

聚合物基质中 TMP 分子的光谱烧孔 特性研究*

陈凌冰 赵有源 王国益 潘玉莲 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

房建华 李军 潘道成

(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

提要 本文报道聚合物基质中四一对甲氧基苯基卟吩在液氦温度下的持久性光谱烧孔。考察了光谱孔的功率饱和与功率加宽效应。测量了成孔的动力学过程和光致擦除规律。对实验结果进行了拟合计算和讨论。

关键词 持久性光谱烧孔, 四一对甲氧基苯基卟吩, 频域光存贮

Persistent spectral hole-burning of tetramethoxyphenyl porphin in a polymeric host

CHEN Lingbing, ZHAO Youyuan, WANG Guoyi, PAN Yulian, LI Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

FANG Jianhua, LI Jun, PAN Daocheng

(Department of Applied Chemistry, Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Persistent spectral hole-burning is reported for the organic guest molecule 5, 10, 15, 20-tetra-(p-methoxyphenyl) porphin (TMP) imbedded in polymethylmethacrylate (PMMA) host at liquid helium temperature. The effects for power saturation of hole depth and power broadening of hole width were observed. Hole growth dynamics was investigated and the process of light induced hole erasing was measured. Theoretical fits to the experimental data were carried out and hole burning mechanism of the system was discussed.

Keywords persistent spectral hole-burning, tetra-(p-methoxyphenyl) porphin, frequency-domain optical storage

1 引言

固体基质中, 杂质分子微观环境的差别, 导致了光谱线的非均匀加宽。利用持久性光谱烧

收稿日期: 1992年5月14日; 收到修改稿日期: 1992年7月8日。

* 国家 863 计划基金及国家自然科学基金资助课题。

孔这一非线性光谱技术,把信息存入非均匀加宽谱线的新颖设想,已经引起学术界的广泛重视,形成了一个“频域光存贮”的热门研究领域^[1]。十几年来,已发现几十种有机、无机材料具有持久性光谱烧孔这一特性^[2~7],但这些材料离实用的要求还有较大差距,深入地研究材料体系的烧孔特性和所涉及的物理过程和化学过程,有助于揭示光谱烧孔的机制和规律,为材料的开发和应用探索提供理论技术基础。本文报道聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质中 5,10,15,20-四-(对甲氧基苯基)卟吩(TMP)分子在 4.2 K 温度下的持久性光谱烧孔特性研究。测量了有关的烧孔参数,考察了功率特性、成孔和擦除的动力学过程,并进行了拟合计算。

2 测试方法

烧孔和检测的实验装置同文献[8]中所述。为了获得狭窄而长寿命的光谱孔,实验在液氮温度(4.2 K)下进行。实验样品 TMP/PMMA 制备成厚度约 0.5 mm 的薄膜,其中 TMP 分子浓度为 5×10^{-6} mol/g,在材料中处于基质隔离状态。烧孔光源采用 Ar⁺ 激光(Coherent INOVA 10)泵浦的可调谐染料激光器(CR-599-21 型)。线宽 0.01 nm 的输出光束被聚焦到浸没于液氮杜瓦瓶中的样品上进行烧孔。利用可变衰减器和电子定时器调节烧孔功率和曝光时间。光谱孔的检测以卤灯为光源,采用单色仪(JOBIN YVON HR-1500 型)作为色散仪器进行透射光谱测量。光电倍增管的输出信号经过锁相放大器(SR-510 型)放大后,由计算机(AST P286 型)进行数据采集和处理。

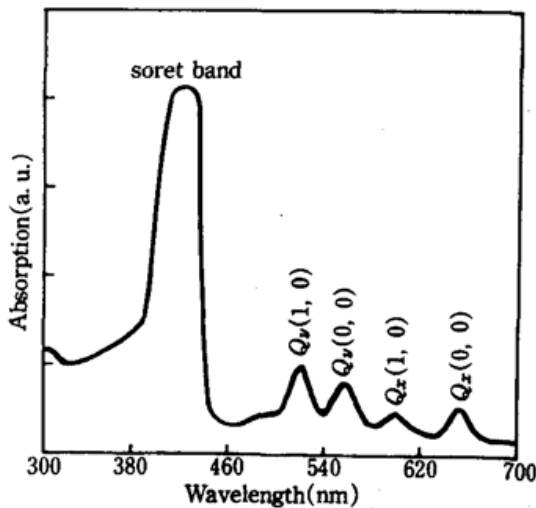


Fig. 1 Absorption spectrum of TMP/PMMA at room temperature

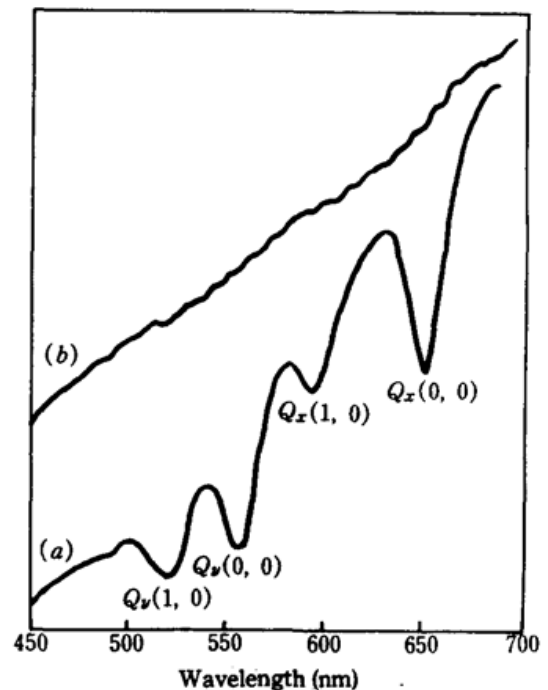


Fig. 2 Transmission spectrum of TMP/PMMA at 4.2 K (a) and emission spectrum of the light source for the measurement (b)

