

超短脉冲激光在 DBASVP 分子中传播时的 双光子面积演化和光限幅效应^{*}

苗 泉 赵 鹏 孙玉萍 刘纪彩 王传奎[†]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2008 年 12 月 7 日收到, 2008 年 12 月 24 日收到修改稿)

以一维不对称 π 共轭分子体系(DBASVP 分子)为介质, 在双光子共振条件下, 从双光子面积定理和严格数值求解 Maxwell-Bloch 方程两方面出发, 分别研究超短脉冲激光在该有机分子介质中的传播过程, 从而探讨双光子面积的演化规律, 并分析双光子面积定理的适用性. 提出了一种数值模拟分子介质光限幅特性的理论方法. 分子的电子结构和电偶极矩是基于密度泛函理论利用从头计算方法得到的. 研究表明, 基于慢变幅和慢变相近似以及单模场条件下的双光子面积定理不能很好地描述超短脉冲的双光子面积在该分子介质中的演化规律. 基于双光子吸收的分子光限幅特性与分子介质的厚度有关.

关键词: 双光子吸收, 光限幅效应, 双光子面积定理, 超短脉冲激光

PACC: 4265G, 4225B, 3380K

1. 引 言

近年来, 随着超强超短脉冲激光技术的发展, 人们能够获得高峰值功率超短脉冲激光. 基于对光敏器件保护的需, 非线性光学材料的光限幅特性成为人们研究的热门课题. 光限幅是一种非线性光学性质, 即激光在介质中传播时, 其透射激光光强不随入射激光光强的增强而增强, 而是趋近于饱和值. 导致材料的光限幅效应的物理过程主要有反饱和吸收^[1,2]、双光子吸收^[3-5]、非线性散射^[6]和光折变等. 与其他过程相比, 基于双光子吸收过程的光限幅具有以下优点^[5]: 对弱的光信号具有很高的透射率; 对初始光信号的强度或峰值功率的变化具有很快的响应速度; 在入射光束通过非线性介质之后能很好地保持光束的质量.

有机聚合物材料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、可以进行裁剪和修饰等特点, 从而成为目前实验和理论工作者非常关注的非线性光学材料^[7]. 已有的研究工作表明^[8-11], 有机聚合物材料具有较强的非线性光学特性, 特别是强的双光子吸收特性.

在实验工作中, 人们通过测量入射激光能量与透射激光能量的关系, 来展现分子材料的光限幅特性, 从而来表征分子的双光子吸收性能, 寻找具有好的光限幅性能的分子材料. 在目前的理论工作中, 主要是在第一性原理的基础上计算分子的双光子吸收截面, 从而表征分子的非线性光学性质, 但数值模拟光限幅性能的理论研究较少.

最近我们建立了一个理论模型, 通过定义双光子面积计算了激光在分子介质中传播的透射率^[12,13]. 选择一维对称 π 共轭分子体系作为介质, 研究了分子的光限幅特性与激光性能的关系, 以及与传播距离的关系^[13]. 在本工作中, 我们将以一维不对称 π 共轭分子体系为介质, 从双光子面积定理和严格数值求解 Maxwell-Bloch 方程两方面出发, 分别研究超短脉冲激光在该有机分子介质中的传播过程, 从而探讨双光子面积的演化规律, 并分析双光子面积定理的适用性, 最后探讨了该分子介质的光限幅效应.

2. 理论方法

当超强超短脉冲激光与介质相互作用时, 经常

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB806000)和山东省自然科学基金(批准号 Z2007A02)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

伴有高次谐波的产生、受激拉曼散射、自发辐射放大以及超荧光发射等过程^[14-17]. 为了精确描述这一过程, 我们采用时域有限差分法和预估矫正法数值求解 Maxwell-Bloch 方程.

