

# 金属卟啉化合物激发态折射与激发态吸收增强 瞬态热折射竞争研究\*

陈玉明<sup>1)</sup> 王玉晓<sup>1)</sup> 蒋礼<sup>2)</sup> 张学如<sup>1)</sup> 杨俊义<sup>3)</sup> 李玉良<sup>2)</sup> 宋瑛林<sup>1)†</sup>

1) 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

2) 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室, 北京国家分子科学实验室, 北京 100190)

3) 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2008 年 4 月 23 日收到, 2008 年 7 月 12 日收到修改稿)

应用激发态吸收增强瞬态热折射理论结合激发态折射理论研究了新型锌卟啉化合物 Zn-porphyrin 中激发态吸收增强瞬态热折射与激发态折射间的相互竞争. 样品在不同脉宽激光激发下呈现自聚焦-自散焦间的转化. 当入射激光脉宽为 4 ns 时, 激发态折射占主要地位, 样品呈现自聚焦性质; 当入射激光脉宽为 8 ns 时, 激发态吸收增强瞬态热折射占主要地位, 激发态折射占次要地位, 样品呈现自散焦性质.

关键词: 金属卟啉化合物, 激发态折射, 瞬态热折射

PACC: 4270, 4265

## 1. 引言

随着现代光通讯、光信息处理等领域的高速发展, 越来越需要一些具有大的光学非线性的材料作为光子器件的基础. 近年来, 因为具有离域  $\pi$  电子结构, 易裁剪和易制备的特性, 有机化合物材料成为了研究的热点, 其中卟啉类化合物具有离域的  $\pi$  电子共轭体系结构、大的三阶光学非线性、响应速度快、光学稳定性好的特性而受到人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 通过改变有机化合物材料中的金属原子配体以及结构体系, 材料的光学特性可以被适当改变.

在卟啉化合物中, 由于线性吸收甚至非线性吸收的存在, 瞬态热效应通常是不可避免的<sup>[4-7]</sup>. Brochard 等<sup>[4]</sup>利用纳秒时域 Z 扫描技术研究了强光入射下的有机染料溶液中线性吸收导致的瞬态热光非线性, 并研究了不同束腰半径对瞬态热折射的影响. 刘智波等<sup>[5]</sup>研究了纳秒时域 Z 扫描实验中苯胺黑的 CS<sub>2</sub> 溶液中线性吸收导致的瞬态热折射, 并研究了线性吸收、束腰半径和脉宽对热致光学非线性的影响, 通过对瞬态热光非线性效应和光克尔效应

的共存过程进行分析, 表明热致非线性折射能够改变整个介质非线性折射的正负. 本文中, 我们对非线性吸收引起的瞬态热折射进行了实验和理论上的研究, 研究了入射能量、束腰半径和脉宽对瞬态热折射的影响, 并进一步研究了瞬态热折射与激发态折射之间的相互竞争. 最近, 蒋礼等<sup>[8]</sup>报道了两种新型卟啉化合物的合成以及在不同脉宽的纳秒脉冲激发下非线性折射的测量. 本文应用激发态吸收增强瞬态热折射理论结合激发态折射理论研究了激发态折射与激发态吸收增强瞬态热折射间的相互竞争.

## 2. 实验测量

### 2.1. 实验样品

实验中样品为 Zn-porphyrin (ZnP2), 分子结构如图 1 所示. 样品溶解于二氯甲烷中, 浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L, 可见紫外吸收光谱如图 2 所示, 样品在 532 nm 处线性吸收很小, 所以样品可能有较强的激发态吸收.

