出了较好的描述, 而对于后一个脉冲, RWA 和 SVEA 不能较好地描述该脉冲的演化.  $6\pi$  脉冲在传播过程中将逐渐分裂为三个  $2\pi$  子脉冲. 最前面的子脉冲宽度最窄, 电场强度最大. 此时, RWA 和 SVEA 不能描述最后一个脉冲的演化过程. 由此可见, 在单光子共振的条件下, 对体系采用三能级模型时脉冲面积演化趋势与采用二能级模型相似, 即面积为  $2m\pi$  的脉冲在传播过程中逐渐分裂为  $m$  个  $2\pi$  子脉冲<sup>[15]</sup>. 我们进一步研究了面积在  $(2m-1)\pi$  与  $(2m+1)\pi$  之间脉冲的演化过程, 该类脉冲也基本上满足面积定理, 即演化为面积为  $2m\pi$  的脉冲.

为了更好地观察第三个能级对脉冲演化过程的影响, 我们给出了各能级粒子数占有率的变化情况(图 1(b)). 由图 1(b) 可见,  $2\pi$  脉冲使能级 1 和能级 2 的粒子数占有率发生一个近完整的拉比振荡, 能级 3 的粒子数占有率只在电场峰值处有非常小的值, 表明能级 3 与光场有很弱的耦合作用.  $4\pi$  ( $6\pi$ ) 脉冲使能级 1 和能级 2 的粒子数占有率发生了两次(三次)近完整的拉比振荡, 此时拉比振荡的完整性降低. 由于电场强度的增加, 能级 3 与光场的耦合强度加强, 导致了能级 3 的粒子数占有率发生了较大变化. 图 2 清楚地展示了图 1(b) 在 30—42 fs 之间的各能级粒子数占有率的变化情况. 由图 2 可见, 能级 1 的粒子数占有率有台阶特征, 这些台阶与电场的零点相对应, 主要是由于电场载波的时间导数项引起的. 能级 2 和能级 3 的粒子数占有率有明显的振荡, 且能级 2 和能级 3 的粒子数分布存在相位差  $\pi$ , 说明粒子数在能级 2 和能级 3 之间跃迁, 即能级 3 的粒子数来自于能级 2 上粒子数的二次激发. 由于能级 3 和能级 1 之间是禁戒跃迁, 故两者间没有直接的粒子数交换. 比较图 2(a) 和 (b) 可见, 在  $6\pi$  脉冲的作用下能级 3 的粒子数占有率比  $4\pi$  脉冲时的值要大, 这是由于  $6\pi$  脉冲比  $4\pi$  脉冲具有更大的电场强度.

当入射电场振幅保持不变时, 我们研究了增加脉冲面积引起的分子能级 3 上粒子数占有率的变化情况. 图 3 是  $4\pi$  和  $6\pi$  脉冲的最前面子脉冲对应的能级 3 上粒子数占有率  $\rho_{33}$  的时间演化. 从图 3 易见,  $6\pi$  脉冲引起的  $\rho_{33}$  大于  $4\pi$  脉冲引起的. 我们知道, 大面积的脉冲在传播过程中将分裂为多个子脉

冲,且最前面的子脉冲宽度最窄,电场强度最大.因此该子脉冲最易引起能级 2 上粒子的二次激发,导

致了能级 3 上粒子数占有率的变化,从而改变了脉冲形状.