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 Maxwell-Bloch 方程为

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{\Gamma} \right) \rho &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho], \\ \frac{\partial F}{\partial z} + \mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial H}{\partial z} + \epsilon_0 \frac{\partial F}{\partial t} &= \frac{\partial P}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中极化强度 $P(t, z) = N\Gamma(\mu\rho)$. 对于单模场, 在均匀介质中, 能量密度可以表示 $w = \frac{1}{2}\epsilon E^2 = \frac{1}{2}\epsilon I$, 则能流密度可写为 $s = \frac{1}{2}\nu\epsilon E^2 = \frac{1}{2}\nu\epsilon I$. 定义 $\mathcal{A}(z) = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} s dt = \alpha \frac{1}{2}\nu\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} I dt$, 该量与光强有关, 称为双光子面积. 因此对于多模场, 双光子面积可表示为 $\mathcal{A}(z) = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} FH dt$. 能量透射率定义为

$$T(z) = \frac{\mathcal{A}(z)}{\mathcal{A}(0)}. \quad (2)$$

因此, 通过计算能量透射率可以展示介质的光限幅行为.

当考虑多能级分子体系与单方向极化的光场 $F = E(t, z)\cos(\omega t - kz + \eta)$ 相互作用时, 在双光子共振情况下, 采用慢变幅和慢变相近似, 可推导出对于初态 $|i\rangle$ 和末态 $|f\rangle$ 的双光子面积定理^[12, 13]

$$\frac{d}{dz}\mathcal{A}(z) = -\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\mathcal{A}(z)}{2}\right), \quad (3)$$

其中 L 为双光子吸收长度, $L = \frac{c\epsilon_0\hbar\sqrt{1+\kappa^2}}{4N\omega\gamma_{if}}$. 在

这里, $\gamma_{if} = \left| \frac{1}{4} \sum_m \frac{(\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{im})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{mf})}{\omega - \omega_{mi}} \right| \kappa = \frac{\Delta_f - \Delta_i}{2\Delta_{if}}$, 其中动力学斯塔克位移 Δ 和耦合参量 Δ_{if} 分别表示为

$$\Delta_n = \frac{1}{2} \sum_m \frac{|G_{nm}|^2 \omega_{nm}}{\omega^2 - \omega_{nm}^2} \quad (n = i, f), \quad (4)$$

$$\Delta_{if} = \Delta_{fi}^* = \sum_m \frac{G_{im}G_{mf}}{\mathcal{A}(\omega - \omega_{mi})}, \quad (5)$$

m 包括所有态, G_{nm} 是拉比频率, d 是电偶极矩.

选取初始时刻脉冲进入介质的位置为 z_0 , 且双光子面积 $\mathcal{A}(z_0)$ 满足 $2n\pi < \mathcal{A}(0) < 2(n+1)\pi$ ($n = 0, 1, \dots$), 由双光子面积定理可知, 双光子面积 $\mathcal{A}(z)$ 的演化趋势是 $\lim_{z \rightarrow \infty} \mathcal{A}(z) = 2n\pi$.

3. 计算结果和讨论

作为一维不对称 π 共轭分子, DBASVP 分子(4-trans[p-(N, N-Di-n-butylamino)-p-stillbenzylvinyl] pyridine, 见图 1) 具有较大的双光子吸收截面^[18, 19]. 理论计算表明^[19], 在低能量范围内, DBASVP 分子只有一个 CT 态(为第一激发态), 且该 CT 态同时具有较大的单光子和双光子吸收性质. 该 CT 态的激发能为 $\hbar\omega_{12} = 3.048$ eV, 基态到 CT 态的跃迁偶极矩 $\mu_{12} = 4.1800 \times 10^{-29}$ Cm, CT 态和基态的固有偶极矩差 $\Delta\mu = 2.5851 \times 10^{-29}$ Cm, 基态到其他低激发态以及低激发态间的跃迁偶极矩约为零. 在低能量范围内, 该分子平均每个光子的最大双光子吸收截面 $\sigma = 3.93 \times 10^{-48}$ cm⁴s. 在研究激光和该分子的相互作用时, 可将 DBASVP 分子简化为二能级体系.

