

·学科进展·

有机分子的非线性光学效应与光子学功能材料

王夺元

(中国科学院化学研究所分子科学中心,北京 100080)

[摘要] 从有机分子非线性光学效应出发,重点讨论了在激光作用下发生的不同非线性光学过程的特性;结合国内外在光子学领域应用的最新发展动态,讨论了利用这些非线性光学效应在激光限幅、频率上转换材料,三维体相光学存储技术,共焦激光扫描显微技术在生物体中的应用以及红外双光子吸收诱导的光动力效应等在光子学领域的应用。

[关键词] 有机非线性光学材料,反饱和吸收,双光子吸收,双光子吸收诱导的激发态吸收,红外双光子吸收诱导的光动力效应

随着信息社会发展的需求,以光子为驱动力的功能材料及器件获得迅速发展,在光存储、光计算和光学信息处理等光子学领域得到广泛应用,作者结合自己在这一领域内开展的工作,拟对有机分子的非线性光学效应作一简要论述,并与开发有关光子学功能材料相联系,以期找到更多新应用。

1 有机分子的非线性光学效应

非线性光学效应的产生是由于激光与介质发生非线性相互作用的结果。在高光强光源作用下,这是一个存在着明显的光强依赖性的非线性吸收过程,包括饱和吸收、双光子吸收和非线性折射等。这些过程通常应用二能级或三能级的物理模型来描述。近些年来人们还发现,在有机分子基态吸收谱的低谷处,激发态吸收可能强于基态吸收,即由低电子激发态向高电子激发态的跃迁过程成为主导过程,由此产生了一系列与激发态非线性吸收有关的非线性光学效应,诸如反饱和吸收^[1,2]、反饱和吸收向饱和吸收转化的综合非线性吸收^[3]、双光子吸收诱导的激发态非线性吸收^[4]以及与不同激发态相关的非线性折射和散射现象等。这些过程则须应用多能级物理模型来处理^[5]。

在光场作用下,介质中的电荷分布发生了变化,这种变化导致介质的极化强度,即诱导极化率 P 不仅与光场强度有线性关系,而且与光场的非线性项

有关,对于由分子组成的宏观介质的诱导极化率:

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots$$

此处 P_0 为介质的永久偶极矩, $\chi^{(1)}$ 为线性极化率系数,它与介质的介电常数 ϵ 有关,可表示为 $\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$; $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别为介质的宏观非线性极化率系数。它们分别与产生的不同的非线性光学效应相对应,例如, $\chi^{(2)}$ 是二阶非线性极化率系数,与其对应的二阶非线性效应有光学整流、二次谐波产生和线性电光效应等; $\chi^{(3)}$ 是三阶非线性极化率系数,与其对应的三阶非线性效应包括光克尔效应、三次谐波产生、四波混频和双光子吸收等。由于光场与分子体系的作用有参量作用过程 (parametric processes) 和非参量作用过程 (dissipative processes) 之分,前者仅有不同模式光场间的能量与动量的交换,没有分子体系与光场间的能量交换;而后者通过吸收和发射产生分子体系与光场间的能量交换作用。在非参量作用过程中,其偶数项非线性极化率,在外加电磁场非直流电场情况下,对能量交换没有贡献。因此,介质的最低阶的非线性极化率系数是 $\chi^{(3)}$, 它的复数形式是:

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_R + i\chi^{(3)}_I$$

$\chi^{(3)}_R$ 表示为三阶非线性极化率的实部,与介质的非线性折射特性有关。 $i\chi^{(3)}_I$ 表示为三阶非线性极化率的虚部,与介质的非线性吸收特性有关。引起光场与介质间的能量传递过程,这是一个介质的吸收

系数或透过率依赖于光强的现象。对不同的非线性吸收机制, $\chi^{(3)}_1$ 与非线性吸收系数之间的关系不同。

对于饱和吸收(RSA),采用 MKS 单位制^[6]:

$$\chi^{(3)}_1 = \frac{\epsilon_0 c n_0 \lambda N_A C (\sigma_{ex} - 2\sigma_0)}{16\pi I_s}$$

