

有机材料的双光子吸收物理特性及其应用*

雷虹 黄振立 汪河洲[†]

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室 广州 510275)

摘要 近年来,具有大双光子吸收截面的有机材料的物理性质及其应用的研究成为令人关注的重要研究课题.文章综述了有机材料的双光子吸收过程、物理特性以及其实验测试和研究方法,评述了有机材料的双光子吸收效应的应用,包括上转换激射、光学限幅、双光子荧光显微成像、三维光信息存储和光学微加工等.

关键词 双光子吸收截面,上转换激射,光学限幅,双光子荧光显微成像,三维光信息存储,光学微加工

TWO-PHOTON ABSORPTION PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ORGANIC MATERIALS

LEI Hong HUANG Zhen-Li WANG He-Zhou[†]

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract In recent years, study on the two-photon absorption (TPA) properties of organic compounds has become an important area of research. In this paper, the physical characteristic of TPA organic materials, the experimental methods for the studying of TPA process are reviewed. The applications of TPA, including up-converted lasing, optical limiting, two-photon fluorescence microscopy, three-dimensional optical data storage and TPA micro-fabrication are discussed.

Keywords TPA cross-section, up-converted lasing, optical limiting, two-photon fluorescence microscopy, three-dimensional optical data storage, micro-fabrication

1 引言

双光子吸收是指在强光激发下,介质分子同时吸收两个光子,从基态跃迁到两倍光子能量的激发态的过程.早在1931年,Göppert-Mayer就从理论上预言了双光子吸收的存在,并用二阶微扰理论导出双光子过程的跃迁几率^[1].但是,直到60年代初激光器出现后,才由Kaiser等首先从实验上证实了双光子吸收过程^[2].他们用聚焦脉冲红宝石激光(694.3nm)抽运CaF₂:Eu²⁺晶体,观察到上转换荧光发射.在随后的几十年里,高峰功率的调Q和锁模脉冲激光器的应用,促进了双光子吸收特性和吸收动力学的实验研究.然而,由于一般材料的双光子吸收截面很小,双光子吸收的实际应用受到限制.

有机分子具有结构多样性和易裁剪性,可以结合

分子设计和有机合成,得到具有某些特定性能的新化合物.近二十年来,伴随着分子工程和有机合成的发展,许多具有优良非线性光学性质的有机材料问世,它们在非线性光学领域的良好应用前景为人们所认识.1995年,电荷转移有机化合物溶液的双光子荧光和激射效率^[3-5]以及电荷转移有机化合物晶体的高亮度双光子荧光^[6]被报道,促进了有机双光子吸收材料制备、结构-性质关系以及双光子效应的应用等研究.一些具有大双光子吸收截面、高上转换激射效率和显著光学限幅效应的新有机材料相继问世^[7-10],有机材料的双光子吸收特性研究蓬勃发展.本文拟对有机材料中的双光子过程、双光子吸收特性的实验表征手段以及双光子吸收效应的应用进行综述.

* 国家自然科学基金(批准号:19934002)、国家重点基础研究基金、广东省自然科学基金资助项目

[†] 通讯联系人. E-mail: stswzhz@zsu.edu.cn

2 双光子过程的理论描述

在强光作用下, 即当介质中的光场强度与分子内的电场(这一电场约为 $10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, 对应于约 $100 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的入射光强)可以相比较时, 许多介质呈现出显著的非线性性质。

介质在强光作用下产生的电极化强度如下式所示:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots, \quad (1)$$

式中 $\chi^{(1)}$ 是介质的一阶电极化率, 即线性电极化率, 为二阶张量, $\chi^{(2)}$ 是二阶电极化率, 为三阶张量, $\chi^{(3)}$ 是三阶电极化率或非线性电极化率, 为四阶张量。

n 阶电极化率 $\chi^{(n)}$ 激励 n 阶非线性光学效应。例如, $\chi^{(2)}$ 引起诸如二次谐波产生、线性光电效应等二阶非线性光学效应, $\chi^{(3)}$ 对应于光克尔效应、四波混频、三次谐波产生、双光子吸收等三阶非线性光学效应。

双光子吸收是一个三阶非线性耗散过程。在这个耗散过程中, 介质与光场之间通过光的吸收和发射交换能量。双光子吸收通常用双光子吸收截面 σ_2 (单位 $\text{cm}^4 \cdot \text{s}$) 表示^[11]:

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2 N} \text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{8\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2} \text{Im}(\gamma), \quad (2)$$

式中 γ 为分子的三阶极化率。

根据上式, 可以运用量子化学方法在分子水平上计算和优化双光子吸收截面, 具体做法如下: 选择适当的量子化学方法确定分子的基态几何构型, 计算分子的基态、激发态偶极矩以及基态和激发态之间的能级差和跃迁矩, 再利用非耦合态态加和 (sum-over-state, SOS) 方法计算分子的三阶极化率, 并由此得出双光子吸收截面。

利用量子化学计算可以对分子的非线性响应的强弱进行预测, 为合成具有大的双光子吸收截面的分子设计提供一定的理论依据和指导。Albota 等采用多参考/双组态相互作用方法和 SOS 方法, 计算了一系列有机分子的双光子吸收截面^[12], 其理论计算结果与实验结果相关性很好。