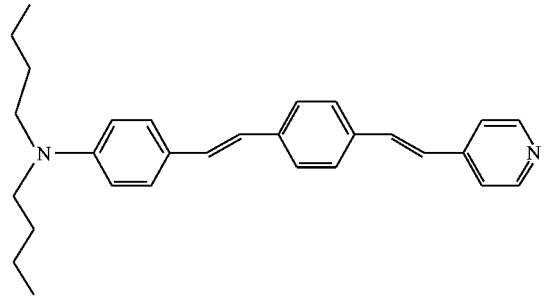


图 1 DBASVP 分子结构示意图

设初始时刻体系完全处于基态, 对角和非对角密度矩阵元的衰减速率分别取为 $\Gamma_{22} = 1.0 \times 10^9/s$, $\Gamma_{12} = 1.0 \times 10^{13}/s$, 体系的分子数密度 $N = 7.0 \times 10^{25}$ m⁻³. 入射脉冲取为双曲正割型 $F(z, t) = E_0 \operatorname{sech}\{1.76[t - (z + z_0)/c]\tau\} \cos\{\omega[t - (z + z_0)/c] + \eta\}$, z_0 的选取是为了保证初始时刻脉冲进入介质很少, 载波频率 ω 取为能级 1 与 2 之间的双光子共振频率, 即 $\omega = \omega_{12}/2$, 脉冲宽度 $\tau = 5$ fs, 初始相位 $\eta = 0$.

利用双光子面积定理, 图 2 给出了双光子面积随传播距离的演化情况. 由图 2 可见, 当初始双光子面积为 $0 < \mathcal{A}(0) < 2\pi$ 时, 双光子面积演化为 0, 对于

$2\pi < \theta(0) < 4\pi$ 情况, 双光子面积演化为 2π , 对于 $4\pi < \theta(0) < 6\pi$ 情况, 双光子面积演化为 4π . 即初始双光子面积是 $2n\pi < \theta(0) < (n+1)\pi$ ($n=0, 1, \dots$) 时, 双光子面积将演化为 $2n\pi$. 易见, 双光子面积演化规律明显不同于单光子面积演化规律. 如果用 z_l

表示初始双光子面积演化到接近极限值时脉冲传播的距离, 则对于不同范围的初始双光子面积, z_l 的变化趋势是一致的. 即随着初始双光子面积的增加, 抽运激光的部分能量被转移到介质需要经历较长的传播距离.

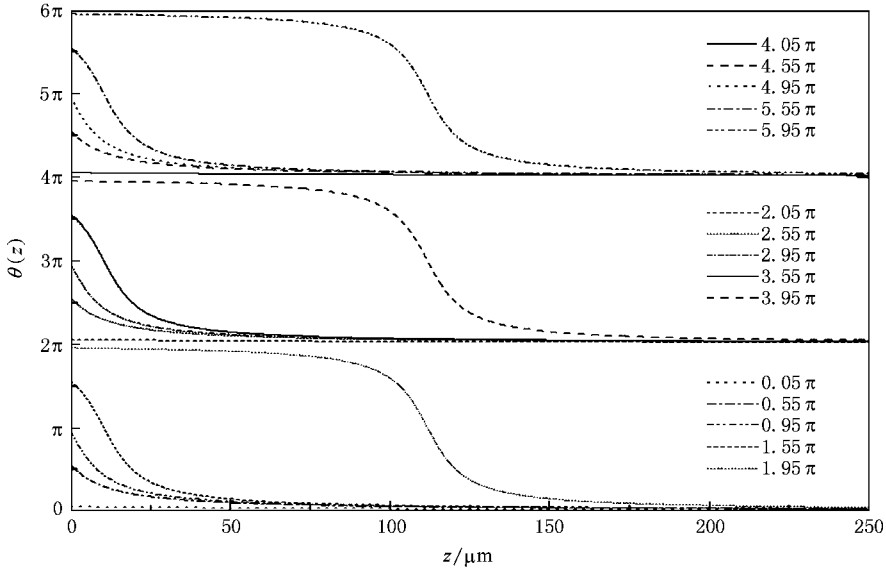


图 2 对于不同的入射双光子面积脉冲, 由双光子面积定理得到的双光子面积演化

图 3 给出了双光子脉冲面积随距离传播的严格的数值解. 比较图 2 和图 3 可见, 严格的数值解表现出与双光子面积定理不同的演化规律, 并且具有相当大的差别. 由图 2 可见, 在传播距离较短时, 初始双光子面积随着传播距离而线性减少. 传播到了一