其中 N_A 为 Avogadro 常数, C 为摩尔浓度, σ_{ex} 和 σ_0 分别是激发态和基态的吸收截面。 $I_s = \hbar\omega/2\sigma_0\tau$ 为饱和光强, τ 为分子的激发态能级寿命, ω 为激光频率。这表明 $\sigma_{ex} > 2\sigma_0$ 是获得强反饱和吸收的充分必要条件。从较低的饱和光强 I_s 有利于提高 $\chi^{(3)}_1$ 值可知,较大的 σ_0 有利于降低反饱和吸收的阈值。显然高摩尔浓度有利于激发态分子的布居。当一频率为 ω 的光子与有机分子作用时,有两种相反的非线性吸收,当 $\sigma_0 > \sigma_e$ 时,产生饱和吸收,当 $\sigma_0 < \sigma_e$ 时,产生反饱和吸收。一般在基态线性吸收谱的峰值波长处出现饱和吸收,而在谷底波长处出现反饱和吸收。

在非线性吸收机制中,双光子吸收(或多光子吸收)已成为一个很有价值的光谱技术^[7-9]。在这个过程中,处于基态的分子同时吸收频率为 ω_1 和 ω_2 的两个光子,遵循双光子跃迁选择定则(宇称对称 $+ \leftrightarrow +$ 或 $- \leftrightarrow -$; 齐偶对称 $g \leftrightarrow g$ 或 $u \leftrightarrow u$),经由一个中间态跃迁到电子激发态,其能量吸收的速率与入射激光光强的平方成正比,采用 MKS 单位制时,

$$\chi^{(3)}_1 = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta$$

式中 β 是介质的双光子吸收系数,对于典型的高斯光束和具有高线性透过率的介质,其双光子吸收系数可以通过实验按如下关系式求得:

$$I(L) = \frac{1}{L\beta} [\ln(1 + I_0 L\beta)]$$

测量样品的非线性透过光强 $I(L)$ 与入射光强 I_0 的对数的依赖关系获得 β 值的大小,式中 L 是样品厚度(cm)。对有机分子材料而言,由于基态总粒子数相对较少(摩尔浓度一般为 10^{-4} mol/L 量级),即使在不很高的人射激光能量作用下,双光子吸收也可以使基态粒子数浓度发生较大的变化,从而使双光子吸收系数 β 相应减少。为此引入仅与分子结构有关的双光子吸收截面 σ_2 ($\text{cm}^4 \cdot \text{s}$),则有 $h\nu\beta = \sigma_2 N_0 = \sigma_2 N_A C \times 10^{-3}$, $h\nu$ 为入射激光光子能量, N_0 是分子密度(cm^{-3})。因此,有机材料分子的双光子吸收截面 σ_2 也与三阶非线性极化率的虚部成正比关系。

由双光子吸收形成电子激发态后,同样存在着激发态分子对入射光量子的再吸收过程,此即双光子吸收诱导的激发态吸收过程,其特点是,在低光强下的线性透过率很高,随着入射光强增大,非线性透过率在较宽光谱范围内下降。其非线性吸收的具体行为主要依赖于激发态(S_1)吸收截面 σ_1 、寿命 τ_s 和样品浓度 C_0 , σ_1 越大, τ_s 越长, C 值越高,则激发态吸收越强。对于有机分子的上述非线性光学特性的了解,有助于开发新的光子学材料和器件。

2 光功能材料和器件的开发

2.1 反饱和吸收与激光限幅

反饱和吸收也是一个有光强依赖性的非线性吸收过程,起源于分子的电子激发态的吸收,直接与材料的三阶光学非线性有关。与饱和吸收相反,它的吸收系数随入射光强的增加而增加,其相应的非线性透过率却随光强的增加而减小。这表明在高光强条件下透过的能量是非线性减小的。利用这种非线性吸收特性可制造激光限幅器,用于防护低能量激光武器对人眼及光电传感器的损伤。所谓激光限幅器,即在低输入光强下器件具有较高的线性透过率,不影响对目标的观察,而在高输入光强下器件具有较低的非线性透过率,以实现同一波长的光的高光学透明度和高光学密度的兼顾,并把输出光限制在一定功率(或能量)以下,从而实现对激光的限幅。在一个被动式激光限幅器的特征工作曲线中, E_L 表示按线性透过率关系达到一个最大的输出能量 E_{max} 时,对应的最小输入能量,称为限幅阈值,此时输出能量被限制在一个恒定值上,称为输出幅值,可用下式表示: $E_{max} = E_L \cdot T_L$ 。 T_L 为器件的初始线性透过率。一个好的光限幅器要求具有较低的 E_L 和 E_{max} ,此外还应具有高的损伤阈值 E_D 。有时引入动态范围(DR)这一参数来表示光限幅器的性能^[11],定义 $DR = E_D/E_L$,即器件的损伤阈值与限幅阈值之比。采用组合式光限幅器^[12]可使 $DR > 10^4$ 。光限幅器的另一个重要参数是最低非线性透过率 T_{min} ,它与按线性透过率关系输出的最大能量 E_{max} 有关,被定义为 $T_{min} = E_{max}/E_D$ ^[13]。为了获得 T_{min} 值,要求材料在足够高的人射激光能流密度下,不出现吸收饱和和损伤。因此,在高光或高能流密度下,获得尽可能低的输出幅值 E_{max} 或最低非线性透过率 T_{min} 是表征光限幅器性能的关键指标。用于光限幅的非线性光学效应,除反饱和吸收外,还包括非线性折射(自聚焦和自散射)以及非线性散射(受激拉曼散射,受

