

一种茆衍生物的三光子吸收光稳幅效应及 三光子吸收拟合方法研究*

刘军辉 李国凤 王渊旭†

(河南大学物理与电子学院计算材料研究所, 开封 475004)

(2012 年 7 月 10 日收到; 2012 年 8 月 9 日收到修改稿)

由于忽略激光能量分布的不均匀性, 当前常用的非线性透过率方法得到的三光子吸收系数的拟合误差比较大. 现有材料的三光子吸收截面还比较小, 阻碍了人们对三光子吸收特性的应用. 本文提出了一种精确的三光子吸收拟合方法, 适合于各种能量分布不均匀的激光脉冲. 合成了一种具有三光子吸收特性的对称型茆类衍生物 2, 7-二(4-甲氧基苯乙炔)-9-硫酮茆, 三光子吸收截面较大, 具有很好的激光脉冲光稳幅特性.

关键词: 三光子吸收, 光稳幅, 吸收截面, 上转换发光

PACS: 78.20.Bh, 78.20.Ci, 79.20.Ws, 82.50.Pt

DOI: 10.7498/aps.62.017801

1 引言

Göppert-Mayer^[1] 早在 1931 年就从理论上预测了多光子吸收的存在, 但是, 直到 20 世纪 60 年代激光器出现后, 人们才从实验上观测到多光子吸收现象. 经过许多科研工作者的努力, 双光子吸收材料的研究取得了重要进展, 可以在许多领域得到应用, 从而激起了人们对三光子吸收研究的兴趣. 三光子吸收是指分子或原子同时吸收三个光子从基态经过中间虚能级跃迁到一个高的本征实能级, 这个过程属于五阶非线性效应. 三光子吸收效应有几个重要特性: 1) 由于工作在红外区, 在生物体内的吸收少, 因而穿透深度高; 2) 散射损失少; 3) 空间分辨率高^[2]; 4) 响应速度快, 一般在 10^{-15} s; 5) 长波长激发, 短波长发射. 因此, 具有大三光子吸收截面的材料, 可以应用在超高分辨率生物成像 (三光吸收共焦显微)^[3-5]、生物医学^[6]、光限幅^[7,8]、光稳幅、光动力光疗^[9]、上转换激光^[10-12]、三维高分辨数据存储^[14-16]、微加工^[17,18] 等方面.

在许多的基于激光的应用中, 希望激光的输出是稳定的, 激光的随机波动是有害的. 在入射光为激光脉冲序列的情况下, 总存在着不同程度的脉冲光强或峰值功率的起伏波动. 假令这样一种光脉冲序列通过一适当的多光子吸收介质, 当某一脉冲功率向上起伏时, 介质的非线性透过率瞬时变小; 反之, 当脉冲功率向下起伏时, 系统的透过率变高. 在多光子吸收诱导光稳幅中, 具有大三光子吸收截面的材料会有很理想的光稳幅效果: 1) 响应速度快, 适合于超快激光的稳幅; 2) 低光强下, 有高的线性透过率, 而随着光强的升高, 由于光与物质作用的三次方关系, 透过率急剧下降; 3) 稳幅阈值可以调节. 然而, 目前材料小的三光子吸收截面阻碍了它的现实应用.

为了深入研究三光子吸收材料, 精确测量并准确拟合材料的三光吸收截面对于研究三光子吸收过程的理论和材料都具有非常重要的意义. 目前, 三光子吸收测量方法有荧光法^[18]、Z-扫描法^[19] 和非线性透过率法^[7]. 荧光法的使用前提是知道被测样品的多光子吸收诱导荧光量子产率, 然而这一量的测量非常困难, 通常情况下以单光子吸收荧光

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004048)、河南省科技厅基础与前沿技术 (批准号: 122300410105) 和河南省教育厅计划指导项目 (批准号: 2009B140002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangyx@henu.edu.cn