定的距离后, 双光子面积会趋近于稳定值, 但不能趋近于像双光子面积定理所预测的极限值. 进一步可见, 对于 $\theta(0) = 2.05\pi$ 的脉冲, 在演化过程中, $\theta(z)$ 将小于 2π , 即有更多的能量被转移到了介质中. 严格数值解与双光子面积定理给出不同结果的主要原

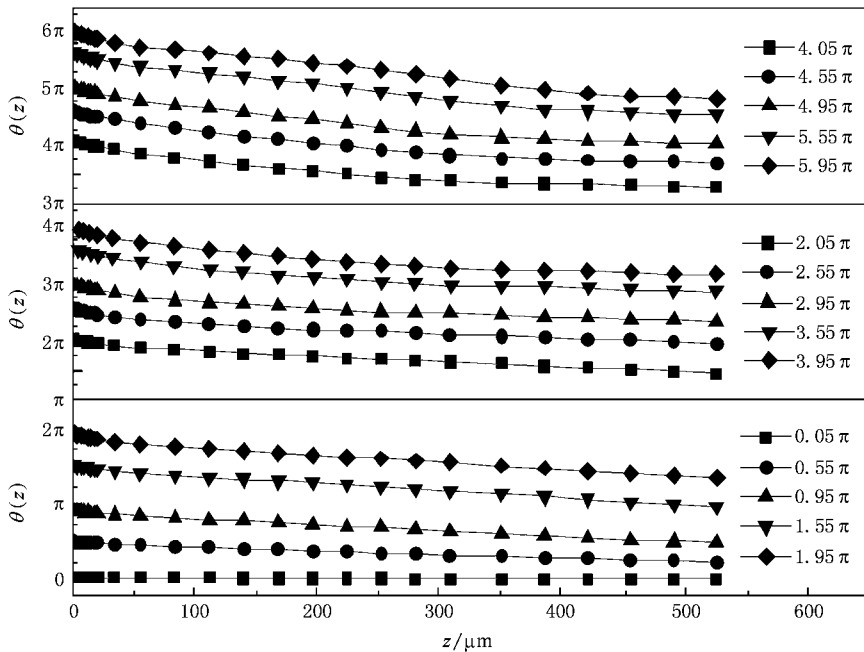


图 3 对于不同的入射双光子面积脉冲, 由数值求解 Maxwell-Bloch 方程得到的双光子面积演化

因是,当超强超短脉冲激光与介质相互作用时,经常伴有高次谐波的产生、受激拉曼散射和自发辐射放大等过程,而双光子面积定理仅考虑了单模场的传播,并采用了慢变幅和慢变相近似.

激光脉冲在该分子介质中的演化过程由图 4 给出.从图 4(a)可以看出,脉冲传播到 $3.5 \mu\text{m}$ 处,电场载波与采用慢变幅近似和旋波近似得到的电场包络

符合较好,此时双光子面积的演化基本上遵循面积定理.而在图 4(b)中,脉冲没有分裂,只是发生波形调整,脉冲与采用慢变幅近似和旋波近似得到的电场包络符合不好.随着传播距离的进一步增大,脉冲载波和包络出现了比较明显的差别,如图 4(c)所示.此时,双光子面积定理不能准确地描述双光子面积的演化规律.