激布里渊散射和光致等离子体散射等)。作者等开发了一类五氮齿大环金属配合物光限幅材料,这是一类具有非线性吸收和非线性折射效应的有机材料,改变配合物中心离子,可获得自聚焦($n_2 > 0$)和自散焦($n_2 < 0$)光学效应。改变周边取代基可降低限幅阈值和输出幅值^[14]。该类配合物在 532 nm 对 ns 级和 ps 级的激光均表现出很好的光限幅作用,其中对 35 ps 的激光的限幅阈值($T/T_0 = 0.5$) 低达 44 mJ/cm², 在入射能流为 0.4 J/cm² 时,最低非线性透过率为 8.5%, 相应的输出幅值为 30 mJ/cm², 是目前文献中报道的最好的光限幅材料之一,比 C₆₀ 的限幅阈值低 3—4 倍^[15]。

2.2 双光子吸收与频率上转换激光

双光子吸收是在分子的基态同时吸收两个频率相同或不同的光子跃迁到电子激发态的一个高阶过程,通常双光子吸收截面(cm⁴·s)要比单光子吸收截面(cm²)小许多数量级,这要求高峰功率的脉冲激光技术方可实现。在有机分子中对某一波长如果存在高线性吸收,与之对应的双光子吸收很弱,但与之对应的低线性吸收长波处有可能观察到双光子吸收。因此设计合成具有低线性吸收和高双光子吸收特性的有机分子,是获取有应用价值的频率上转换激光材料的关键。最近美国纽约州立大学的 He 等人报道了一类具有高双光子吸收特性的有机染料,代表性的分子是反式-4-[p-(N-乙基-N-羟乙基氨基)]-N-甲基吡啶杂茂-四苯基硼酸盐(ASPT)^[16]和 4-[N-(2-羟乙基)]-N-甲胺苯基-4'-(6-羟己基亚砷基)芪(APSS)^[17]。这些染料分子的双光子吸收截面很大,已测定出掺杂在环氧树脂中的 ASPT 的双光子吸收截面为 4.7×10^{-46} cm⁴·s,比罗丹明的双光子吸收截面大两个数量级。ASPT 在 1 064 nm 呈现出强的双光子吸收,观察到桔红色的频率上转换荧光,并在 600 nm 处产生激光。与单光子诱导的荧光光谱相比可知,发光谱带的窄化显示出激励发射的特性。与稀土离子连续分步吸收两个光子,在激发态达到布居数反转而实现激光发射不同,在有机染料分子中双光子泵浦激光是在基态同时吸收两个低频光子实现频率上转换并产生激励发射的。后者的最大优点在于工作波长位于对有机分子很安全的红外波段,从而大大延长了这类激光器的工作寿命,将它们掺杂于聚合物基质和 Sol-Gel 玻璃中,可方便地制成固体激光器^[16];同时能很好地利用已工业化的红外半导体二极管激光作光源,这可使上转换激光器的成本大幅度降低。

