

# 一种新的苄类衍生物的三光子吸收诱导荧光和 光限幅效应研究\*

刘军辉<sup>1)</sup> 毛艳丽<sup>1)†</sup> 马文波<sup>2)</sup> 吴谊群<sup>2)</sup> 韩俊鹤<sup>1)</sup> 翟凤潇<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001

<sup>2)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

(2005 年 4 月 22 日收到, 2005 年 5 月 16 日收到修改稿)

通过对新合成的苄的一种具有对称性衍生物 4-2-(7-(4-氨基苯乙烯基)-9,9-二(2-乙基己基)-9H-苄-2-乙炔基)苯胺(BASF)的 DMF 溶液的研究, 发现其具有很强三光子吸收频率上转换荧光发射特性, 实验测出上转换荧光的波长范围是 456—775nm, 在 510nm 处的荧光强度与入射光强的三次方成正比. 在 0.03mol/L 的浓度下就有明显的三光子吸收诱导的光限幅效应. 非线性吸收系数和吸收截面分别为  $\gamma = 4.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$  和  $\sigma_3 = 2.4 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{W}^2$ .

关键词: 三光子吸收, 光限幅, 上转换荧光, 吸收截面

PACC: 4265, 4270, 7855

## 1. 引言

三光子吸收由于发生在近红外的长波长处, 在这个区域, 光的散射被很大程度的减少, 另一方面, 这一区域线性吸收也比较小, 所以, 它在生物、光限幅、荧光成像、受激发射、医疗等领域有着很大的潜在应用价值<sup>[1-4]</sup>, 正在受到人们越来越多的重视.

随着激光技术的迅速发展以及广泛应用, 强激光辐射自动保护显得愈加重要, 光功率限幅方面的研究引起了人们强烈的兴趣. 光功率限幅就是在低光强或低功率密度的条件下, 有高的非线性透过率, 而在高光强或者大功率密度的条件下, 具有低的非线性透过率, 从而可以把输出光限制在一定的强度或功率密度<sup>[5,6]</sup>. 以前研究过的有很多种诱导光限幅效应机理, 比如反饱和吸收效应(RSA)<sup>[7]</sup>、双光子吸收效应(TPA)<sup>[8]</sup>、非线性折射和光致散射等<sup>[6,9,10]</sup>. 其中很多的光限幅研究都与双光子吸收有关. 近年来随着技术的发展, 人们发现了一些具有三光子吸收特性的新物质, 于是具有三光子吸收以及多光子吸收的材料有望应用于光限幅<sup>[11]</sup>. 与双光子吸收相比, 它对光强的响应更灵敏, 并且对光的吸收与光强

的三次方有关. 另外 TPA 带很窄, 这在很大程度上限制了它的应用, 而三光子吸收在长波长的吸收带宽是短波长处单光子吸收的三倍, 因此它有更大的吸收带, 这样在光限幅方面有望具有更大的应用价值.

近年来, 有机物的三光子吸收方面的研究已经取得了很大的进展. 据文献[1]报道, 用 1064nm 的纳秒脉冲激光为激发源的三光子吸收截面达到了  $8.8 \times 10^{-76} \text{ cm}^6/\text{s}^2$ . 在类芪燃料中也观察到三光子吸收<sup>[12]</sup>. 本文就是用皮秒脉冲激光研究了一种新的苄类衍生物 4-2-(7-(4-氨基苯乙烯基)-9,9-二(2-乙基己基)-9H-苄-2-乙炔基)苯胺(BASF)的三光子吸收特性. 我们发现, BASF 的三光子吸收效应很强, 吸收截面很大, 与曾经报道的纳秒激光激发可能存在激发态吸收的样品的吸收截面差不多<sup>[11]</sup>, 被观测到的样品的三光子荧光以及限幅效应都很明显.

## 2. 样品的配制及其吸收谱

将 20mg 的 BASF (其结构式如图 1 显示) 溶于 1ml 的二甲基甲酰胺(DMF)中, 配成浓度为 0.03mol/L 的溶液, 另外取出一部分稀释十倍到 0.003mol/L.