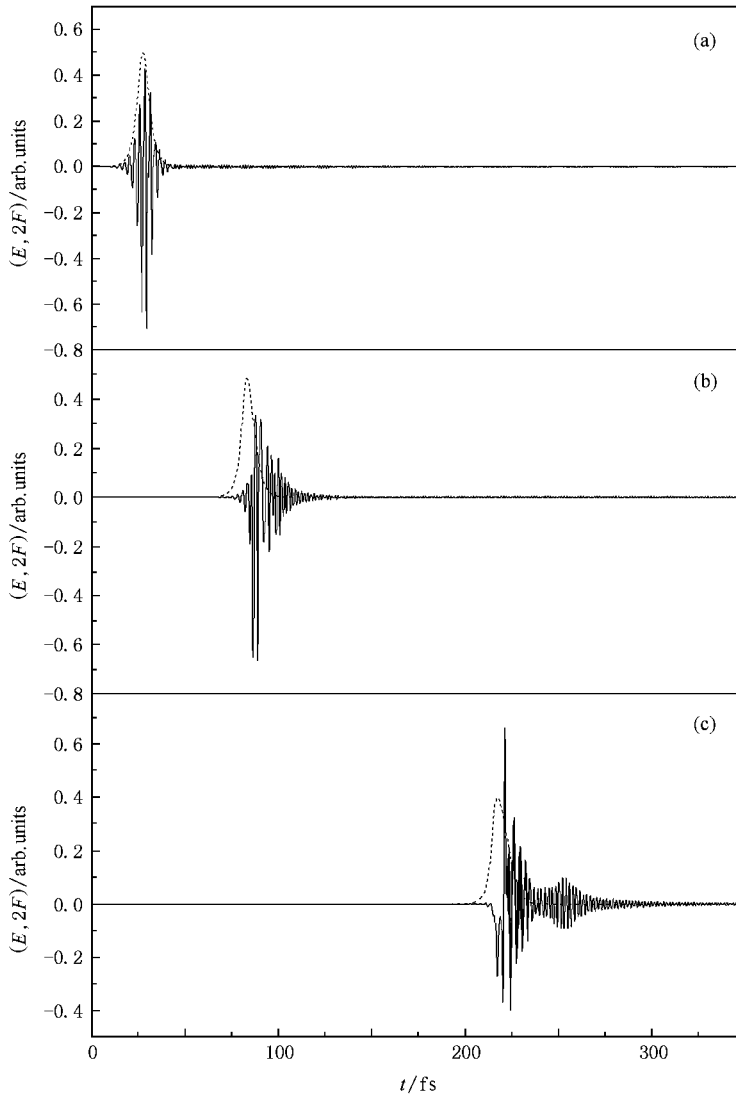


图 4 初始双光子面积为 3.55π 的脉冲在介质中传播到不同位置的脉冲载波和包络.实线为脉冲载波,虚线为脉冲包络.(a) $3.5 \mu\text{m}$, (b) $21 \mu\text{m}$, (c) $59.4 \mu\text{m}$

由双光子面积的定义可知,研究双光子面积的演化能够得到脉冲能量的透射率,进而模拟分子介质的光限幅特性.图 5 分别给出了 $0 \leq \theta(0) \leq 2\pi$, $2\pi \leq \theta(0) \leq 4\pi$, $4\pi \leq \theta(0) \leq 6\pi$ 不同面积范围内能量透射率与传播距离的关系.从图 5(a)中可以看出,初始双光子面积为 $0 \leq \theta(0) \leq 2\pi$ 时, $T(z)$ 随着传播

距离的增加而降低,并且在传播到一定距离处, $T(z)$ 随着 $\theta(0)$ 的增加而增加,从而没有展现出光限幅效应.当初始双光子面积为 $2\pi \leq \theta(0) \leq 4\pi$ 时(见图 5(b)),在一定的传播距离处, $T(z)$ 随着 $\theta(0)$ 的增加开始趋向于定值,逐步显示出光限幅效应.当初始双光子面积为 $4\pi \leq \theta(0) \leq 6\pi$ 时(见图 5(c)),

$T(z)$ 随着 $\theta(0)$ 的增加趋向于定值,特别是传播到 $400 \mu\text{m}$ 以后, $T(z) \approx 0.80$. 此外,由图 5 可以看出,

分子介质光限幅的表现与分子介质的厚度有关.