\* 国家自然科学基金(批准号:10774109) 国家教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-04-0333) 和黑龙江省杰出青年科学基金(批准号:JC-04-04)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: ylsong@hit.edu.cn

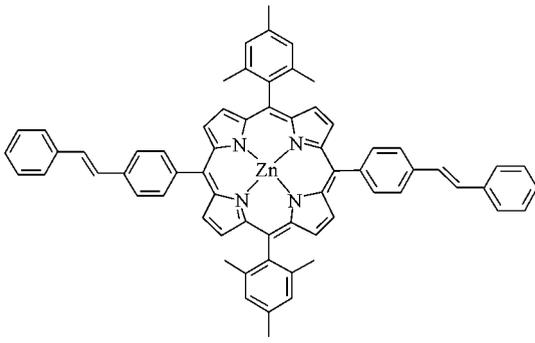


图 1 ZnP2 的分子结构图

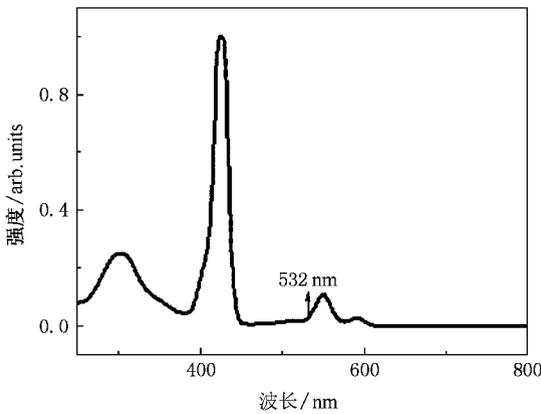


图 2 ZnP2 的可见-紫外吸收光谱

2.2. 实验条件和结果

样品采用 Z 扫描技术测量,光源采用 Continuum 公司的调频 Nd:YAG 激光系统,重复频率为 1 Hz,波长为 532 nm. 我们利用两套激光系统来测量样品,当激光脉宽为 4 ns 时,束腰半径约为 23.0 μm;当激光脉宽为 8 ns 时,束腰半径约为 20.5

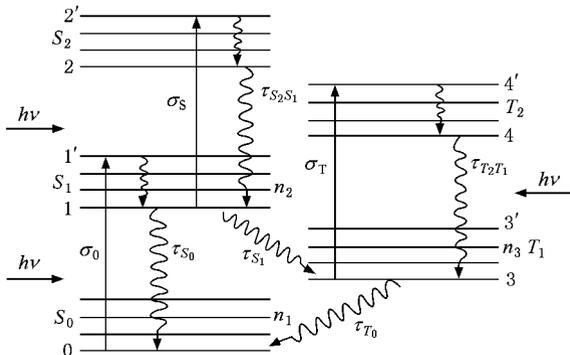


图 3 五能级模型

μm. 样品溶于二氯甲烷中,浓度为  $1.3 \times 10^{-4}$  mol/L,样品溶液被置于 2 mm 厚的石英样品池中,激光束通过焦距为 308 mm 的透镜照射于样品上. 首先,我们利用 8 ns 的激光脉冲在不同的入射能量下(5.16 和 10.48 μJ)测量了样品,相应的归一化开孔 Z 扫描透过率曲线如图 4 所示,归一化闭孔 Z 扫描透过率曲线如图 5 所示. 而后,我们利用入射能量为 10.48 μJ 的激光脉冲在不同脉宽下(4 和 8 ns)测量了样品,相应的归一化开孔 Z 扫描透过率曲线如图 6 所示. 归一化闭孔 Z 扫描透过率曲线如图 7 所示.

3. 理论分析

在溶液中,入射激光能量被处于基态与激发态的电子吸收,吸收的能量使位于基态或低阶激发态的电子跃迁到高阶激发态,可以利用五能级系统研究电子的跃迁与弛豫过程,五能级系统如图 3 所示. 在纳秒时域内,单重态和三重态的高阶激发态寿命很短,因此对电子的跃迁与弛豫过程的影响可以忽略,不考虑受激辐射过程,描述基态与激发态间电子跃迁与弛豫过程的速率方程为

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 + \frac{n_2}{\tau_{S_0}} + \frac{n_3}{\tau_{T_0}}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 - \left(\frac{1}{\tau_{S_0}} + \frac{1}{\tau_{S_1}}\right) n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{n_2}{\tau_{S_1}} - \frac{n_3}{\tau_{T_0}}, \\ N &= n_1 + n_2 + n_3. \end{aligned} \tag{1}$$