双光子吸收截面的实验测定, 利用双光子吸收与入射光强的变化关系表达式则更为方便:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\beta I^2(z) - \alpha I(z), \quad (3)$$

式中 α 是线性吸收系数, β 是双光子吸收系数, 与

三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 的虚部有关。

若光强在与传播方向垂直的平面上呈高斯分布, 且介质的线性吸收很小 ($\alpha \sim 0$), 则透射光强 $I(L)$ 为^[7]

$$I(L) = \frac{1}{L\beta} \ln(1 + I_0 L\beta), \quad (4)$$

其中 I_0 是入射光强, L 是光波在介质中传播的距离, 亦即样品的长度。

对于均匀有机溶液, 通过实验测试透射光强随入射光强的改变, 利用 (4) 式拟合实验数据, 可以得出样品的双光子吸收系数 β 。分子的双光子吸收截面 σ_2 与双光子吸收系数 β 的关系为

$$h\nu\beta = \sigma_2 N_A d \times 10^{-3}, \quad (5)$$

式中 N_A 是阿伏加德罗常数, d 为溶液浓度, h 是普朗克常数, ν 是激发光频率。

3 双光子吸收物理特性的测试和实验研究

双光子吸收截面以及双光子诱导荧光是双光子材料的重要特性。目前有多种实验手段用于测试材料的双光子吸收截面, 包括非线性透过率测试方法和瞬态双光子诱导荧光测试方法等。瞬态荧光光谱学实验方法可以用于研究双光子诱导荧光发射动力学特性和激发态性质。下面介绍几种主要实验方法。

3.1 非线性透过率测试

非线性透过率测试方法测试样品的透射光强随入射光强的变化。测试双光子吸收, 要求入射光很强。在强光泵浦下, 要考虑排除其他非线性过程(如激发态吸收、拉曼散射等)对双光子吸收测量结果的影响。对于有机化合物溶液样品, 当入射光强在 $0.3\text{—}300 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内时, 几乎观察不到拉曼散射等非线性效应^[13]。利用飞秒激光系统进行双光子吸收的透射测试, 可以排除激发态吸收等较慢过程的影响。

由于飞秒激光系统普及率远不如皮秒激光系统, 利用皮秒激光系统做双光子吸收的实验有现实意义。但是, 用皮秒激光系统进行双光子吸收透射测试时, 应进行激发态吸收测量, 以消除激发态吸收的影响。

我们发展了一种以皮秒脉冲激光泵浦的光参量放大器(OPA)为宽带可调谐激发光源, 采用透射方法测定双光子吸收截面的方法^[14]。

双光子激发透射的实验装置如图 1 所示。可调

谐激发光源是由一台锁模 Nd:YAG 皮秒脉冲激光器 (continuum, PY61C-10) 产生的三倍频激光泵浦的 OPA. OPA 的调谐范围为 400—2000nm, 单脉冲输出能量约 0.8mJ, 激光脉宽为 40ps. 为在整个波长调谐范围内获得恒定的输出光强, OPA 的出射光首先通过由一对尼科尔棱镜构成的衰减器, 然后分为两束. 弱的一束作为参考光, 直接进入双通道激光能量计 (laser precision corp., Rj-7200) 的一个探头, 以监测激发光的能量. 强的一束光经透镜聚焦于样品中, 光斑直径为 0.95mm, 其透射能量由同一双通道激光能量计的另一个探头探测记录. 为了消除上转换激光的影响, 该探头前放置一块滤可见光透红外光的长通滤色片.

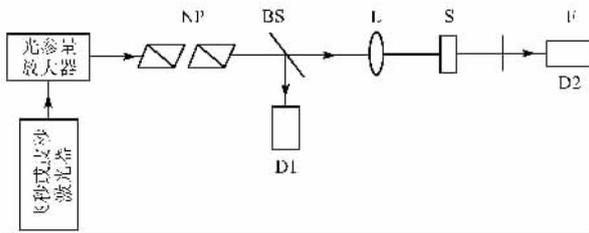


图1 双光子激发透射谱的实验装置

(NP 为尼科尔棱镜, BS 为分束器, L 为透镜, S 为样品, F 为滤色片, D1 和 D2 为双通道激光能量计探头)

利用上述实验装置, 测得在激光激发下样品的透射率 T . 双光子吸收实验所用样品浓度一般高达 10^{-2} mol/L. 浓溶液的线性吸收比稀溶液的强得多, 因此样品在测量波长范围内的线性吸收必须排除. 为了消除浓溶液中线性吸收的影响, 还需测量样品在高浓度下的线性透射 T_{lin} .

当线性吸收较小时, 双光子吸收诱导的非线性透射率可表示为^[7]

$$T_{nonlin} = \frac{T}{T_{lin}} \quad (6)$$

依据上式处理高浓度样品在强光作用下的透射实验数据和线性透射谱数据, 可以得到双光子吸收诱导的非线性透射率随波长变化的实验曲线.