图 6 给出当脉冲传播到 $525 \mu\text{m}$ 处,能量透射率

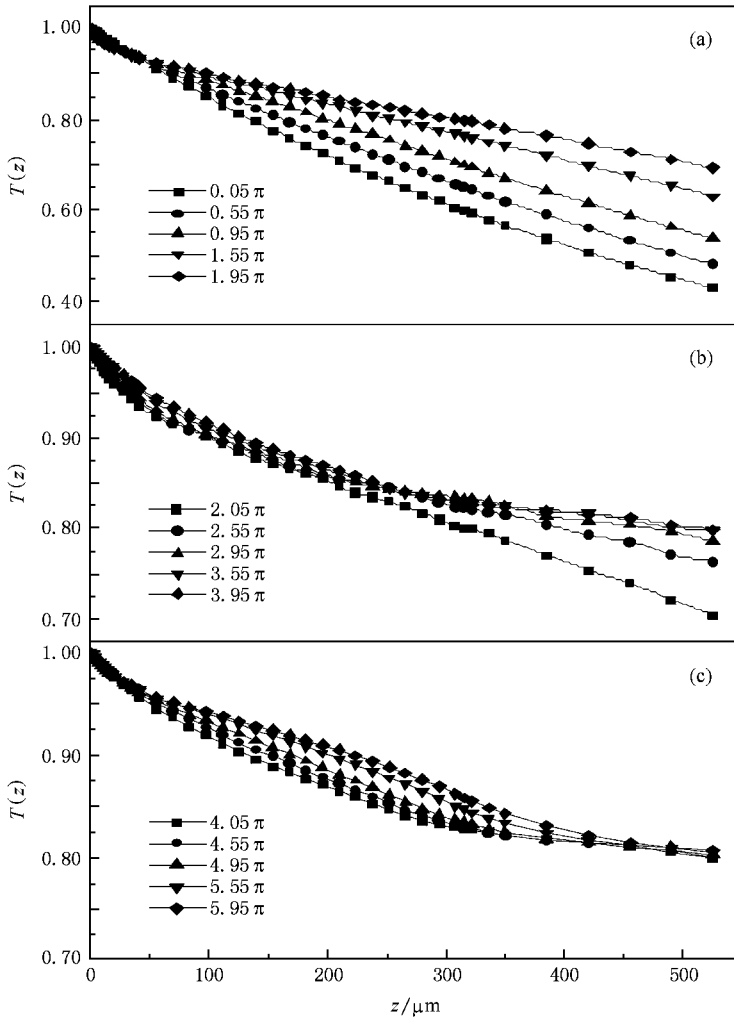


图 5 对于不同的入射双光子面积脉冲,能量透射率与传播距离的关系 (a) $0 \leq \theta(0) \leq 2\pi$ (b) $2\pi \leq \theta(0) \leq 4\pi$ (c) $4\pi \leq \theta(0) \leq 6\pi$

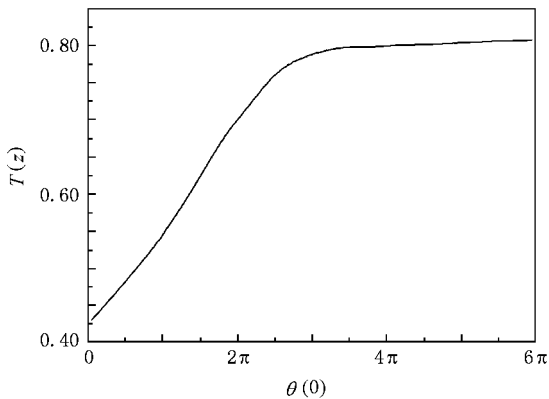


图 6 当脉冲传播到 $525 \mu\text{m}$ 处,能量透射率与初始双光子面积的关系

随初始双光子面积的变化情况.由图可见,当初始双光子面积小于 2.5π 时, $T(z)$ 随着 $\theta(0)$ 的增大而增大.当初始双光子面积大于 2.5π 时, $T(z)$ 趋向于饱和值 0.80 .显然,该饱和值的大小与分子材料的双光子吸收截面的大小有关.

4. 结 论

当超短脉冲在双光子分子介质中传播时,双光子面积定理不能很好地描述双光子面积在分子介质中的传播规律.伴随着高次谐波的产生、受激拉曼散射和自发辐射放大等过程,超短脉冲在双光子分子介质中传播时出现了多频率成分.通过计算双光子

面积而得到的能量透射率可以很好地模拟分子介质的光限幅特性. 基于双光子吸收的分子光限幅特性

与分子介质的厚度有关.