总吸收系数

$$\alpha = n_1 \sigma_0 + n_2 \sigma_S + n_3 \sigma_T,$$

这里  $\sigma_0$ ,  $\sigma_S$  和  $\sigma_T$  分别为基态、单重态激发态和三重态激发态的吸收截面,  $n_1$ ,  $n_2$  和  $n_3$  分别为其粒子数密度.  $n_1 \sigma_0$  代表线性吸收,  $n_2 \sigma_S + n_3 \sigma_T$  代表非线性吸收. 当激发态的吸收截面大于基态的吸收截面时,吸收随入射能量的增大而增大,这种情况称之为反饱和和吸收,相反则称之为饱和吸收. 在强激光脉冲照射下,吸收系数随入射能量的改变而改变,甚至可以在反饱和吸收与饱和吸收之间相互转化<sup>[9-11]</sup>.

折射率和吸收系数满足 Kramers-Kronig 关系

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Delta \alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \tag{2}$$

其中 P 表示后面的积分为柯西主值积分,  $\omega$  与  $\omega'$  为角频率. 根据上式可以知道,当存在非线性吸收的时候,同样会引起折射率的非线性变化. 激发态吸

造成各个能级布居粒子数密度发生变化,由于各个能级的折射体积不同,导致非线性折射率也随着光强发生变化,这称为激发态折射<sup>[12]</sup>

$$\Delta n = n_1 \eta_0 + n_2 \eta_s + n_3 \eta_T, \quad (3)$$

其中  $\eta_0$ ,  $\eta_s$  和  $\eta_T$  分别为基态、单重态激发态和三重态激发态的折射体积。如果激发态折射体积大于基态折射体积,介质的折射系数随入射能量的增大而增大,样品呈现自聚焦效应。

在跃迁和弛豫过程中,电子将通过非辐射过程释放吸收的能量,被释放的能量将转化成热并转移到与样品相临的溶剂分子上。而且,由于高斯激光脉冲在横截面上的不均匀分布,在不同时刻横截面上不同的位置有不同的温度分布,温度梯度将使分子从热区域转移到冷区域。样品中分子运动将以声波和密度分布改变的方式向外扩散,这就是众所周知的光声效应。考虑到密度与折射之间的关系,密度的改变将导致折射率的改变,这就是激发态吸收增强瞬态热折射。另外,吸收能量也以热传导扩散方式影响激光脉冲在介质中的传播。一般以两个特征时间参数来定义热致声波和热传导的影响<sup>[13,14]</sup>。

一个参数定义为  $\tau_{ac} = \omega/C_s$ ,是热致声波在激光光斑范围内传播的特征时间,其中  $C_s$  是介质中的声速。当时间大于  $\tau_{ac}$  时,声波传播到了光斑范围以外,对密度和折射率的影响已经消散。另一个参数定义为  $\tau_D = \omega^2/4D$ ,是热传导的特征时间,这里  $D$  是热扩散系数。在大于热传导特征时间的范围内,热量开始以传导的形式扩散。如果相邻激光脉冲的时间间隔接近或小于  $\tau_D$ ,上一个脉冲产生的热量没有完全耗散,多个脉冲产生的热量叠加在一起会导致脉冲间的热积累。反之,如果相邻激光脉冲的时间间隔大于  $\tau_D$ ,激光脉冲间的热积累可以忽略。在我们的实验条件下, $\tau_{ac}$ 是在纳秒量级, $\tau_D$ 是在微秒量级,因为脉宽  $\tau_p$  与  $\tau_{ac}$ 是在同一量级下,所以热致声波必须要考虑,但是热积累效应可以被忽略,因为脉冲的间隔时间(1 s)比  $\tau_D$  要大得多。

在溶液中,因为温度改变所导致的折射率改变为

$$\frac{\partial^2(\Delta n_T)}{\partial t^2} - \frac{C_s^2}{\gamma} \nabla^2(\Delta n_T) = \frac{C_s^2}{\gamma} \left( \frac{dn}{dT} \right)_0 \nabla^2(\Delta T) \quad (4)$$