基于双光子吸收理论[(4)式], 高斯光束的非线性透射率可以表示为

$$T_{nonlin} = \frac{K(L)}{I_0} = \frac{\ln(1 + I_0 L \beta)}{I_0 L \beta} \quad (7)$$

根据(7)式拟合非线性透射率的实验曲线, 可获得化合物的波长依赖非线性吸收系数 β . 再由(5)式得到化合物的波长依赖双光子吸收截面 $\sigma_2(\lambda)$, 即化合物的双光子吸收谱. 图2 给出双光子吸收谱测试结果. 比较图2(a)和图2(c), 可以看到, 在

双光子吸收谱中, 700—1100nm 波段内的谱形与线性吸收谱中 350—600nm 波段内的谱形相似. 与线性吸收的峰值波长的两倍相比较, 双光子吸收峰值波长有微小蓝移, 这是由双光子吸收与单光子吸收的选择定则不同所致.

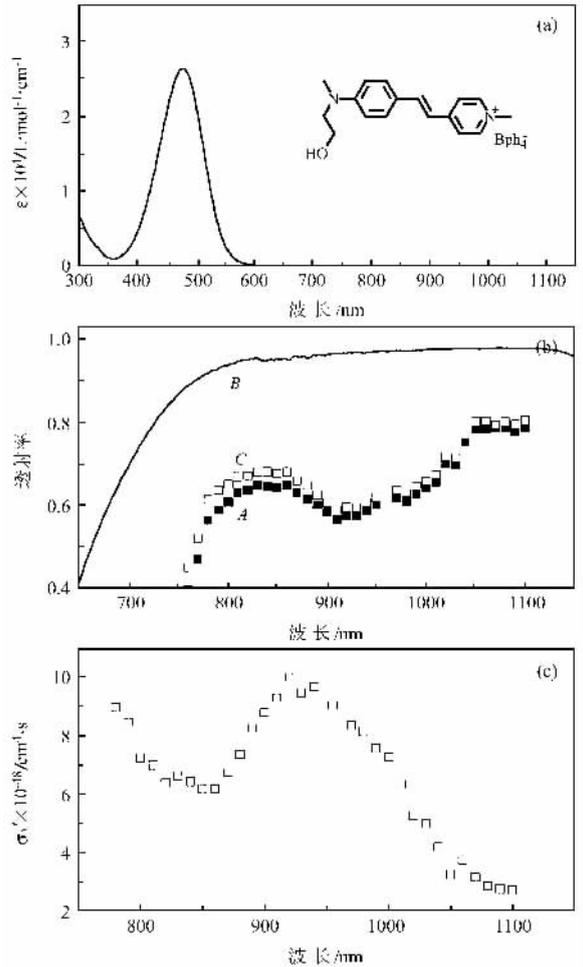


图2

(a) MSMPB/DMF 在 1×10^{-5} mol/L 浓度下的线性吸收谱; (b) 5×10^{-2} mol/L 浓度下的频率依赖透射率曲线, 其中 A 为总的透射谱, B 为 5×10^{-2} mol/L 浓度下的线性透射谱, C 为非线性透射谱; (c) 5×10^{-2} mol/L 浓度下的双光子吸收谱

为排除激发态吸收的影响, 采用抽运探测方法测激发态吸收, 由于这类分子具有宽带谱, 可只用 $1.06\mu\text{m}$ 单波长为代表测量. 对此样品, 在光延迟时间 $>100\text{ps}$ 时, 其透射能量的改变几乎探测不出来. 这一实验结果表明, 在这化合物的上述双光子吸收谱的测试中, 激发态吸收的影响可以忽略.

3.2 双光子诱导荧光法

双光子诱导荧光与入射光强的平方成正比. 可以通过测量化合物受激发后发射的荧光对入射光强

的依赖关系确定双光子吸收截面。

在脉冲光场激发下,时间积分荧光强度可表达为^[15]

$$F \approx \frac{1}{2} \Phi \sigma_{\text{TPE}} g C \frac{8nP^2}{\pi\lambda}, \quad (8)$$

式中 Φ 为实验装置的荧光收集效率 g 是激发光的二阶相关函数 C 是样品的浓度 P 为激发光的平均功率 λ 是激发光波长 n 为样品的折射率 σ_{TPE} 是双光子诱导荧光活性截面,正比于双光子吸收截面 σ_2 ,即 $\sigma_{\text{TPE}} = Y_2 \sigma_2$, Y_2 为双光子诱导荧光量子产率。

一般采用比较法来测定样品的双光子吸收截面。选择某一双光子吸收截面已知的适当物质作为标准样品,则待测样品的双光子吸收截面可表示为

$$\sigma_2 = \sigma_{2\text{cal}} \frac{\Phi_{\text{cal}} Y_{\text{cal}} C_{\text{cal}}}{\Phi Y C} \cdot \frac{n_{\text{cal}} P_{\text{cal}}^2 F}{n P^2 F_{\text{cal}}}, \quad (9)$$

式中有下标“cal”的为标准样品的量,无下标“cal”的为待测样品的量。由实验数据,并根据(9)式,便可得出待测样品的双光子吸收截面。

此法通常用在高量子效率的样品的测量,对那些具有很大的双光子吸收截面但无双光子诱导荧光或双光子诱导荧光很弱的化合物,双光子诱导荧光法不适用。

3.3 瞬态吸收光谱方法

瞬态吸收光谱方法是研究激发态吸收动力学特性的有效光谱方法。这一方法采用抽运-探测技术,将激光器出射的激光分成能量比为1:1的两束,其中一束作为泵浦光,经过一定的光延迟后聚焦于样品中,另一束经过可调节的光延迟后再聚焦于盛有去离子水的池中,产生超连续白光。超连续白光分成两束,分别用作探测光和参考光。探测光也聚焦于样品中并在聚焦区完全被抽运光所覆盖。参考光进入盛有同样样品的参考池。从样品池和参考池透射出来的探测光和参考光聚焦于同一多色仪狭缝的不同点,利用CCD记录多色仪输出的探测光和参考光的光谱。