- [1] Tutt L , Kost A 1992 *Nature* **356** 255
- [2] Sun W F , Wu Z X , Yang Q Z , Wu L Z , Tung C H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 850
- [3] He G S , Yuan L X , Cheng N , Bhawalkar J D , Prasad P N , Brott L L , Clarkson S J , Reinhardt B A 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 1079
- [4] Kogej T , Beljonne D , Meyers F , Perry J W , Marder S R , Bredas J L 1998 *Chem. Phys. Lett.* **298** 1
- [5] He G S , Weder C , Smith P , Prasad P N 1998 *IEEE J. Quantum Electron* **34** 2279
- [6] Tutt L W , Boggess T F 1993 *Prog. Quantum Electron* **17** 299
- [7] He G S , Tan L S , Zheng Q , Prasad P N 2008 *Chem. Rev.* **108** 1245
- [8] Albota M , Beljonne D , Bredas J L , Ehrlich J E , Fu J Y , Heikal A A , Hess S E , Kogej T , Levin M D , Marder S R , McCord-Maughon D , Perry J W , Rockel H , Rumi M , Subramaniam C , Webb W W , Wu X L , Xu C 1998 *Science* **281** 1653
- [9] Wang C K , Macak P , Luo Y , Ågren H 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9813
- [10] Su Y , Wang C K , Wang Y H , 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]
- [11] He G H , Zhang J X , Ye L H , Cui Y P , Li Z H , Lai J C , He A Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1929 (in Chinese) [何国华、张俊祥、叶莉华、崔一平、李振华、来建成、贺安之 2003 物理学报 **52** 1929]
- [12] Liu J C , Wang C K , Gel 'mukhanov F 2007 *Phys. Rev. A* **76** 043422
- [13] Liu J C , Wang C K , Gel 'mukhanov F 2007 *Phys. Rev. A* **76** 053804
- [14] Yang W F , Song X H , Gong S Q , Cheng Y , Xu Z Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 133602
- [15] Kimberg V , Polyutov S , Gel 'mukhanov F , Ågren H , Baev A , Zheng Q , He G S 2006 *Phys. Rev. A* **74** 033814
- [16] Wang C K , Liu J C , Zhao K , Sun Y P , Luo Y 2007 *J. Opt. Soc. Am. B* **24** 2436
- [17] Skribanowitz N , Herman I P , MacGillivray J C , Feld M S 1973 *Phys. Rev. Lett.* **30** 309
- [18] Ren Y , Yu X Q , Zhang D J , Wang D , Zhang M L , Xu G B , Zhao X , Tian Y P , Shao Z S , Jiang M H 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 3431
- [19] Wang C K , Zhao K , Su Y , Ren Y , Zhao X , Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 1208

Two-photon area evolution and optical limiting of ultrashort laser pulses in DBASVP molecule media^{*}

Miao Quan Zhao Peng Sun Yu-Ping Liu Ji-Cai Wang Chuan-Kui[†]

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

(Received 7 December 2008 ; revised manuscript received 24 December 2008)

Abstract

Taking the one-dimensional asymmetrical π conjugation molecule material (DBASVP molecules) as medium , with the two-photon resonance , we studied the propagation of ultrashort laser pulses in the medium based on the two-photon area theorem and the numerical solutions of the coupled Bloch and Maxwell 's equations. The evolution of two-photon area is thus investigated and the applicability of the two-photon area is then discussed. A theoretical method for simulating the optical limiting properties of molecular medium is pointed out. The molecular electronic structures and dipole moments are calculated by use of density functional theory at *ab initio* level. The numerical results show that the two-photon area theorem based on the slowly varying envelope and phase approximations cannot accurately describe the evolution of the two-photon area in the molecular medium. The optical limiting behavior based on the two-photon absorption is related to the width of the molecular medium.

Keywords : two-photon absorption , optical limiting , two-photon area theorem , ultrashort pulse

PACC : 4265G , 4225B , 3380K

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB806000) and the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Z2007A02).

[†] Corresponding author. E-mail : ckwang@sdsu.edu.cn