式中  $\Delta T$  是温度变化, $\Delta n_T$  是由光声效应所引起的折射率变化, $\gamma = C_p/C_V$  是定压比热与定容比热的比值, $C_s$  是介质中的声速, $(dn/dT)_0$  是热光系数。

考虑到束腰半径  $\omega_0$  大于激光波长  $\lambda$ ,在横截面

上的温度变化远远大于传播方向上的温度变化,所以我们主要考虑横截面上的温度变化。而且,在大多数溶剂中  $\gamma$  非常接近 1,所以我们可以将方程(4)简化为

$$\frac{\partial^2(\Delta n_T)}{\partial t^2} - C_s^2 \nabla^2(\Delta n_T) = C_s^2 \left( \frac{dn}{dT} \right)_0 \nabla^2(\Delta T) \quad (5)$$

其中

$$\nabla_{\perp}^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r}.$$

温度变化可以由热传导方程推导出

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - D \nabla_{\perp}^2 \right) (\Delta T) = \frac{\alpha I}{\rho_0 C_p}, \quad (6)$$

式中  $\rho_0$  是密度。 $D \nabla_{\perp}^2 \Delta T$  代表在微秒量级的特征时间参数  $\tau_D$  内,热在空间方向上的扩散。对于脉宽为  $n_s$  的激光脉冲,热传导方程(6)中的扩散项可以忽略,所以温度变化可以由以下方程给出:

$$\Delta T(t) = \frac{1}{\rho_0 C_p} \int_{-\infty}^t \frac{\partial Q}{\partial t'} dt' = \frac{1}{\rho_0 C_p} \int_{-\infty}^t \alpha K(t') dt', \quad (7)$$

其中  $Q$  是吸收的热量。二氯甲烷的热力学参数如表 1 所示。

表 1 二氯甲烷的热力学参数

溶剂	$C_p$ J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\rho_0$ g·cm <sup>-3</sup>	$C_s$ km·s <sup>-1</sup>	$n_0$	$(dn/dT)_0$ 10 <sup>-4</sup> K
二氯甲烷	1.19	1.327	1.09	1.424	5.50

在 Z 扫描实验中,激光脉冲是 TEM<sub>00</sub> 模式并且沿 z 方向传播,具有相位  $\phi$  的电场在位置 z 处可以写为

$$E(z, r, t) = E_{00} \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left[-\frac{t^2}{2\tau_p^2}\right] \times \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\left(1 + j\frac{z}{z_0}\right)\right] \times \exp(-j\phi), \quad (8)$$

$$\phi(z, r, t) = \tan^{-1}(z/z_0), \quad (9)$$

其中

$$\omega(z) = \omega_0 [1 + (z/z_0)^2]^{1/2}$$

是在位置 z 处的光斑半径,

$$z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$$

是光束的衍射长度, $E_{00}$ 是在焦点处轴线上的电场强度, $r$ 是半径。

在非线性介质中光波的传播方程为

$$2jk_0 n_0 \frac{\partial E}{\partial z} = \nabla_{\perp}^2 E + k_0^2 (n^2 - n_0^2) E$$

$$-jk_0 n_0 \alpha E, \tag{10}$$

$$n = n_0 + \Delta n, \tag{11}$$

$$\Delta n = \Delta n_e + \Delta n_T.$$

介质产生的非线性相位畸变  $\Delta\phi$  为

$$\frac{d\Delta\phi}{dz} = k\Delta n, \tag{12}$$

其中  $k$  是波矢.

在探测器前小孔处的光场分布  $E_a$  可以利用 Huygens-Fresnel<sup>[15]</sup>积分来得到

$$E_a = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} \exp\left[\frac{j\pi r^2}{\lambda(d-z)}\right] \int_0^\infty r' dr' E_e \times \exp\left[\frac{-j\pi r'^2}{\lambda(d-z)}\right] J_0\left[\frac{2\pi r r'}{\lambda(d-z)}\right], \tag{13}$$

这里  $z$  是位置参数,  $r'$  是在样品出射平面处的半径参数,  $d$  是样品与小孔之间的距离,  $J_0$  是零阶 Bessel 函数,  $E_e$  是样品的出射面处的电场强度, 可以用方程 (10) 来描述,  $E_e$  包含了吸收 ( $\alpha$ ) 和非线性相位畸变 ( $\Delta\phi$ ).