量子产率代替,这就造成了很大的误差. Z-扫描法对测量用设备精度要求高,同时要求样品的长度足够小,这就使得样品在浓度较大情况下,才能产生明显的吸收,这对此方法的应用范围造成了一定的限制. 赫光生等首先使用非线性透过率法测量材料的三光子吸收截面^[7],非线性透过率方法是测量三光子吸收系数的最简单的方法,也是广大科研工作者最广泛采用的方法,直接的测量结果是一系列激光脉冲能量的输入与输出的关系,通过已知的脉冲宽度、光腰半径、样品位置等计算出激光光强值,然后拟合得出样品的三光子吸收系数. 目前人们所使用的拟合方法有两个假定: 1) 入射光有均匀的横向分布; 2) 光束的横截面积在样品内传播时不会变化. 但是,大部分的实验条件都不能精确地满足这两个假定,更多的是入射激光束需被聚焦到样品的中心,且激光束具有高斯横向分布,这就不免带来较大的拟合误差. 为了能够更准确地得到三光子吸收截面,本文对这种拟合方法进行了深入的研究.

2 三光子吸收拟合模型

通常情况下,多光吸收测量需要聚焦入射光以增大激发光强,这就造成了激光在样品内纵向传播的不均匀性,即在样品内激光束的横截面是变化的,为了减少这种不均匀造成的误差,使样品在瑞利范围内,假设光是平行的. 另一方面,大部分的激光器输出的是高斯光束,激光束横截面的光强呈高斯分布,即中间光强很大,往四周呈指数衰减,为了方便拟合,假设横向分布是均匀的. 这两种假设都造成

了很大的误差,例如激光束聚焦到一个光程为 1 cm 的比色皿中心,光腰半径为 26 μm 时,而入射面的半径为 71 μm ,显然这种假设有较大的偏差. 这些操作会造成很大的拟合误差. 为了精确地拟合测量数据,亟待建立一新的拟合模型来处理非线性透过率方法测量所得的数据.

聚焦激光束的传播满足:

$$I(z, r) = \frac{A_0^2}{\omega^2(z)} \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right], \quad (1)$$

其中 z 为轴向坐标, r 为距离光轴的距离, $\frac{A_0^2}{\omega^2(z)}$ 为 $r=0$ 时纵向坐标为 z 的轴上光强. 当光路上放入样品时,光束所经过的区域也是满足方程 (1). 光束所经过区域与经过 z 轴的平面的交线是双曲线,与垂直于 z 轴面的平面的交线是一个圆,其光强为高斯分布.

把光束所经过的样品区域沿着 z 轴平均分成 m 份,如图 1(a),如果 m 充分大,则每份近似于一个圆柱. 再把每个圆柱平均分为 n 个同心圆筒,如图 1(b),如果 n 充分大,则每个圆筒内的光可以看作强度均匀的平行光.

忽略泵浦光的线性吸收和双光子吸收,只考虑三光子吸收,则光在一个样品内传播符合:

$$dI(z)/dz = -\gamma I(z)^3, \quad (2)$$

这里, γ 为样品对于泵浦波长的三光吸收系数. 方程 (2) 的解为

$$I(L) = \frac{I(0)}{\sqrt{1+2\gamma LI^2(0)}}, \quad (3)$$

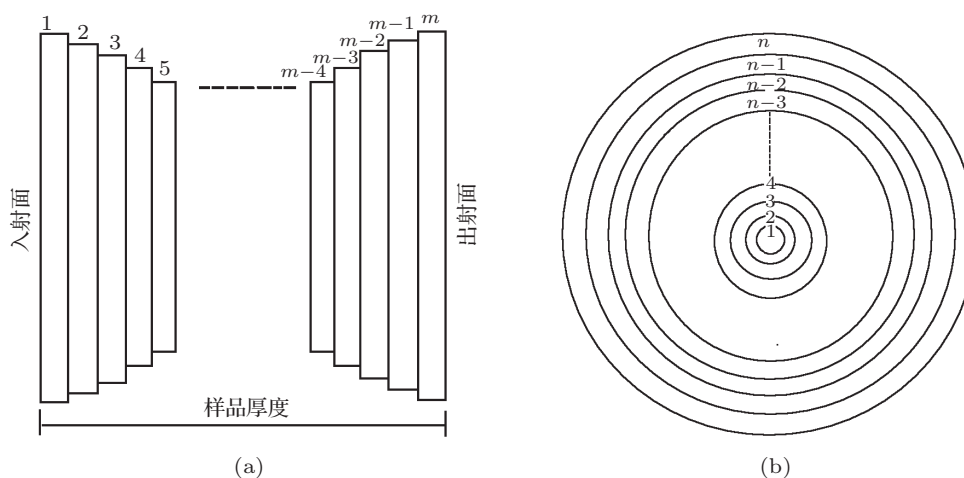


图 1 (a) 沿纵向切分; (b) 沿横向切分

其中 $I(0)$ 为入射光强, $I(L)$ 为出射光强, L 为样品的厚度.

将方程 3 应用到第 (i, j) 个圆筒则为

$$I''(i, j) = \frac{I'(i, j)}{\sqrt{1 + 2\gamma L I'^2(i, j)}}, \quad (4)$$

第 $(i, j+1)$ 个圆筒的入射光强可以近似为

$$I'(i, j+1) = \frac{S''(i, j)}{S'(i, j+1)} I''(i, j) \quad (5)$$

总的脉冲能量透过率可表示为

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} I''(i, m, t) S''(i, m)}{\sum_{i=1}^{i=n} I'(i, 1, t) S'(i, 1)}, \quad (6)$$

其中, S' 和 S'' 分别表示入射面和出射面. 给定一组 m 和 n , 就可以拟合实验曲线, 得到相应的三光子吸收系数. m 和 n 取值越大, γ 值越接近于真实值, 相应的计算量也增加. 值得一提的是, 通过这种方法, 我们可以得到样品中任一点的光强.

3 实验结果与讨论

3.1 材料的合成和线性吸收谱

利用 Heck 反应将 4-甲氧基苯乙炔与 2, 7-二溴茚酮发生偶联后, 萃取、水洗、干燥、减压蒸馏、柱层析得橘红色针状晶体 2, 7-二(甲氧基苯乙炔)-9-茚酮; 在惰性气体保护下, 将 5 mmol 2, 7-二(甲氧基苯乙炔)-9-茚酮与 3 mmol 劳森试剂加入 50 mL 甲苯中, 搅拌回流 18 h 反应完成, 减压蒸馏、柱层析即得深蓝色目标产物 2, 7-二(4-甲氧基苯乙炔)-9-硫茚, 结构如图 2.

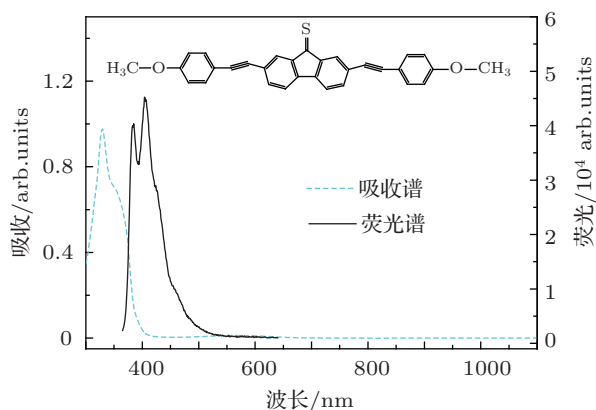


图 2 化合物的结构、紫外-可见-近红外吸收光谱和相对荧光发射光谱

配制浓度为 7.9×10^{-6} mol/L 的氯仿溶液置于 10 mm 的石英比色皿中, 在美国 Varian 公司的 Cary

5000 型紫外-可见-近红外分光光度计上测量吸收光谱, 在英国 Gilden 公司的 FluoroSENS 型稳态荧光光谱仪上测量荧光发射谱^[20]. 结果如图 2. 选择三倍于 1064 nm 激光光子能量的 355 nm 紫外光作为荧光发射谱的激发波长, 出现了两个荧光发射峰分别在 384 和 405 nm, 分别有 29 和 50 nm 的斯托克斯位移, 其中 405 nm 的荧光发射峰较强, 因此, 在测上转换发光时, 我们选择 405 nm 作为探测波长. 从吸收谱上可以看出, 化合物在 280—405 nm 的紫外区有强烈的吸收, 但是从 500—1100 nm 光谱区没有任何线性吸收, 因此化合物在这段长波长范围内激发只有通过多个光子同时作用^[21].