\* 国家自然科学基金(批准号:10274019)资助的课题.

† E-mail: maoyanli@126.com

图 2 是该样品稀溶液的吸收谱(样品池、溶剂的影响已经被扣除)。可以看出,该样品的吸收峰在 290—480nm 之间,在 1064nm 波长激光的单光子能量和双光子能量处没有线性吸收,而在其三光子能量处有很强的紫外—可见吸收带,因此,此溶液对 1064nm 的激光符合三光子吸收条件。

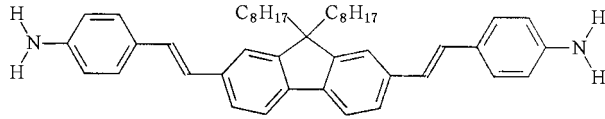


图 1 BASF 的分子结构式

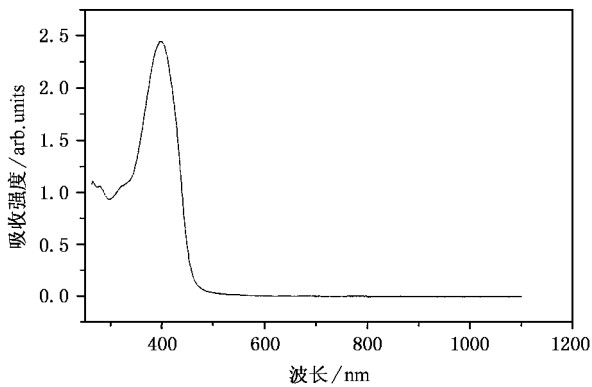


图 2 BASF 结构和在 DMF 中的浓度为 0.003mol/L 的紫外—可见—红外吸收图

### 3. 样品的荧光特性

在实验中,我们使用的是 Nd:YAG 激光器(美国 Continuum, PY61-10)产生的波长为 1064nm 的激光,脉冲宽度为 38ps,脉冲的重复频率为 10Hz. 用 1cm 厚的四面透光的石英槽盛放样品,在垂直入射光的方向观察测量样品的荧光发射特性. 当入射光达到一定的强度( $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的数量级),样品内入射光通过的途径上就可以观察到较强的蓝绿色的荧光. 从样品池的侧面收集的荧光通过单色仪后,用光电倍增管探测,改变单色仪的输出波长,得到如图 3(a)的结果. 我们发现其上转换荧光发射峰所在位置小于 532nm. 根据能量守恒定律,样品必须吸收三个激发光子后才有可能发出此波长的荧光. 图 3(a)显示了浓度为 0.03mol/L 的 BASF 在 DMF 中的溶液,用 1064nm 的脉冲光作为激发光的上转换的荧光光谱,图 3(b)显示了浓度 0.003mol/L 的 BASF 的 DMF 溶

液用 355nm 的连续光激发的发射光谱. 测上转换荧光时,为了提高三光子吸收系数,用浓溶液;以 355nm 波长激发光为激发源测单光子发射谱时,为了减少再吸收对荧光的影响,用稀溶液.