光束的归一化透过率可以定义为

$$\mathcal{T}(z) = \frac{c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a|^2 r dr}{S \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\pi\omega_0^2}{2} I_{00} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2\right] dt} \tag{14}$$

在同时考虑声波传播和光波的非线性传播的情况下, 通过解联立方程(1)–(14)可以得到透过率  $\mathcal{T}(z)$  随位置  $z$  的变化, 但是大多数情况下要得到  $\mathcal{T}(z)$  的解析解是非常困难的, 但可以利用数值方法模拟  $\mathcal{T}(z)$  的曲线<sup>[16]</sup>. 在数值模拟中我们采用光束传播法和惠更斯-菲涅尔衍射积分法来分析  $Z$  扫描实验中光束从介质到小孔的整个传播过程, 对于光声方程和光束传播方程采用有限差分 and 矩阵变换的方法求解, 对于速率方程, 利用四阶龙格-库塔法求解速率方程得到粒子在各个能级的动态分布. 在数值模拟过程中, 综合考虑单重态和三重态的激发态折射的贡献, 引入有效激发态折射体积的概念, 用有效激发态折射体积来进行数值计算. 在脉宽不同的情况下, 某些能级的寿命是不同的, 所以有效激发态折射体积也可能是不同的. 通过以上介绍的方法及方程, 我们利用 Matlab 进行了编程, 然后分别在 4 和 8 ns 的情况下, 将实验中的参数代入程序进行计算,  $\mathcal{T}(z)$  的理论曲线如图 4—7 所示, 拟合曲线中的激发态光物理参数如表 2 所示. 表 2 中  $\tau_{s0}$  代表单重态激发态寿命,  $\eta_1$  代表 8 ns 时的有效激发态折射体积,  $\eta_2$  代表 4 ns 时的有效激发态折射体积.

表 2 ZnP2 的激发态光物理参数

样品	$\sigma_0$ $10^{-21} \text{m}^2$	$\sigma_s$ $10^{-21} \text{m}^2$	$\tau_{s0}$ $10^{-9} \text{s}$	$\eta_1$ $10^{-28} \text{m}^3$	$\eta_2$ $10^{-28} \text{m}^3$
ZnP2	2.8	7.05	15.1	3.1	6.5

### 4. 结果与讨论

图 4 和图 6 给出了样品 ZnP2 在开孔情况下脉宽分别为 4 和 8 ns 时的非线性吸收特性. 样品在不同实验条件下均呈现反饱和吸收特性. 在图 5 中, 我们可以看到入射能量对样品非线性折射的影响. 当入射激光脉宽为 8 ns, 能量为 5.16  $\mu\text{J}$  时, 激发态吸收增强瞬态热折射与激发态折射对非线性折射均有较大的影响, 通过二者之间的相互竞争, 非线性折射曲线出现了双峰双谷的结构. 当入射能量为 10.48  $\mu\text{J}$  时, 随着入射能量的增大, 由于非线性吸收的存在, 更多的能量被吸收并转化成热, 根据方程 (7) 可知温度的变化增大, 激发态吸收增强瞬态热折射也增强了. 这时, 与激发态折射相比, 激发态吸收增强瞬态热折射占主要地位, 所以样品呈现自散焦性质. 在非线性吸收存在的情况下, 随着入射能量的增大, 更多的能量被吸收并转化成热, 并最终增强了激发态吸收增强瞬态热折射, 使样品呈现出自散焦的特性. 因为物理机理的不同, 激发态吸收增强瞬态热折射与激发态折射不能相互抵消<sup>[17]</sup>.