三光子吸收诱导非线性透过率实验装置如图 3. 其中激光器是 Continuum 公司生产的 PY61-10 锁模 Nd:YAG 皮秒激光器, 输出激光波长为 1064 nm, 脉宽为 38 ps, 重复频率为 10 Hz. 激光经过空间滤波 (棱镜 L1, L2 和小孔 PH), 激光束直接聚焦入 10 mm 的盛有样品的比色皿中, 棱镜 L3 焦距为 25.6 cm, 光腰半径为 26 μ m. D1 和 D2 两个探头用来同时探测入射光强和出射光强.

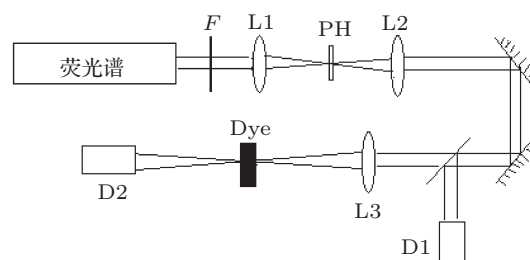


图 3 非线性透过率的测试装置

3.2 三光子吸收诱导上转换荧光

当入射红外激光强度达到几百兆瓦的时候, 肉眼就可以观察到蓝绿荧光发射. 三光吸收诱导荧光发射的一个特性就是荧光发射强度与激发光强成三次方的关系. 为了获得激发过程的阶数, 我们测试了 405 nm 的荧光发射与入射光强的关系^[20], 如图 4. 图中实线为拟合函数 $y = ax^n$, 其中 $n = 3.05$. 拟合结果显示了很好的三次方关系. 因为以下三个原因, 材料的激发态吸收可以被排除: 1) 化合物在激发光的单光子 (1064 nm) 和双光子能量 (532 nm) 处没有吸收; 2) 上转换荧光强度与入射光强的三次方关系; 3) 量子化学计算 (CIS/6-311+G 方法结合 CPCM 模型) 显示没有激发态吸收通道 (像 1+1+1, 2+1, 1+2 光子吸收过程), 只有一个单步跃迁满足

1064 nm 激发光的三光子吸收条件. 因此, 可以确定激发过程为三个光子的同时吸收.

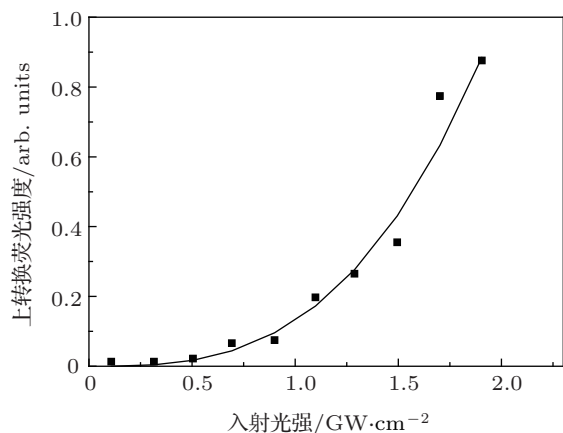


图4 上转换荧光强度与入射光强的关系

3.3 三光子吸收截面

图5显示了浓度为 7.9×10^{-3} mol/L 的氯仿溶液的透过轴上光强与入射轴上光强的关系^[20]. 纯溶剂的入射与出射关系为一条直线, 表明非线性相应来自于溶质. 实线为用方程(4), (5)和(6)拟合的理论曲线, 其最优拟合参数为 $\gamma = 3.4 \times 10^{-20}$ cm³/W². 三光子吸收系数与浓度有关, 而三光子吸收截面 σ'_3 是材料的固有特性, 它们之间的关系为

$$\sigma'_3 = \frac{\gamma}{N_A \cdot d_0 \times 10^{-3}} \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right)^2, \quad (7)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, d_0 为浓度, hc/λ 光子的能量. 通过方程(7), 可得化合物的三光子吸收截面为 $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-76}$ cm⁶·s⁻²/photon².