瞬态吸收谱方法也可以测定双光子吸收截面^[13]:

$$\sigma_2 = \sigma_{2\text{cal}} \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{cal}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{cal}}^{\text{ex}} - \alpha_{\text{cal}}^{\text{gr}}}{\alpha^{\text{ex}} - \alpha^{\text{gr}}} \cdot \frac{C_{\text{cal}}}{C}, \quad (10)$$

式中 ΔA 是瞬态吸收谱的最大值, α^{ex} , α^{gr} 分别为激发态和基态的最大单光子吸收截面, C 是样品的浓度, 标有下标“cal”的为标准样品的量, 无下标“cal”的为待测样品的量。 ($\alpha^{\text{ex}} - \alpha^{\text{gr}}$) 正比于单光子激发下的吸收变化, 可以通过单光子激发瞬态吸收实验确

定。瞬态吸收实验是在强抽运浦光作用前提下进行的, 抽运光使介质分子发生双光子吸收跃迁到激发态, 探测处于激发态的分子对弱探测光的单光子吸收。该方法的优点是, 一个激光巨脉冲便可获得完整的双光子吸收连续谱。

4 有机材料双光子吸收效应的应用

双光子吸收有两个重要特点 (1) 双光子吸收是长波吸收短波发射的过程, 激发光对介质穿透率高, 可有效地减少介质对激发光吸收等的耗散和破坏; (2) 吸收强度与入射光强的平方成正比, 在紧聚焦情况下, 双光子吸收仅仅发生在焦点处 λ^3 (λ 为入射光波长) 大小量级的空间体积内。基于上述特点, 具有大的双光子吸收截面的材料在诸如双光子荧光显微和成像、三维光信息存储、光学微加工、频率上转换激射、光学限幅以及光生物学等许多领域展示出良好的应用前景。

4.1 瞬态荧光与频率上转换激射

频率上转换激射是指在双光子激发下产生的放大自发辐射或腔激射。与相干频率上转换如谐波产生和参量混频相比, 上转换激射的优点有 (1) 不需要相位匹配, 可以比较容易地实现宽范围调谐 (2) 能适用于波导和有机光纤系统。有机材料中的双光子抽运激射与传统的单光子抽运激射相比, 其优点在于抽运光波长为常用固体激光波长, 无须对固体激光先倍频。近年来, 有机材料的双光子诱导荧光和上转换激射研究活跃。我们报道了多种有机化合物的双光子诱导荧光特性和上转换激射效率^[9]。

利用图3所示的时间分辨荧光光谱实验装置, 我们研究了一系列有机化合物的荧光, 这些化合物的时间分辨荧光实验结果见表1。图4和图5给出了双光子诱导荧光谱的例子。实验结果表明, 这类电荷转移化合物的荧光寿命都只有几十至几百皮秒, 比Rh6G的荧光寿命小两个数量级。

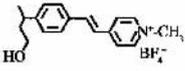
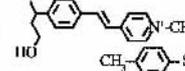
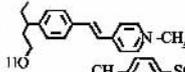
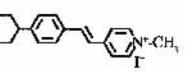
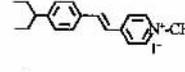
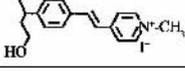
短荧光寿命的特点决定了这些有机化合物的上转换激射必须用皮秒激光抽运。上转换激射效率的实验装置同图1所示(其中F换成滤红外透可见光的滤色片)。

利用皮秒激光为抽运源, 我们获得了比过去已报道的最高上转换激射效率^[7,16]高三倍的结果。

实验中上转换激射效率按下列公式计算:

$$\eta = \frac{E_{\text{out}}}{E_{\text{pump}}}, \quad (11)$$

表1 一组有机化合物的线性吸收、双光子诱导荧光和上转换激光特性以及上转换激光效率*

化合物及结构式	$\lambda_{\lambda_{max}}/nm$	$\lambda_{E_{max}}/nm$	$\lambda_{L_{max}}/nm$	τ/ps	$\eta/(%)$
 ASPBF	478	646	628	93	12.6
 HMASPS	476	635	626	67	8.4
 HEASPS	481	639	629	65	9.1
 PSPI	482	641	637	108	9.8
 EDASPI	482	640	624	110	10.7
 HRASPI	476	645	633	120	7.1