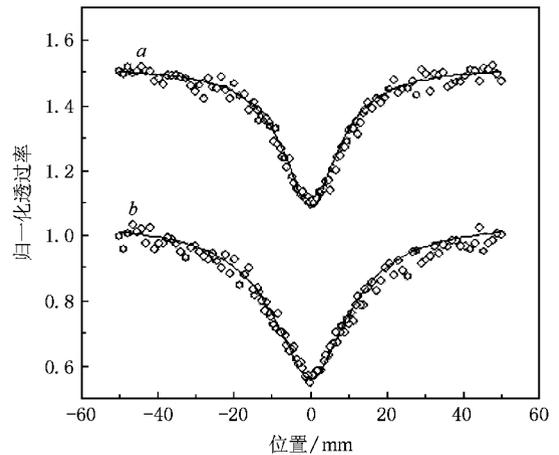


图 4 8 ns 时 ZnP2 的归一化开孔  $Z$  扫描曲线. 曲线  $a$  表示入射能量为 5.16  $\mu\text{J}$  时, 曲线  $b$  表示入射能量为 10.48  $\mu\text{J}$  时, 实线为理论拟合曲线.

图 7 给出了样品 ZnP2 在脉宽分别为 4 和 8 ns 时的非线性折射  $Z$  扫描曲线. 对于标准的闭孔  $Z$

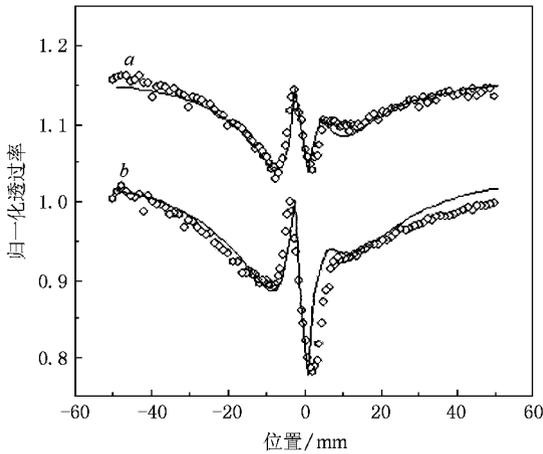


图5 8 ns 时 ZnP2 的归一化闭孔 Z 扫描曲线 曲线 a 表示入射能量为 5.16  $\mu\text{J}$  时,曲线 b 表示入射能量为 10.48  $\mu\text{J}$  时,实线为理论拟合曲线

扫描曲线,样品的闭孔 Z 扫描曲线发生了变化,其中包含了基线的移动以及曲线的峰谷宽度变化使曲线不对称,这是激发态吸收增强瞬态热折射与激发态折射相互竞争的结果。在图 7 中,我们可以看到激光脉宽对样品非线性折射的影响。当不同脉宽的激光脉冲照射到样品上时,样品的非线性折射符号改变了。当脉宽为 4 ns 时,样品的激发态折射大于激发态吸收增强瞬态热折射,激发态折射占主要地位,所以样品呈现自聚焦性质。但因为激发态吸收增强瞬态热折射的影响,折射曲线呈现谷峰不规则的形状。当脉宽为 8 ns 时,非线性折射呈现自散焦性质,样品的激发态吸收增强瞬态热折射增大,最终大于激发态折射,这时激发态吸收增强瞬态热折射占主要地位,激发态折射占次要地位。当脉宽变化时,在脉宽时间范围内声波传播的距离发生了变化,引起了激发态吸收增强瞬态热折射不同,即随着脉宽的增加,在脉宽时间内样品中声波传播的距离增加,这带来更大的热致非线性折射并增强了激发态吸收导致的热折射。因此激光脉宽的变化对激发态吸收增强瞬态热折射的影响的特别之处在于它只影响了热致非线性效应的中间环节,即声波在非线性介质中的传播。

当入射激光脉冲的脉宽由 4 ns 变为 8 ns 时,激光脉宽的束腰半径由 23.0  $\mu\text{m}$  减小到 20.5  $\mu\text{m}$ 。当束腰半径变化时,声波在光斑范围内传播也发生了变化,束腰半径的减小使声波在光斑范围内传播需要更少的时间,造成声波对折射率的影响增强。另一方面,束腰半径的减小使光强增强,根据方程(7)