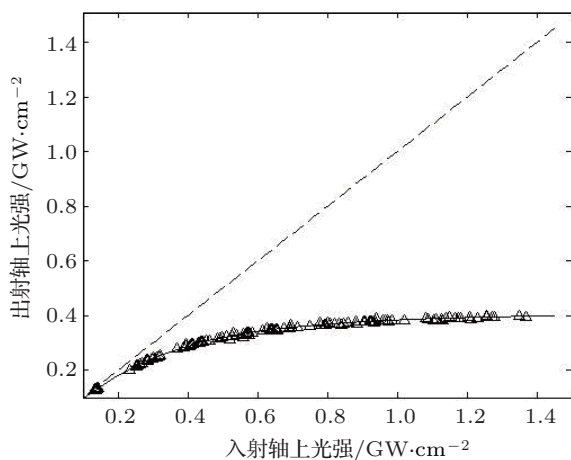


图5 出射轴上光强与入射轴上光强的关系

图6为文献常用以方程(3)直接拟合实验

数据的结果, 拟合得到的三光子吸收系数为 $\gamma = 1.8 \times 10^{-20}$ cm³/W². 再以方程(7)得出三光子吸收截面为 $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-76}$ cm⁶·s⁻²/photon². 这一拟合结果与上述分割拟合结果有较大的差别, 这种差别归于直接拟合方法是两个简单的假设: 1) 横向均匀分布; 2) 瑞利范围内为平行光. 由此可见这两个假设造成了较大的拟合误差. 这一实验数据验证了我们的推测.

为了检验直接拟合方法的合理性, 在相同的溶剂条件下, 又以 Z-扫描的方法测试拟合了三光吸收系数和吸收截面. 图7为实验数据和拟合结果. 可以看出, Z-扫描的方法得到的结果与非线性透过率测量的分割拟合法基本符合.

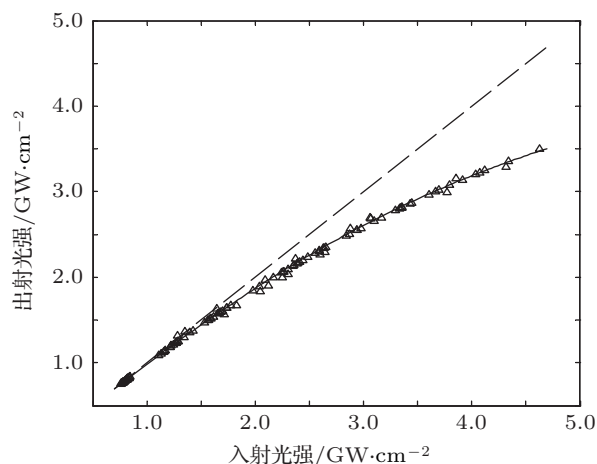


图6 直接拟合法得到的入射光强与出射光强之间的关系

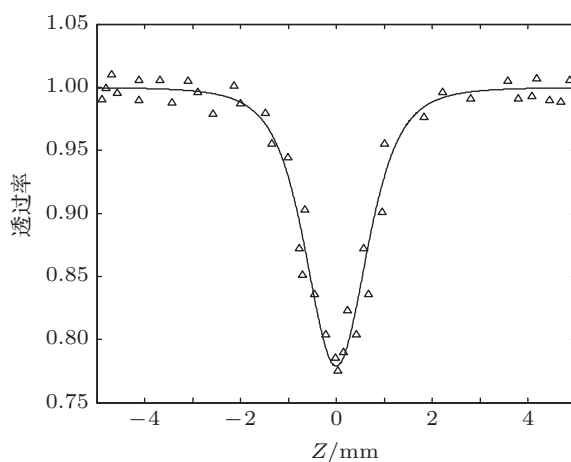


图7 开孔 Z-扫描测试, 光腰半径为 17 μm, 入射脉冲能量为 6.5 μJ, 样品厚度为 2 mm, 实线为拟合曲线, 得到的三光子吸收系数为 3.0×10^{-20} cm³·W⁻², 由方程(7)得到的三光吸收截面为 $(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-76}$ cm⁶·s⁻²/photon²