* λ_{Amax} 为线性吸收峰波长 λ_{Emax} 为双光子诱导荧光峰波长 λ_{Lmax} 为上转换激光峰波长

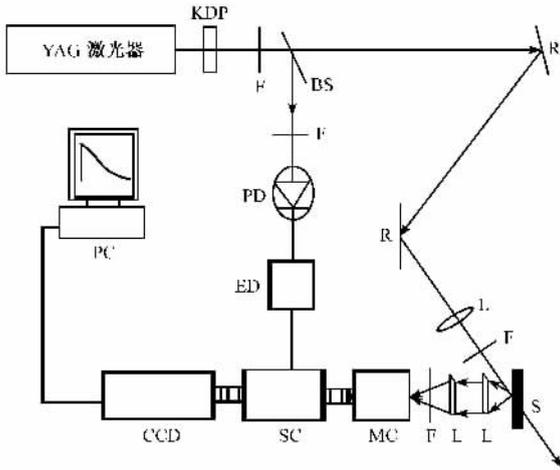


图3 时间分辨荧光光谱实验装置图

[BS 为分束器 ;R 为反射镜 ;L 为透镜 ;S 为样品 ;F 为滤色片 ; PD 为光电二极管 ;ED 为电延迟系统 ;MC 为单色仪 ;SC 为条纹相机(Hamamatsu C1587 型 ,时间分辨 2ps);CCD 为电荷耦合器件]

式中 E_{out} 表示上转换激光输出能量 , E_{pump} 表示输入的抽运能量. 有的参考文献用吸收的抽运能量代替输入的抽运能量 ,自定义为纯上转换激光效率. 对同一结果 ,用纯上转换激光效率表示 ,其数值可大 5 倍以上.

表 1 给出的实验结果表明 ,在 1064nm 皮秒激光抽运下 ,这些化合物具有很高的上转换激光效率. 在同样实验条件下 ,Rh6G 的上转换激光效率仅为

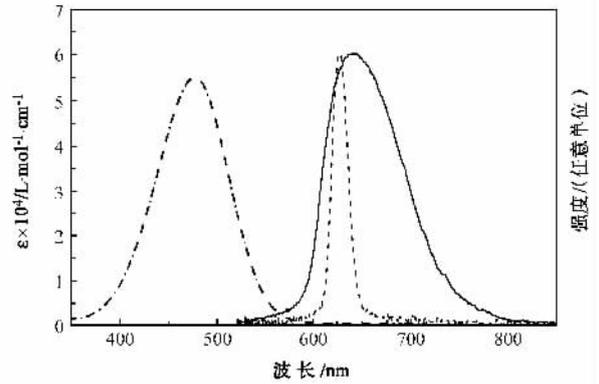


图4 ASPBF 的双光子诱导荧光谱(——) ,上转换激光谱(-----)以及线性吸收谱(---·---)

0.4% ,ASPBF 的上转换激光效率高达 12.6% ,是 Rh6G 的 30 倍.

用 Nd:YAG 调 Q 激光器(spectra - physics GCR series ,脉冲的时间宽度 10ns)对这样一类短寿命的新化合物进行了对比实验. 长寿命的荧光物质 Rh6G 在纳秒激光和皮秒激光抽运下 ,上转换激光效率基本相同. 而在纳秒激光抽运下 ,上述新化合物的激光效率与 Rh6G 同一数量级 ,远小于皮秒激光抽运下的激光效率.

上述实验结果表明 ,当激发源的脉宽与样品的荧光寿命相接近时 ,可产生高的上转换激光效率.

4.2 光学限幅

光限幅效应是指在弱入射光强下 ,材料具有高

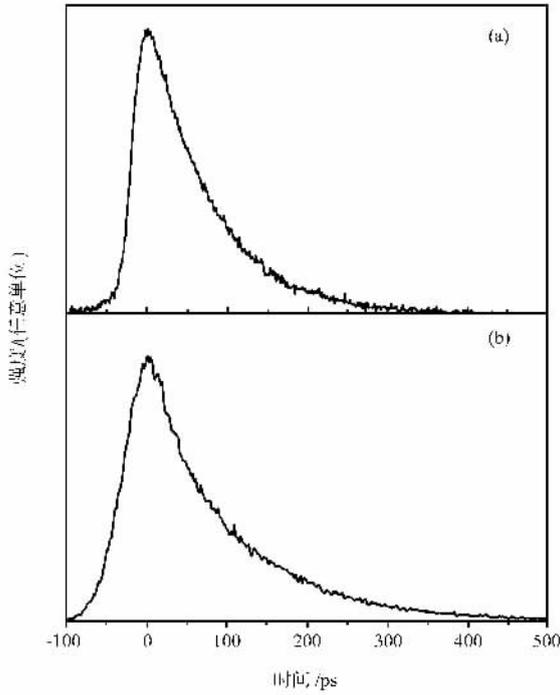


图5 ASPBF的荧光时间衰减曲线
(a)单光子激发 (b)双光子激发

透射率,当入射光强增大到一定程度时,由于材料的某些非线性特性,其透射率明显下降,使透射光强被限制在一定范围内。

光限幅器件可以分为主动和被动型两大类。主动光限幅利用外部反馈机制主动地控制透射光强,但对于实际应用,这种机制的响应速度太慢。被动光限幅则利用材料的非线性特性,透射光强随入射光强变化而改变。被动光限幅的机理主要有:反饱和吸收、多光子吸收、光折变和非线性散射以及半导体中的载流子吸收。其中反饱和吸收和多光子吸收与光限幅化合物的化学性质密切相关。所以,反饱和吸收和多光子吸收机理在分子工程和材料探索中备受关注。