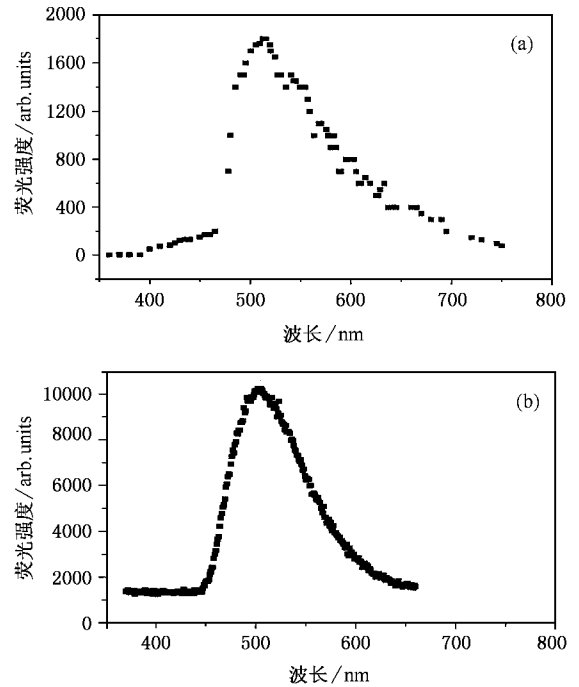


图 3 (a) 激发光为 1064nm 的浓度为 0.03 mol/L 的上转换荧光光谱 (b) 激发光为 355nm 的浓度为 0.003 mol/L 发射光谱

图 4 显示了浓度为 0.03mol/L 的 BASF 的 DMF 溶液,用 1064nm 的激光作为激发光,所发出的荧光在 510nm 处的光强与激发光强的关系,在相同的条件下,测量溶剂,光电倍增管没有探测到信号,说明所测信号为溶质发出的,实线是对所测数据的拟合,满足  $y = ax^3$ ,表明荧光的强度与入射光的三次方成正比,此即为三光子吸收的性质,属于五阶非线性

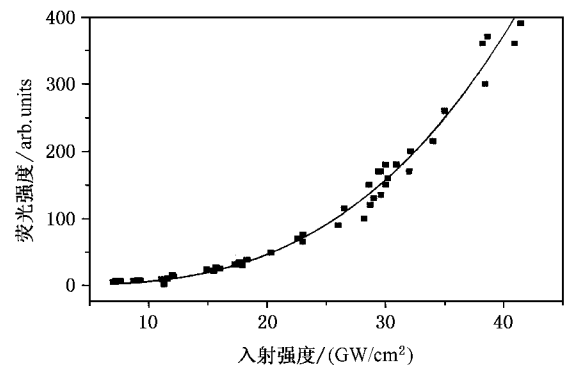


图 4 1064nm 的激发光对浓度为 0.03mol/L 的 BASF 的 DMF 溶液的上转换荧光在 510nm 处的强度与激发光强的关系

效应.

从图 2 可以看出,从 400nm 到 480nm 的过程中, BASF 的吸收谱线急剧下降.从图 3 中发现红外激发上转换荧光光谱与紫外激发荧光光谱相比有明显的红移,其峰在短波长一边下降比较迅速,在大于 500nm 的低吸收长波长范围内,光谱的形状相同.经过分析,我们得出其红移的原因是浓溶液的再吸收所致,其红移量的大小与入射光束距离样品池壁的大小即上转换荧光所经溶液的路程有关.不同波长的荧光在样品中经历相同的路程会有不同程度的衰减,波长越短衰减得越厉害.根据荧光的强度与入射光强的三次方的关系,以及荧光光谱的相似性,可以得出所观察到的频率上转换荧光发射是由于样品同时吸收了三个光子被激发到激发态所致.我们知道,样品三光子吸收截面的大小与它的结构有关,我们的样品具有大的三光子吸收截面,其原因是它具有 D- $\pi$ -D 共轭结构,而且有很大的共轭长度.

#### 4. 样品的光限幅特性

根据吸收系数的定义,在光的传播方向上,激发光强度的改变,可以表示为

$$dI(z)/dz = -\gamma I^3(z) - \beta I^2(z) - \alpha I(z), \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是线性吸收系数,  $\beta$  是双光子吸收系数,  $\gamma$  是三光子吸收系数,其中  $\gamma$  与五阶极化率  $\chi^{(5)}$  的虚部有关,  $z$  是光在样品中的传播距离.本实验中没有发现双光子吸收现象,且根据图 1 可知样品在红外区的线性吸收可以忽略不计,因此方程 (1) 可近似地写为

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

解方程 (2) 可得

$$I(z) = I_0 / \sqrt{(1 + 2\gamma z I_0^2)}, \quad (3)$$

其中  $I_0$  是入射的激发光强,  $z$  是在样品中的传播距离.(3) 式适用于在垂直于传播方向的平面内为矩形波面的连续光或脉冲光,而在本实验中所用的光束呈高斯分布,因此我们需要进一步假定一个等同于高斯光束的矩形脉冲来对  $I_0$  或  $I(z)$  作粗略的估计.