3.4 光稳幅性能

从图 5 我们可以看出, 当入射光强从 $\sim 0.2 \text{ GW/cm}^2$ 提高到 $\sim 1.4 \text{ GW/cm}^2$, 提高 7 倍时, 出射光强从 $\sim 0.2 \text{ GW/cm}^2$ 提高到 $\sim 0.4 \text{ GW/cm}^2$, 提高 2 倍. 这种输入输出关系可以用来稳定激光脉冲. 这是一种典型的基于三光子吸收的光稳幅效应, 也即是当入射光有较大的波动时, 出射光的波动很小. 图 8 即为同时测量入射光强与出射光强的波动, 结果显示化合物具有较好光稳幅效果. 从图 8(a) 我们可以看出, 入射激光的波动很大, 其波动范围在 $\sim 22\%$, 而图 8(b) 显示了出射激光的波动却被钳制在较小的波动范围之内, 其波动范围在 $\sim 7\%$ 以内.

需要指出的是, 以三光子吸收诱导非线性吸收为基础的光稳幅器件有很多优点: 1) 响应速度快, 可以达到飞秒量级; 2) 低入射光强下, 透过率高; 3) 稳幅阈值可以通过非线性吸收介质的浓度来调节.

4 结论

激光脉冲能量分布的不均匀性, 会给三光子吸收截面的获得造成了很大的拟合误差. 为了精确获得材料的三光子吸收截面, 提出了一种分割法来拟合三光子吸收系数和吸收截面, 这种方法避免了激光的纵向和横向的不均匀带来的拟合误差, 适合各种激光脉冲能量分布, 而且在拟合的过程中, 可以得到样品内任何一点的激光脉冲强度, 为进一步研究三光子吸收材料打下了基础. 合成了一种具有强吸电子基团和供电子基团的茆的硫酮衍生物, 其上

转换发光强度与入射光强的三次方成正比, 利用本文提出的三光子吸收截面的测量和拟合方法, 得到三光子吸收截面较大, 输入输出测量证明化合物具有很好的三光子吸收诱导光稳幅特性.

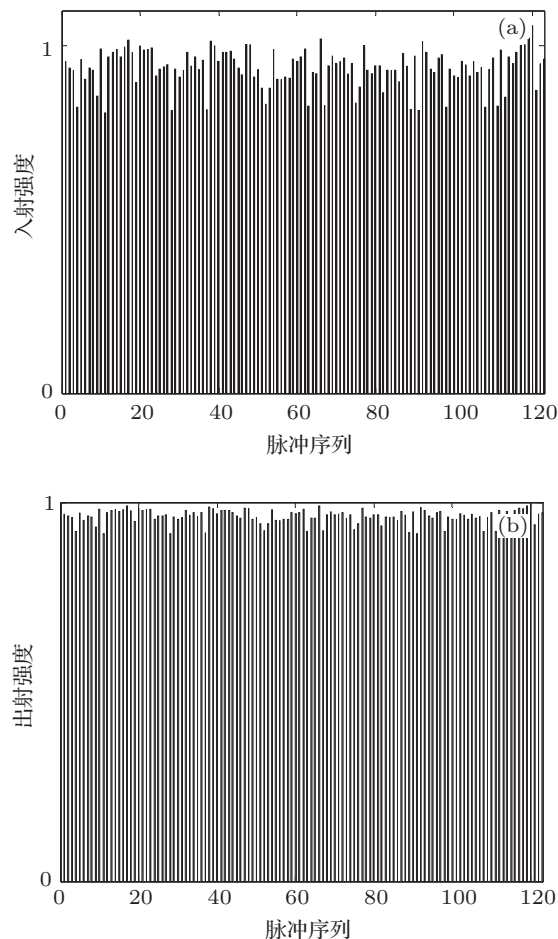


图 8 浓度为 $7.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 溶液的光稳幅效果 (a) 入射激光波动; (b) 与 (a) 对应的出射激光波动