双光子吸收限幅原理:双光子吸收与入射光强的平方成正比,随入射光强的增大,物质的吸收显著增大。以有机化合物 MSBBI 和 BASMI 为例^[10],此化合物在 800—1100nm 宽波段内具有很大的双光子吸收截面,但其单、双光子激发荧光很弱,因此这两个化合物不适合用作发光材料,适合用作光限幅材料。用图 1 所示的实验装置,以 Nd:YAG 激光器为抽运源,测得如图 6 所示的透射光强随入射光强变化的曲线。利用强度依赖的透射光强公式(4)拟合实验数据,可得到样品的双光子吸收系数 β ,再利用(5)式可计算出双光子吸收截面 σ_2 ,其结果列于

表 2。表 2 中, σ_2 的单位是 cm^4/GW , σ_2' 的单位是 $\text{cm}^4 \cdot \text{s}$, σ_2 和 σ_2' 的单位可以通过公式 $\sigma' = h\nu\sigma$ 进行转换。在公式 $\sigma' = h\nu\sigma$ 中, ν 是频率,单位是 Hz。

表 2

1064nm 激光抽运下,化合物 MSBBI 和 BASMI 的双光子吸收数据

脉冲的时间脉宽	化合物	$\beta/(\text{cm}^4/\text{GW})$	$\sigma_2 \times 10^{-20}$	$\sigma_2' \times 10^{-48}$
55 ps	MSBBI	1.42	4.8	9.2
	BASMI	1.54	5.2	9.8
10 ns	MSBBI	11.58	38.46	71.8
	BASMI	22.93	76.15	142.2

化合物 MSBBI 和 BASMI 的强度依赖透射率曲线示于图 7。由图 6 和图 7 可见,基于双光子吸收的理论拟合与实验结果符合很好,这表明这两个化合物的限幅效应主要基于双光子吸收。

用调 Q Nd:YAG 激光器对这两个化合物进行对比光限幅实验。我们发现,测得的纳秒激光抽运下的表观双光子吸收截面比皮秒激光抽运下的表观双光子吸收截面大一个量级(结果见表 2),光限幅效应也更显著。

纳秒激光抽运下,有机化合物的表观双光子吸收截面增大这一现象在许多文献中有过报道^[5,17]。Das 等提出激发态吸收理论模型^[18],认为分子通过双光子吸收从基态跃迁到激发态,在激发态还可以再吸收一个光子再跃迁到更高激发态,长脉宽的激光抽运(如纳秒激光)有利于这一激发态的线性吸收,从而使分子的表观双光子吸收截面增大。我们通过激发态吸收抽运-探测实验结果表明,这些化合物分子在 1064nm 激光抽运下的激发态吸收几乎观察不到。再者,在纳秒激光抽运下,基于双光子吸收的理论拟合与实验结果仍然符合很好。因此,这两个化合物在纳秒激光抽运下表观双光子吸收截面增大并非由于激发态吸收造成,仍主要基于双光子吸收。我们认为溶液在纳秒激光抽运下的自聚焦效应不可忽略,为此进行了纳秒脉冲激光抽运下的自聚焦实验,并进行了皮秒激光抽运下的对比自聚焦实验。

在自聚焦实验中,样品盛在 1cm 厚四面透光的比色皿中,分别以调 Q Nd:YAG 激光器和锁模 Nd:YAG 激光器的基频光为抽运源。出射的基频光经分束器分为两束,弱的一束作为参考光,直接进入激光能量计的探头以监测激发光的能量。强的一束光经透镜聚焦于样品中(靠池壁)。用显微系统从样品池侧面将样品中的光束图像放大,利用 CCD 拍摄记录。结果表明,在纳秒脉冲激光抽运下,产生了强自聚焦现象,而在皮秒激光抽运下,则自聚焦不明显。因此,我们认为,纳秒激光抽运下的自聚焦效应使溶

4.3 双光子荧光显微和成像

1990年,美国康奈尔大学 Denk 等提出将双光子激发现象应用到共焦激光扫描显微镜中^[19],开辟了双光子荧光显微和成像这个崭新的领域。

双光子共焦显微镜与单光子共焦显微镜相比具有许多突出的优点 (1)双光子共焦显微镜可以采用波长比较长的、在生物组织中穿透能力比较强的红外激光作为激发光源,因此可以解决生物组织中深层物质的层析成像问题 (2)由于双光子荧光波长远离激发光波长,因此双光子共焦显微镜可以实现暗场成像 (3)双光子荧光可以避免普通荧光成像中的荧光漂白问题和对生物细胞的光致毒问题; (4)双光子跃迁具有很强的选择激发性,有利于对生物组织中一些特殊物质进行成像研究 (5)双光子共焦显微镜具有更高的横向分辨率和纵向分辨率.另外,由于材料的双光子吸收强烈地与激发光强的平方相关,因而在紧聚焦的条件下,双光子吸收仅局限于物镜焦点处的空间体积小 λ^3 的小范围内,甚至不使用共焦小孔,就能得到高清晰的三维图像,使共焦显微镜的设计大为简化,易于操作。