图 5 显示了用 0.2—9GW/cm<sup>2</sup> 范围的连续调解入射光透过样品后的出射光强与入射光强的关系.为了增大三光子吸收发生的概率,我们用一个焦距为 25cm 的透镜把直径为 6mm 的平行激发光通过样品后,聚焦于样品后的 1cm 处,以使光子的空间密度大于 BASF 的密度并避免自聚焦的影响.入射光

强的变化用连续可调的衰减片来控制.图 5 中方块表示浓度为 0.03mol/L 的 BASF 溶液的实验结果,每个数据点都是十个脉冲平均后的结果.数据表明 BASF 有明显的光限幅效应,可以看出,随着入射光强的增强,其透过率在下降.当入射光强达到 9GW/cm<sup>2</sup> 时,透过率只有 36%.图 5 中的实线是用 (3) 式拟合的结果,其三光子系数  $\gamma = 4.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ .

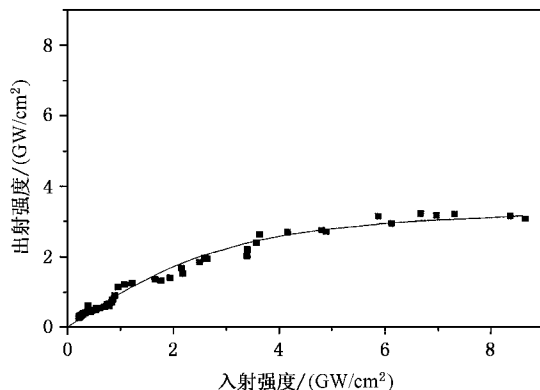


图 5 用 1064nm 的光通过浓度为 0.03mol/L 的 BASF 的 DMF 溶液的入射光强与出射光强的关系

我们知道样品的三光子吸收系数与溶液的浓度有关,即

$$\gamma = \sigma_3 N_A d_0 \times 10^{-3}, \quad (4)$$

其中  $\sigma_3$  是分子的吸收截面,单位是  $\text{cm}^6/\text{W}^2$ ,  $N_A$  是阿弗加德罗常数,  $d_0$  是溶液的浓度,单位是 mol/L.一些文献中,三光子吸收截面被定义为

$$\sigma'_3 = \sigma_3 (h\nu)^2, \quad (5)$$

其中  $h\nu$  是激发光光子的能量,  $\sigma'_3$  的单位是  $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^2$ .根据已知的  $\gamma$  值,可以得到 DMF 中的 BASF 的  $\sigma_3 = 2.4 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{W}^2$  或  $\sigma'_3 = 8.4 \times 10^{-77} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ ,这个值和文献 [9] 所报道的用纳秒激光所得值相近.

我们知道,电子从基态到激发态的时间约为  $10^{-14} \text{ s}$ ,高能级的单重态分子与其他同类分子或溶剂碰撞通过内转换回到激发态的最低能级的过程需要的时间为  $10^{-12} \text{ s}$  的量级,而处于激发态最低能级的分子寿命一般为  $10^{-4} \text{—} 10^{-8} \text{ s}$ .如果激发光持续的时间远大于激发态布居的时间,则当激发态上布居接近饱和时,激发还没有结束,这样处于激发态的分子就会有很大概率再吸收激发光的光子被激发到更高的激发态上,纳秒激光并不能排除这种机理.但是如果是激发光很短时,激发态上还没有布居完成,激光已经结束,这样就可以避免激发态的吸收.我们所用的是皮秒激光,激发态的吸收可以忽略,起

主要作用的应该是三光子吸收<sup>[13]</sup>,即样品同时吸收三个光子到一个高的激发态,然后经过振动弛豫、内部转换等回到低激发态或者基态并发出荧光,释放能量.