- [1] Göppert-Mayer M 1931 *Ann. Phys.* **9** 273
- [2] Min G 1996 *Opt. Lett.* **21** 988
- [3] Maiti S, Shear J B, Williams R M, Zipfel W R, Webb W W 1997 *Science* **275** 530
- [4] Leeder J M, Andrews D L 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 094503
- [5] Belfield K D, Bondar M V, Hernández F E, Przhonska O V, Wang X, Yao S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4303
- [6] Cohanoschi I, Echeverría L, Hernández F E 2006 *Chem. Phys. Lett.* **419** 33
- [7] He G S, Bhawalkar J D, Prasad P N, Reinhardt B A 1995 *Opt. Lett.* **20** 1524
- [8] Morel Y, Irimia A, Najechalski P, Kervella Y, Stephan O, Baldeck P L, Andraud C 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 5391
- [9] Bhawalkar J D, Kumar N D, Zhao C F, Prasad P N 1997 *J. Clin. Laser Med. Surg.* **15** 201
- [10] He G S, Markowicz P P, Lin T, Prasad P N 2002 *Nature* **415** 767
- [11] Feng X J, Wu P L, Li K F, Wong M S, Cheah K W 2011 *Chem. A Eur. J.* **17** 2518
- [12] Belfield K D, Bondar M V, Yanez C O, Hernandez F E, Przhonska O V 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 7498
- [13] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 5814
- [14] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M 1989 *Science* **245** 843
- [15] Dvornikov A S, Rentzepis P M 1995 *Opt. Commun.* **119** 341
- [16] Belfield K D, Schafer K J, Liu Y, Liu J, Ren X, Vanstryland E W 2000 *J. Phys. Org. Chem.* **13** 837
- [17] Cumpston B H, Ananthavel S P, Barlow S, Dyer D L, Ehrlich J E, Erskine L L, Heikal A A, Kuebler S M, Lee Sandy I Y, McCord-Maughon D, Qin J, Rochel H, Rumi M, Wu X L, Marder S R, Perry J W 1999 *Nature* **398** 51
- [18] Albota M A, Xu C, Webb W W 1998 *Appl. Opt.* **37** 7352
- [19] Florencio E H, Kevin D B, Ion C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 22
- [20] Liu J H, Li G F, Wang Y X 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 7445
- [21] Bhawalkar J D, He G S, Prasad P N 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1041

Investigation on three-photon-absorption fitting method and three-photon-absorption-induced optical stabiliation effect of a fluorene derivative^{*}

Liu Jun-Hui Li Guo-Feng Wang Yuan-Xu[†]

(*Institute for Computational Materials Science, Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475004, China*)

(Received 10 July 2012; revised manuscript received 9 August 2012)

Abstract

Three-photon absorption coefficient obtained by current nonlinear transmittance method has large fitting error because of uneven laser radiation distribution. Relatively small three-photon absorption cross section values of present nonlinear molecules restrict their practical applications. In this paper, an accurate three-photon absorption coefficient fitting method is presented, which is applicable for a variety of laser distributions. A fluorene-based derivative, 2, 7-bis(4-methoxyphenylacetylene)-9-thoine-fluorene, is synthesized. Apparent three-photon-absorption-induced optical stabilization effect is shown.

Keywords: three-photon absorption, optical stabilization, absorption cross-section, upconversion fluorescence

PACS: 78.20.Bh, 78.20.Ci, 79.20.Ws, 82.50.Pt

DOI: 10.7498/aps.62.017801

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004048), Foundation and Frontier Technology of Henan Province, China (Grant Nos. 122300410105, 2009B140002).

[†] Corresponding author. E-mail: wangyx@henu.edu.cn