基于上述优点,加之使用较长波长的光来激发样品,可以避免紫外光对样品的伤害和使用复杂的紫外光学元件的许多限制,同时可以延长对活体生物样品的观察时间,双光子共焦激光扫描显微镜为研究氨基酸、蛋白质和神经递体 (neuro transmitter) 等提供了独特而重要的方法.例如,Denk 等用波长为 630nm 的激光进行双光子激发,获得了分辨率达 200nm 的猪肾细胞分裂期染色体的荧光像^[19].因此,双光子荧光显微成像术成为生物分子检测^[20]、活性细胞的超分辨率层析成像^[21-23]等研究的重要工具。

常规的双光子共焦显微和成像,通常采用传统的荧光物如荧光素等作为双光子荧光发射体.这些荧光物的双光子吸收截面较小,在实验中必须采用高强度激光激发高浓度的荧光物的措施来获得足够强的上转换荧光,这样加大了活体生物样品的观测难度.因此,寻求具有高荧光量子产率和大双光子吸收截面的材料是这个领域的热点.例如 2001 年, Ventelon 等在二氢菲衍生物中获得了荧光量子产率高达 86% 和双光子吸收截面是荧光素分子 1000 多倍的结果^[23].这些研究的深入将会对双光子共焦显微和成像技术的发展产生相当大的促进作用。

4.4 三维光信息存储和光学微加工

计算机技术和信息技术的飞速发展对信息的存储技术提出了存储密度高、读写速度快的要求.一维

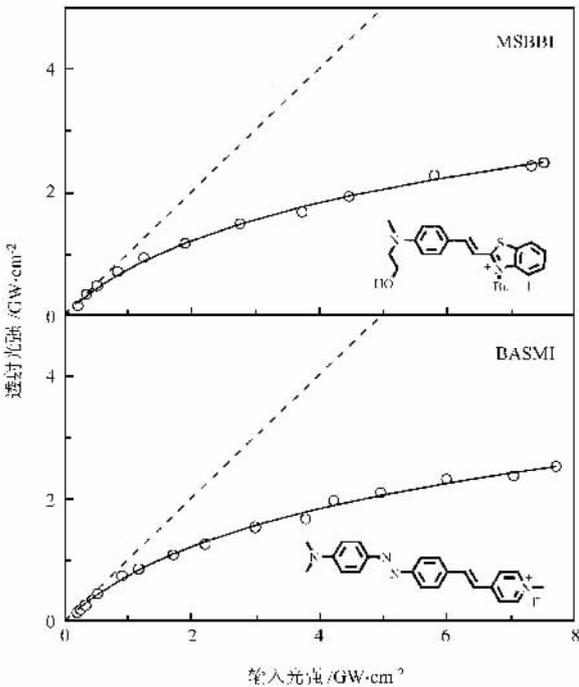


图6 浓度为 0.05mol/L 的 MSBBI/DMF 和 BASMI/DMF 溶液在皮秒激光抽运下透射光强随入射光强的变化 (○为实验结果 实线为基于双光子吸收的拟合曲线 虚线对应于 $\sigma=0$ 的线性吸收)

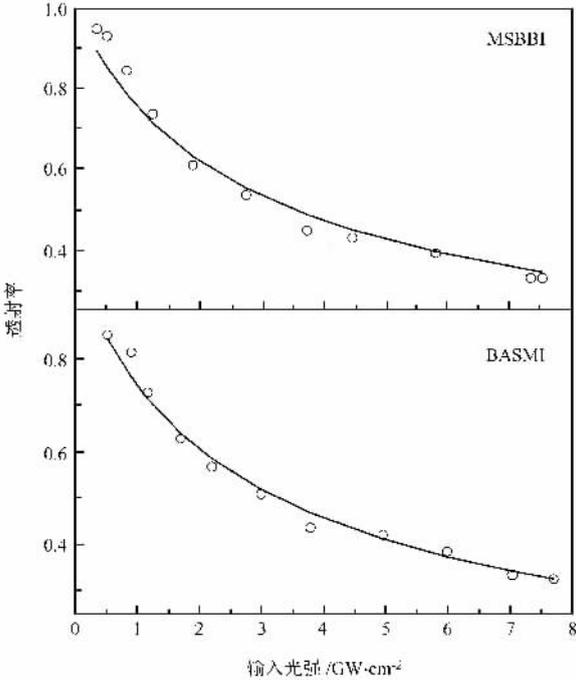


图7 浓度为 0.05mol/L 的 MSBBI/DMF 和 BASMI/DMF 溶液在皮秒激光抽运下强度依赖透射率 (○为实验结果 实线为拟合曲线)

液样品中光强显著增强,光束截面大大变小没被考虑,从而误算出增大的双光子吸收截面。

光存储信息密度与 $1/\lambda$ 成正比,而二维光存储信息密度则与 $1/\lambda^2$ 成正比. 现有的密度最高的存储技术是以光盘为代表的二维光存储,使用可见或红外光可以实现 10^8 bits/cm² 的数据密度存储. 三维光存储的密度可以提高到 10^{12} — 10^{13} bits/cm²,前景诱人.

三维光存储方法有光折变介质中的全息记录^[24]、烧孔^[25]、光子回波^[26]以及双光子吸收数据存储^[27-29]. 双光子吸收光存储的优点是(1)存储密度高(2)读写速度快(3)随机进入(4)造价低.