## 5. 结 论

本文用皮秒脉冲激光研究了一种具有三光子吸

收效应的物质,发现其具有明显的光限幅效应,通过拟合,得出其三光子吸收系数  $\gamma = 4.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$  进而得到其三光子吸收截面  $\sigma_3 = 2.4 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{W}^2$ . 其三光子吸收截面和曾经报道的用纳秒激发光激发其他样品时的值相近,其三光子荧光以及光限幅效应都很明显,适合于超快过程的光限幅.

- 
- [ 1 ] He G S , Markowicz P P , Lin T and Prasad P N 2002 *Nature* **415** 767
- [ 2 ] Zhou G , Wang X , Shao Z and Jiang M 2000 *Appl. Opt.* **41** 1120
- [ 3 ] Maiti S , Shear J B , Williams R M , Zipfel W R and Webb W W 1997 *Science* **275** 530
- [ 4 ] Naskrecki R , Menard M , VanderMeulen P , Vigneron G and Pommeret S 1998 *Opt. Commun.* **153** 32
- [ 5 ] Chen Y , Li Y J , Nie Y X and Wang D Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 578 ( in Chinese ) [ 陈 煜、李云静、聂玉昕、王夺元 2002 物理学报 **51** 578 ]
- [ 6 ] Gu Y Z and Gan F X 2002 *Wuli( Physics )* **31** 17 ( in Chinese ) [ 顾玉宗、干福熹 2002 物理 **31** 17 ]
- [ 7 ] Qu S L , Chen Y , Song Y L , Chen G P , Wang Y X , Zhang X R , Liu S T and Wang D Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 1139
- [ 8 ] He G H and Zhang J X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1930 ( in Chinese ) [ 何国华、张俊祥 2003 物理学报 **52** 1930 ]
- [ 9 ] Gu Y Z , Liang Z J and Gan F X 2001 *Acta Optica Sinica* **21** 1051 ( in Chinese ) [ 顾玉宗、梁志坚、干福熹 2001 光学学报 **21** 1051 ]
- [ 10 ] Lu Z W , Lu Y L and Yang J 2003 *Chin. Phys.* **12** 507
- [ 11 ] He G S , Bhawalkar J D and Prasad P N 1995 *Optics Letters* **20** 1524
- [ 12 ] Zhan C L , Li D H , Zhang D Q , Li Y J , Wang D Y , Wang T X , Lu Z Z , Zhao L Z , Nie Y X and Zhu D B 2002 *Chem. Phys. Lett.* **353** 138
- [ 13 ] Florencio E H , Kevin D B and Ion C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 22

# Three-photon-absorption induced fluorescence and optical limiting properties of a new organic compound<sup>\*</sup>

Liu Jun-Hui<sup>1)</sup> Mao Yan-Li<sup>1)†</sup> Ma Wen-Bo<sup>2)</sup> Wu Yi-Qun<sup>2)</sup> Han Jun-He<sup>1)</sup> Zhai Feng-Xiao<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Laboratory of Modern Optics, Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001, China*

<sup>2)</sup> *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 22 April 2005; revised manuscript received 16 May 2005)

## Abstract

Three-photon-absorption-induced frequency up-conversion fluorescence emission has been observed in a solution of 4-(2-(4-amido styrene)-9,9-di(2-ethyl hexyl)-9H-fluorene-2-yl) ethylene (BASF) in N,N-dimethylformamide (DMF), pumped with 38ps Q-switched 1064nm laser pulses. The spectral peak of the observed fluorescence emission is located in the 456—775nm range, and the intensity dependence of the visible emission on the IR excitation obeys the cubic law. At higher solute concentration and moderate IR excitation intensity levels, obvious optical limitation behavior has been observed due to three-photon-absorption. The measured nonlinear absorption coefficient and the molecular three-photon-absorption cross section are  $4.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$  and  $2.4 \times 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{W}^2$ , respectively.

**Keywords** : three-photon absorption, optical limiting, up-conversion fluorescence, absorption cross section

**PACC** : 4265, 4270, 7855

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274019).

<sup>†</sup> E-mail : maoyanli@126.com