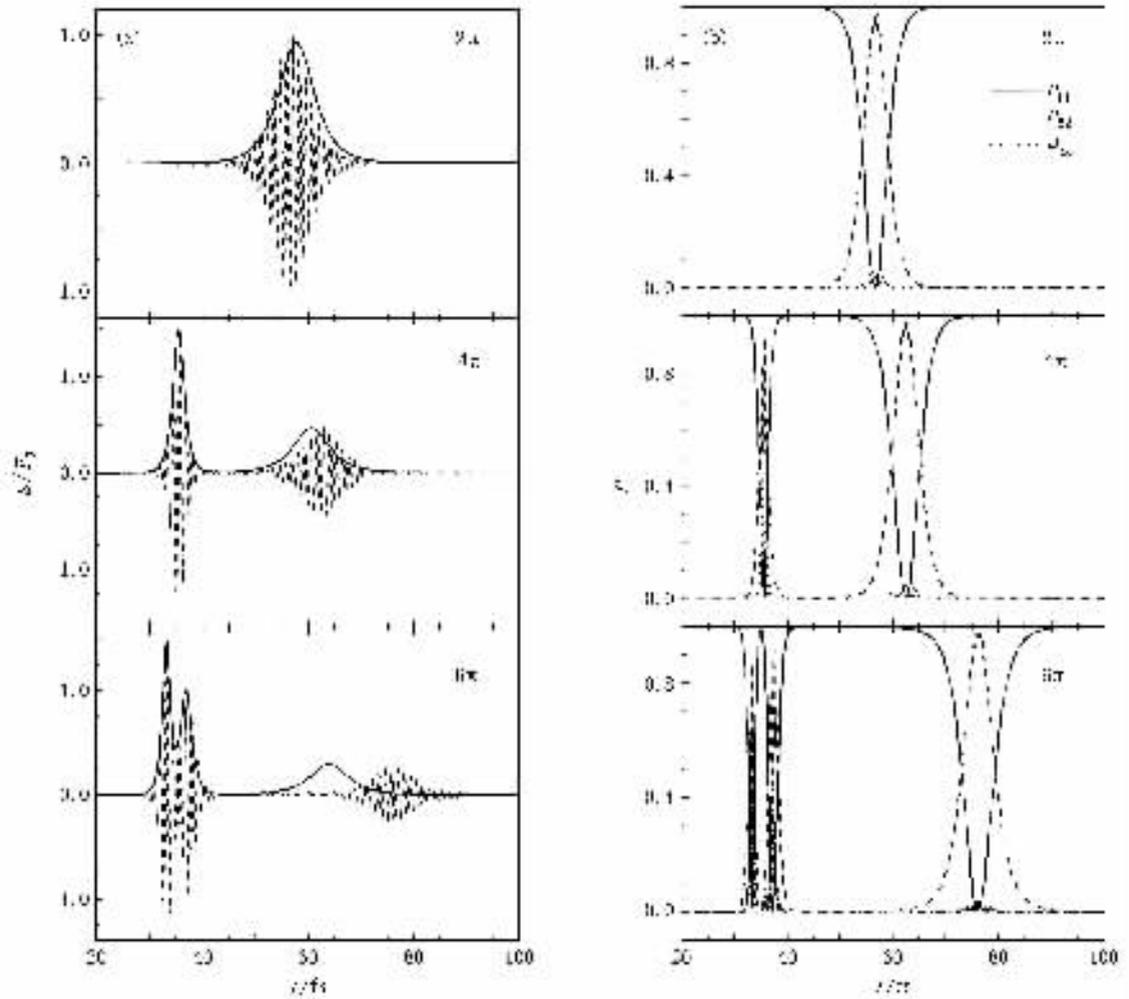


图 1 脉冲宽度保持 5 fs 不变时,脉冲面积分别为  $2\pi$   $4\pi$   $6\pi$  时的电场和各能级粒子数占有率的变化情况 (a)在  $3.5 \mu\text{m}$  处脉冲载波(虚线)和脉冲包络(实线)(b)脉冲传播到  $3.5 \mu\text{m}$  处分子各能级粒子数占有率的分布情况