可以推导出温度变化增大,进一步增强了激发态吸收增强瞬态热折射,所以束腰半径的减小将增大激发态吸收增强瞬态热折射。脉宽的增加和束腰半径的减小都增强了激发态吸收增强瞬态热折射,所以当脉宽增加了以后样品的非线性折射发生了由自聚焦到自散焦转变。

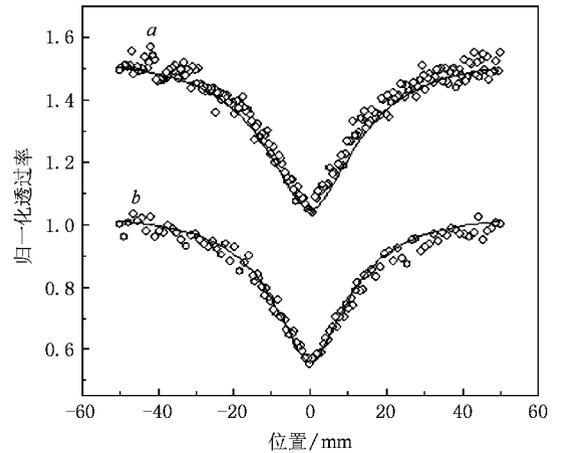


图6 入射能量为 10.48  $\mu\text{J}$  时 ZnP2 的归一化开孔 Z 扫描曲线 曲线 a 表示脉宽为 4 ns 时,曲线 b 表示脉宽为 8 ns 时,实线为理论拟合曲线

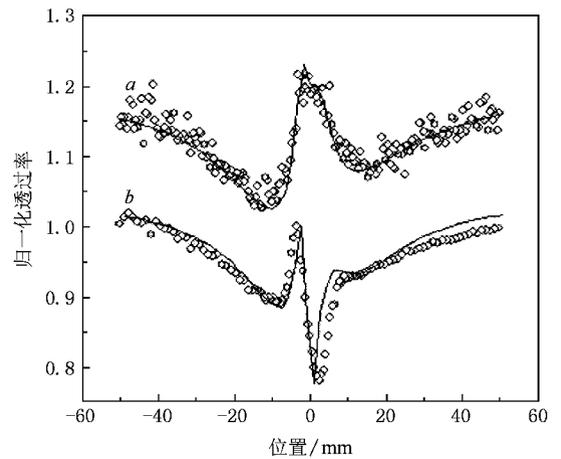


图7 入射能量为 10.48  $\mu\text{J}$  时 ZnP2 的归一化闭孔 Z 扫描曲线 曲线 a 表示脉宽为 4 ns 时,曲线 b 表示脉宽为 8 ns 时,实线为理论拟合曲线

## 5. 结 论

我们应用激发态折射理论结合激发态吸收增强瞬态热折射理论研究了不同脉宽下非线性折射符号的改变。在脉宽为 4 ns 的激光脉冲激发下,样品

ZnP2 中激发态折射占主要地位,样品呈现出自聚焦性质.随着激发脉宽的增加,在 8 ns 脉宽下,激发态吸收增强瞬态热折射增大,占主要地位,激发态折射占次要地位,所以样品由自聚焦转变为自散焦.在低能量激光脉冲激发下,激发态折射与激发态吸收增强瞬态热折射相互竞争,闭孔 Z 扫描曲线呈现了

双峰双谷的结构,这是非线性折射由自聚焦向自散焦的转化过程.随着激发能量的增大,样品的自散焦性质也增大.关于激发态折射与激发态吸收增强热折射之间相互竞争的研究,对于寻找优秀的光限幅材料重大意义.