基于双光子吸收的光存储是利用双光子吸收后介质的某种光学性质(如吸收、荧光、折射率等)发生变化来实现光学数据存储. 读写方式也是双光子吸收光存储的一个重要组成部分. 1989年,Rentzepis等以掺杂光致变色有机分子的聚合物为记忆材料进行了双光子吸收光存储研究^[27,28]. 用Nd:YAG激光器的基频光及其倍频光两束不同波长的光同时垂直入射样品,焦点处的有机分子发生双光子诱导结构变化,从而实现信息的写入,而信息的读取则是通过检测样品中的已写区(written region)在Nd:YAG激光器基频光抽运下双光子诱导荧光来完成.

在含有引发剂与聚合单体的体系内,利用双光子吸收引发聚合可以实现光数据存储,还可以实现三维光学微加工. 由于在紧聚焦条件下,双光子吸收局域于焦点处 λ^3 (λ 为入射光波长)大小量级的空间体积内,因此双光子吸收引发的聚合反应也就发生在这一局域体积内,而焦点外的其他区域则不发生任何变化. 聚合物与非聚合物的荧光、溶解度等物理性质明显不同,利用这一点,可以通过移动焦点在样品内的位置来进行三维光学微加工和数据存储. 1999年,Cumpston等用Stilbene衍生物作为双光子光敏剂引发丙烯酸酯单体的聚合,实现了用微机电系统控制的三维周期结构微结构制作^[29]. 2001年,Kawata等用飞秒激光作为激发源活化光引发剂,诱导丙烯酸酯聚合,用比传统光刻技术大大缩短的时间制作出更高空间分辨率的微结构——微米牛和能工作的微机电系统——微米振子^[30]. 基于双光子吸收的三维可控光致聚合在三维光存储、三维光子晶体制作、微机电系统制作上必将发挥传统光刻技术和电子束技术不能比拟的优势.

5 结束语

双光子吸收效应的理论、实验及其应用研究的深入,激起了人们对双光子吸收材料制备和研究的热情. 伴随着有机合成技术的进步和材料科学的发

展,必将有更多类型的具有大的双光子吸收截面的材料的问世. 有理由相信,随着材料、激光技术以及有关机械技术等的发展,双光子吸收效应的应用特别是双光子荧光显微和成像、三维光信息存储和光学微加工将得到更大的发展.

参 考 文 献

- [1] Göppert-Mayer M. *Ann. Physik*, 1931, 9 : 273
- [2] Kaiser W, Garrett C G B. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7 : 229
- [3] Zhao C F, He G S, Bhawalkar J D *et al.* *Chem. Mater.*, 1995, 7 : 1979
- [4] He G S, Xu G C, Prasad P N. *Opt. Lett.*, 1995, 20 : 435
- [5] He G S, Zhao C F, Bhawalkar J D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67 : 3703
- [6] Wang H Z, Zheng X G, Mao W D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66 : 2777
- [7] He G S, Yuan L X, Cui Y P *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1997, 81 : 2529
- [8] Kim O K, Lee K S, Woo H Y *et al.* *Chem. Mater.*, 2000, 12 : 284
- [9] Wang H Z, Lei H, Wei Z C *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 324 : 349
- [10] Lei H, Wang H Z, Wei Z C *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333 : 387
- [11] Dick B, Hochstrasser R M, Trommsdorff H P. In: Chemla D S, Zyss J. ed. *Nonlinear Properties of Organic Molecules and Crystals*. Orlando: Academic Press, 1987, Vol. 2, 167
- [12] Albota M, Beljonne D, Bredas J L *et al.* *Science*, 1998, 281 : 1653
- [13] Oulianov D A, Tomov I V, Dvornikov A S *et al.* *Opt. Commun.*, 2001, 191 : 235
- [14] Lei H, Huang Z L, Wang H Z *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 352 : 240
- [15] Xu C, Webb W W. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13 : 481
- [16] Abbotto A, Beverina L, Bozio R *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, 12 : 1963
- [17] Oberle J, Bramerie L, Jonusaikas G *et al.* *Opt. Commun.*, 1999, 169 : 325
- [18] Das G P, Vaia R, Yeates A T *et al.* *Syn. Metal.*, 2001, 116 : 281
- [19] Denk W, Webb W W, Strickler J H. *Science*, 1990, 248 : 73
- [20] Nie S, Chiu D T, Zare R N. *Science*, 1994, 266 : 1018
- [21] Svoboda K, Denk W, Kleinfeld D *et al.* *Nature*, 1997, 385 : 161
- [22] Maiti S, Shear J B, Webb W W *et al.* *Science*, 1997, 275 : 530
- [23] Ventelon L, Charier S, Moreaux L *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40 : 2098
- [24] Liphardt M, Goonesekera A, Jones B *et al.* *Science*, 1994, 263 : 367
- [25] Moerner W E ed. *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Application*. Berlin: Springer, 1987
- [26] Kim M K, Kachyu R. *Opt. Lett.*, 1989, 14 : 423
- [27] Parthenopoulos D A, Rentzepis P. *Science*, 1989, 245 : 843
- [28] Dvornikov A S, Rentzepis P. *Opt. Commun.*, 1997, 136 : 1
- [29] Cumpston B H, Ananthavel S P, Bsrflow S *et al.* *Nature*, 1999, 398 : 51
- [30] Kawata S, Sun H B, Tanaka T *et al.* *Nature*, 2001, 412 : 697