2.3 双光子吸收与体相三维光学数据存储技术

目前在超高密度三维光学数据存储技术方面有 3 种可行方案,第 1 是利用光折变材料的全息记录法;第 2 是基于光谱烧孔和光子回波原理的频域或时域三维光学数据存储技术;第 3 是基于双光子吸收的体相三维光学数据存储技术^[18,9]。后者是 Rentzepis 等人利用分步双光子吸收诱导的螺杂环化合物光致变色和发光原理制成的体相三维光学数据存储技术。其工作原理为将光致变色螺杂环化合物掺入高光学性能的聚合物基质中制成体相材料。由于螺杂环分子闭环体(A)的吸收光谱在紫外区,用紫外光激发后开环变成一种步花青结构(B),其最大吸收光谱红移至 500—600 nm 的可见光区。开环体经热或光的作用可逆返回闭环体(A)。然而,由单光子过程引发的光致变色体系位置选择性低,不能用于超高密度信息存储。但若利用双光子吸收,例如通过 Nd:YAG 激光器提供波长为 1 064 nm 和 532 nm 的两束正交光束,不仅可以实现闭环体 A 向开环体 B 的光致变色变化,同时可大幅度提高反应的位置选择性。因为只有当两束光相交时,环体 A 方可同时吸收两个光子启动反应并转换成 B,因此在一个体相材料中,可一层一层地通过两束激光沿 X 轴和 Y 轴扫描,根据预先设定的编码程序,随机控制两束光相交(编码为 1)或不相交(编码为 0)来选择性地记录信息,从而实现三维体相数据存储。控制光束体系的移动速度,可实现信息的快速写入,其数据存储密度可高达 10¹² bits/cm³。数据的读出也要求双光子过程,利用开环体 B 的荧光特性,选择一组比写入波长更长的双光束,利用双光子吸收诱导的开环体 B 的荧光发射来读出已记录的信息(闭环体 A 不发射荧光),如同数据写入一样,数据的读出也是高度选择性的,从而也可实现三维体相数据的读出。三维体相光学数据存储技术的难点之一在于选择高光学稳定性和耐疲劳性的光致变色材料,目前尚未实现商品化。

2.4 双光子共焦激光扫描显微技术在生物体系中的应用

目前在生物体系中已广泛应用共焦激光扫描技术(confocal laser scanning microscopy)替代已应用多年的差向荧光显微镜(epi-fluorescence microscopy)研究生物体系结构,有效消除了背景荧光,大大改进了轴向解像力,并有可能获得样品的三维影像。近年来出现了一种由低能量双光子吸收诱导的共焦激光扫描显微技术显示出更优异的特性^[19],由于双光子过

程的发光依赖于入射光强的平方,因此,荧光发射仅局限于焦点附近很小的空间,这就大大降低了样品的漂白和降解,特别是由于使用了近红外光,又大大降低了生物样品的自动荧光和提高了样品的存活率,甚至可获得深层活组织的影像^[20],也使在活细胞中研究 DNA 复制的复杂过程成为可能。此外,应用双光子共焦激光扫描显微技术还可用于固体材料中表面、介面及断面的特性研究^[7]。

2.5 红外双光子吸收诱导的光动力效应

光动力效应是指在光、敏化剂和氧的作用下对生物靶分子的光敏氧化过程。它的直接应用就是光动力治疗(Photodynamic Therapy,简称 PDT)。近年来开发了一类在生物组织的光学窗口有高双光子吸收效率的有机杂苝分子^[16,17],它们可以吸收 1 064 nm 的红外激光,通过双光子吸收实现上转换发射可见荧光,或形成相应的激发三重态,若与合适的敏化剂组合,经由串联式能量传递过程也可实现 PDT,这就是红外双光子吸收诱导的光动力效应。在这个过程中,1 064 nm 的红外激光可穿透深层组织,抵达含有染料和光敏剂的肿瘤组织,此时染料分子先经双光子激发形成激发单重态,经系间窜越形成它的激发三重态,再把能量传递给光敏剂形成光敏剂的激发三重态,在氧存在下,经由 T-T 湮灭过程产生单重态氧。由于光敏剂是选择性地位于肿瘤组织上,于是产生的单重态氧则可有效地同病灶作用,达到杀死或杀伤癌细胞的作用。双光子光动力治疗的优点,除可治疗深层的肿瘤外,还有高度的空间选择性,利用双光子吸收依赖于入射光强的平方的特性,使光动力效应只集中在焦点附近的很小的区域内,这种空间选择性为 PDT 治疗脑肿瘤提供了可能性。加之,超短脉冲激光的利用,可使用低能量激光器,例如一个典型的锁模的掺钛宝石激光器可产生脉宽为 70 fs、脉冲能量为 4 nJ 的激光,这相当于 2 mm 直径内峰值功率约为 5 MW/cm² 的光束。这样低的脉冲能量可以减小周边的热效应,大大减小 PDT 治疗时对正常组织的副作用。一个成功的例子是将能够吸收 800 nm 双光子效应的染料分子 APSS 与光敏剂 photofrin[®] 配伍,将其混合后腋下注入已接种了 SMT-F 肿瘤的 DBA 小鼠体内。然后用发射 800 nm、脉宽为 90 fs 的锁模钛宝石激光器(平均功率为 300 mW)照射小鼠的肿瘤部位,经双光子效应,以染料分子 APSS 在小鼠体内产生的 500 nm 的上转换荧光进一步激发 photofrin[®],照射之后 24 h,肿瘤部位

photofrin[®] 并用同样剂量的激光照射组,观察到出血现象;未给药仅用同样剂量的激光照射的空白组则出现水肿,这表明混合用药组表现出明显的双光子光动力治疗效应^[7]。