- [ 1 ] Bredas J L , Adant C , Tackx P , Petersoons A , Pierce B M 1994 *Chem. Rev.* **94** 243
- [ 2 ] Nalwa H S 1993 *Adv. Mater.* **5** 341
- [ 3 ] Salaneck W R , Landstrom S , Bredas J L 1996 *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces , Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Light Emitting Devices* ( Cambridge : Cambridge University Press )
- [ 4 ] Brochard P , Grolier M V , Cabanel R 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 405
- [ 5 ] Liu Z B , Zhou W Y , Tian J G , Xhen S Q , Zang W P , Song F , Zhang C P 2005 *Opt. Commun.* **245** 377
- [ 6 ] Zhou W Y , Tian J G , Zang W P , Liu Z B , Zhang C P , Zhang G Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 620 ( in Chinese ) [ 周文远、田建国、臧维平、刘智波、张春平、张光寅 2004 物理学报 **53** 620 ]
- [ 7 ] Chen S Q , Liu Z B , Zhou W Y , Tian J G , Zang W P , Song F , Zhang C P 2004 *Acta Pyhs. Sin.* **53** 3577 ( in Chinese ) [ 陈树琪、刘智波、周文远、田建国、臧维平、宋 峰、张春平 2004 物理学报 **53** 3577 ]
- [ 8 ] Jiang L , Jiu T , Li Y L , Li Y B , Yang J Y , Li J B , Li C H , Liu H B , Song Y L 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 756
- [ 9 ] Wei T H , Huang T H , Lin H D , Lin S H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2266
- [ 10 ] Gao Y C , Zhang X R , Li Y L , Liu H F , Wang Y X , Chang Q , Jiao W Y , Song Y L 2005 *Opt. Comm.* **251** 429
- [ 11 ] Rangle-Rojo R , Stranges L , Kar A K , Mendez-Rojas M A , Watson W H 2002 *Opt. Comm.* **203** 385
- [ 12 ] Fan Z Y 1981 *Acta Opt. Sin.* **1** 379 ( in Chinese ) [ 范滇元 1981 光学学报 **1** 379 ]
- [ 13 ] Kovsh D I , Yang S , Hagan G J , van Stryland E W 1999 *Appl. Opt.* **38** 5168
- [ 14 ] Kovsh D I , Hagan D J , van Stryland E W 1999 *Opt. Exp.* **4** 315
- [ 15 ] Li H P , Liu B , Kam C H , Lam Y L , Que W X , Gan L M , Chew C H , Xu G Q 2000 *Opt. Mater.* **14** 321
- [ 16 ] Jiao W Y , Zhang X R , Wang Y X , Li L J , Gao Y C , Song Y L 2007 *Opt. Comm.* **272** 484
- [ 17 ] Kovsh D I , Yang S , Hagan D J , van Stryland E W 1998 *SPIE* **3472** 163

# Competition between the excited-state refraction and excited-state absorption induced transient thermal refraction of metallic porphyrin compound \*

Chen Yu-Ming<sup>1)</sup> Wang Yu-Xiao<sup>1)</sup> Jiang Li<sup>2)</sup> Zhang Xue-Ru<sup>1)</sup> Yang Jun-Yi<sup>3)</sup>  
Li Yu-Liang<sup>2)</sup> Song Ying-Ling<sup>1)†</sup>

1) ( *Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China* )

2) ( *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China* )

3) ( *School of Physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China* )

( Received 23 April 2008 ; revised manuscript received 12 July 2008 )

## Abstract

The competition between the excited-state absorption induced transient thermal refraction and the excited-state refraction of a novel metallic porphyrin compound Zn-porphyrin was studied by the excited-state absorption induced transient thermal refraction theory combined with the excited-state refraction theory. The transformation between self-focusing and self-defocusing of the sample for different pulse widths was observed. The sample exhibited self-focusing effect attributed mainly to excited-state refraction for 4 ns laser pulse, while in the self-defocusing effect for 8 ns laser pulse the excited-state absorption induced transient thermal refraction dominates the excited-state refraction.

**Keywords** : metallic porphyrin compound, excited-state refraction, transient thermal refraction

**PACC** : 4270, 4265

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774109 ), the Program for New Century Excellent Talents in University ( Grant No. NCET-04-0333 ), and the Excellent Youth Fund of Heilongjiang Province, China ( Grant No. JC-04-04 ).

† Corresponding author. E-mail : ylsong@hit.edu.cn