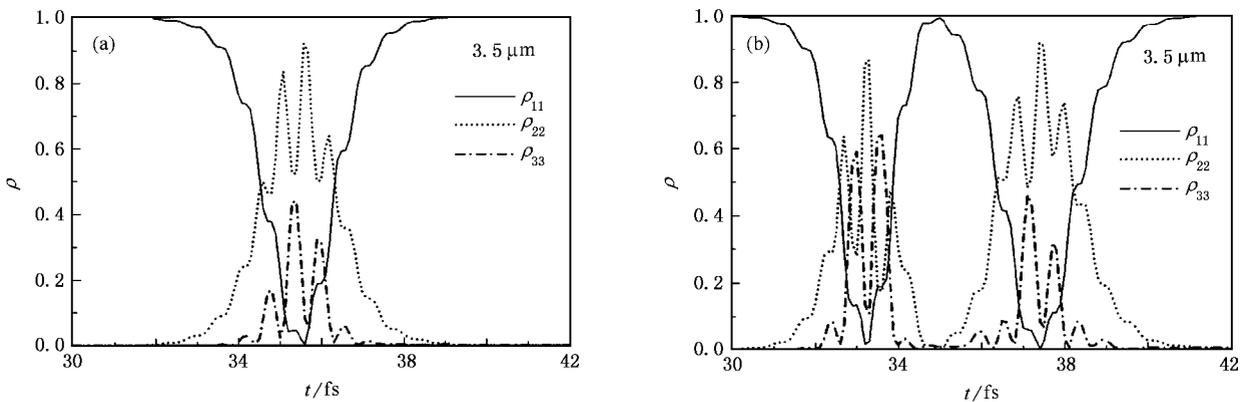


图 2 在时间为 30—42 fs 内分子各能级粒子数占有率分布随时间的变化情况 (a)对应于  $4\pi$  脉冲 (b)对应于  $6\pi$  脉冲



由以上分析可知,在单光子共振情况下,要想准确地描述超短脉冲在该分子体系中的传播过程,需要考虑二次激发,即应选择多能级模型来描述该分子体系。

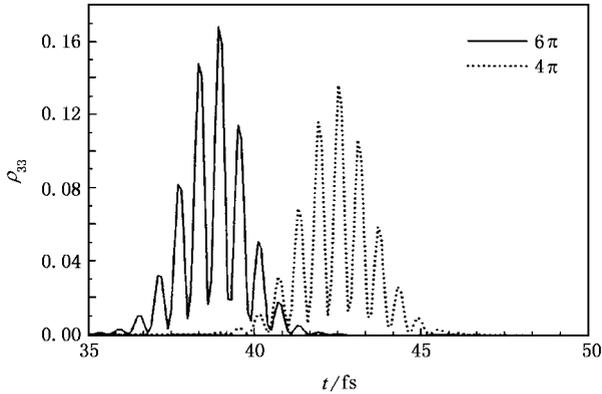


图3 脉冲传播到  $3.5 \mu\text{m}$  处,对应于脉冲的最前面子脉冲处分子第三个能级上粒子数占有率的分布情况

## 4. 结 论

以半经典电磁场理论为基础,在不采用 RWA 和 SVEA 的情况下,给出了三能级体系的麦克斯韦-布洛赫方程.通过求解麦克斯韦-布洛赫方程,对超短脉冲激光与级联三能级 4-*A'*-二甲氨基二苯乙烯分子体系的相互作用过程进行了数值模拟.研究表明,RWA 和 SVEA 不能很好地描述超短脉冲在该分子介质中传播.在单光子共振情况下,保持入射脉冲的脉冲宽度不变,当小面积脉冲在该分子介质中传播时,二能级模型可以较好地描述脉冲激光与该分子体系的相互作用过程.但对于大面积脉冲激光,由于较明显地产生了分子的二次激发,此时分子应采用三能级模型.当保持入射电场振幅不变时,第三个能级上的粒子数随着脉冲面积的增加而增加.因此,当描述超短脉冲在一维对称  $\pi$  共振分子材料中传播时,该分子需简化为三能级模型。

- [ 1 ] Casperson L W 1998 *Phys. Rev. A* **57** 609
- [ 2 ] Zou Y H, Sun T H 1991 *Laser Physics* ( Beijing: 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 ]
- [ 3 ] Hughes S 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3363
- [ 4 ] Xiao J, Wang Z Y, Xu Z Z 2002 *Phys. Rev. A* **65** 031402
- [ 5 ] Song X H, Gong S Q, Jin S Q *et al* 2004 *Phys. Rev. A* **69** 015801
- [ 6 ] Xiao J, Wang Z Y, Xu Z Z 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 348
- [ 7 ] Xiao J, Wang Z Y, Xu Z Z 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 912
- [ 8 ] Xiao J, Wang Z Y, Xu Z Z 2001 *Chin. Phys.* **10** 941
- [ 9 ] Flesh R G, Pushkarev A, Moloney J V 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 14
- [ 10 ] Wang C K, Macak P, Luo Y *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [ 11 ] Su Y, Wang C K, Wang Y H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 ( in Chinese ) [ 苏 燕、王传奎、王彦华等 2004 物理学报 **53** 2112 ]
- [ 12 ] Li H Y, Zhao K, Pan R Q *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2072 ( in Chinese ) [ 李洪玉、赵 珂、潘瑞芹等 2005 物理学报 **54** 2072 ]
- [ 13 ] Su Y, Wang Y H, Wang C K 2003 *Acta Opt. Sin.* **23** 646 ( in Chinese ) [ 苏 燕、王彦华、王传奎 2003 光学学报 **23** 646 ]
- [ 14 ] Ziolkowski R W, Arnold J M, Gobny D M 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3082
- [ 15 ] Tarasishin A V, Magnitskii V A, Shuvaev V A *et al* 2001 *Opt. Express* **8** 452

# Dynamical behavior of ultra-short laser pulse in a cascade three-level molecular system<sup>\*</sup>

Liu Ji-Cai Zhao Ke Song Yu-Zhi Wang Chuan-Kui<sup>†</sup>

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

( Received 8 April 2005 ; revised manuscript received 25 November 2005 )

## Abstract

We study the interaction between the ultra-short laser pulses and the one-dimensional symmetrical  $\pi$  conjugated molecular material ( 4 ,4'-bis( dimethylamino ) stilbene ) by solving Maxwell-Bloch equations. This kind of molecular material has strong nonlinear optical properties , and its electronic structures and dipole moments are calculated by use of density functional theory on ab initio level. The numerical results show that the slowly varying envelope approximation and the rotating wave approximation cannot accurately describe the propagation properties of the ultra-short pulse in the molecular medium. In the case of single photon resonance , the two-level model can well describe the interaction between the small area pulse and the molecular system. For large area pulse , due to the existence of strongly secondary excitation to the higher-lying levels , the three-level model should be used. When the amplitude of the incident electric field is kept constant , the third level 's population increases with the increase of the pulse area.

**Keywords :** ultra-short laser pulse , 4 ,4'-bis( dimethylamino ) stilbene organic molecule , three-level model , Maxwell-Bloch equations

**PACC :** 4265 , 3120A

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province , China ( Grant No. Y2004A08 ) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China ( Grant No. 20040445001 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : ckwang@slnu.edu.cn