3 结 论

光子学包括生物光子学和非线性光学的快速发展,迫切需要开展对具有多功能的新材料的分子设计、合成和光物理特性的研究。以有机分子三阶非线性光学特性为基础的反饱和吸收过程,非线性折射及双光子吸收过程等在光子学领域开辟了广泛的应用。这些新的应用又推动了新材料的设计和制备及性能的研究,丰富了基础理论,在更高层次上指导新应用的开拓。

参 考 文 献

- [1] Blau W, Burne H, Dennis W M et al. Reverse saturation absorption in tetraphenylporphyrins. *Opt. Comm.*, 1985, **56**:25.
- [2] Tutt L W, Kost A. Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solution. *Nature*, 1992, **356**:225.
- [3] Si J, Yang M, Zhang L et al. Nonlinear absorption in metallo-porphyrin-like. *Opt. Comm.*, 1994, **109**:487.
- [4] He G S, Xu G C, Prasad P N et al. Two-photon absorption and optical limiting properties of novel organic compounds. *Opt. Lett.*, 1995, **20**:435.
- [5] Si J, Yang M, Wang Y et al. Nonlinear excited state absorption in cadmium texaphyrin solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64** (23): 3 083.
- [6] Henari F, Callaghan J, Stiel H et al. Intensity-dependent absorption and resonant optical nonlinearity of C₆₀ and C₇₀ solutions. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **199**:144.
- [7] Bhawalhar J D, He G S, Prasad P N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**: 1 041.
- [8] Albota M, Beljonne D, Bredas J L et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, 1998, **281**: 1 653—1 656.
- [9] Cumpston B H, Anathavel S P, Perry J W et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 1999, **398**:51—54.
- [10] Pong Richard G S, Shirk J S, Flom S R. Limiting mechanisms in a photoconducting liquid phthalocyanine. *MRS Symposium Proceedings*. 1997, **479**:53.
- [11] Hagan D J, Xia T, Said A A et al. High dynamic range passive optical limiting. *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.*, 1993, **2**:483.
- [12] Hagan D J, Xia T, Said A A et al. Tandem limiter optimization. *SPIE*, 1994, **2 229**:179.
- [13] Xia T, Hagan D J, Dogariu A et al. Optimization of optical limiting de-

- (18):4 110.
- [14] Wang D Y, Sun W F, Dong S M et al. Nonlinear optical properties of pentaazadentate expanded porphyrins and application in optical limiting. *MRS Symposium Proceedings*, 1997, **479**:41.
- [15] Guo F, Chen Y, Sun W et al. Optical limiting of pentaazadentate complexes in solution for ps pulses. *Proceeding of SPIE*, 1999, **3 798**: 58—65. Denver, Colorado, USA.
- [16] He G S, Zhao C F, Bhawalkar J D et al. Two-photon pumped cavity lasing in novel dye-doped bulk matrix rods. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**:3 703.
- [17] Bhawalkar J D, He G S, Park C K et al. Efficient two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye. *Opt. Commun.*, 1996, **124**:33.
- [18] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Two-photon volume information storage in doped-polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**:5 814.
- [19] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, **248**:73.
- [20] Kohler R H, Cao J, Zipfel W R et al. Exchange of protein molecules through connection between higher plant plastids. *Science*, 1997, **276**: 2 039.

ORGANIC MOLECULAR NONLINEAR OPTICAL EFFECTS AND PHOTONIC FUNCTIONAL MATERIALS

Wang Duoyuan

(*The Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080*)

Abstract The characteristics of different nonlinear optical processes, such as reverse saturable absorption, two-photon absorption and the excited state nonlinear absorption induced by two-photon absorption, were emphatically described based on the dependence of the laser intensities for organic molecular systems. Based on the recent developments of the applications in the photonics, the potential applications in the optical limiting, upconversion lasing, three-dimensional optical data storage, multiphoton confocal microscopies for biological systems, and two-photon photodynamic therapy were discussed.

Key words organic nonlinear optical materials, reverse saturable absorption, two-photon absorption and the excited state nonlinear absorption induced by two-photon absorption, two-photon photodynamic therapy