3 实验结果

3.1 吸收光谱和非均匀线宽

为了解体系的能级结构和光谱性质,我们分别用 Beckman 紫外/可见分光光度计测量了体系的室温吸收光谱(见图 1),并用卤钨灯-单色仪系统测量了样品在 4.2 K 温度下处于 450~700 nm 波段的透射光谱(见图 2)。由于后者未对光源的发射谱强度分布及单色仪的响

映了在较强的激光束作用下 TMP 分子选择吸收的功率饱和与谱线的功率加宽效应。

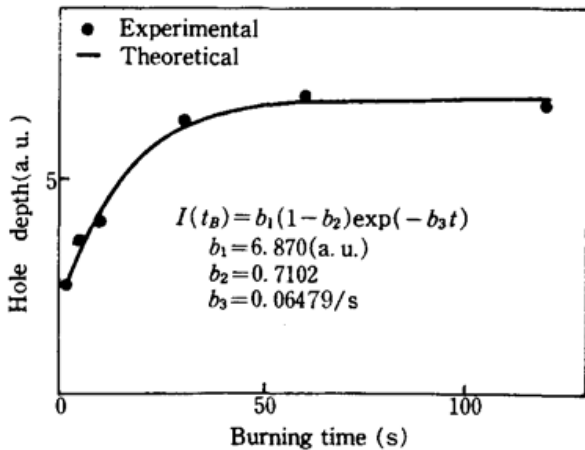


Fig. 5 Hole growth dynamics: dependence of hole depth on burning time with burning wavelength 649.92 nm and burning power 5.6 mW fixed. The curve is a theoretical fit to the experimental data

3.4 成孔的动力学过程

只改变烧孔的曝光时间 t_B 而维持其他测试条件不变, 逐次测量烧孔光谱, 可以得到光谱孔的时间演化特征。图 5 描述了孔深随烧孔时间变化的规律(测量是在 $\lambda_B = 649.92$ nm, $P_B = 5.6$ mW 的情况下进行的)。由图 5 可知, 孔深的增长是一个非线性过程: 起初成孔的速率很快, 然后逐渐变缓, 最后孔深趋向饱和, 成孔速率趋向于零。我们对上述实验数据进行了拟合计算, 发现可用公式

$$I(t_B) = b_1(1 - b_2 e^{-b_3 t_B}) \quad (1)$$

反映成孔的动力学特性。公式(1)中, $I(t_B)$ 表示探孔测量中样品在烧孔波长 λ_B 处的透射光强; t_B 为烧孔的曝光时间; b_1, b_2, b_3 为待定常数。这里, b_1 与烧孔“烧到孔底”, 即达到饱和时样品的透射率有关; $b_1(1 - b_2)$ 与烧孔之前的透射率有关; 而 b_3

则代表了孔深饱和过程的快慢, 它的倒数可定义为该实验条件下的特征饱和时间 τ 。图 5 中的曲线是对实验数据点的拟合结果, 对应于 $b_1 = 6.870$ (a. u.), $b_2 = 0.7102$, $b_3 = 6.479 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 故相应的孔深饱和时间 τ 为 15.4 s。

3.5 擦除特性

可擦除是信息存贮的一项基本要求, 对擦除过程的研究还有助于搞清基质材料中吸收中心分子所经历的微观过程。我们发现, TMP/PMMA 体系的光谱孔可以采用光致和升温两种方法擦除, 而且擦除之后样品的烧孔性能不变。升温擦除是使样品回到室温后再降温到 4.2 K, 探测表明, 原先的光谱孔已不复存在。光致擦除则是在 4.2 K 和适当强度的卤钨灯照射下进行的。卤钨灯的能谱包括从红外到紫外的整个谱区, 未加滤光处理。图 6 表示用 $\lambda_B = 647.7$ nm, $P_B = 4$ mW 的激光烧孔 1 min 之后, 以卤钨灯辐照, 同时用可编程单色仪反复测量到的透射光谱, 时序从上到下, 可以看到光谱孔逐渐地衰减的过程。实验是在孔径 $\phi = 3$ mm 的样品上进行的。卤钨灯辐照功率约为 2.3 mW, 单色仪在光谱孔所在区域内每隔 1 min 扫描 1 次。图 7 是上述实验测得的孔深与白光辐照时间的关系。拟合计算表明, 白光辐照导致孔深以指数规律衰减, 满足

$$I(t) = c_1 e^{-c_2 t} + c_3 \quad (2)$$

的关系。公式(2)中 $I(t)$ 为透射光强; t 为白光辐照时间; c_1, c_2, c_3 为待定常数。在上述实验条件下, 得 $c_1 = 14.34$ (a. u.), $c_2 = 0.2307 \text{ min}^{-1}$, $c_3 = 2.108$ (a. u.)。图 7 中的曲线是拟合结果。可以看出, 实验数据与拟合曲线符合甚好。这说明, 在所涉及的时间范围内, 光致擦除是一个相当好的单指数过程。这提示在低温下的擦除反应基本上是单通道的。

3.6 孔的寿命和材料的稳定性

我们还考察了光谱孔在液氮温度下的保存时间。发现在杜瓦瓶的容积能够维持 4.2 K 低温的几个小时之内, 已经烧好的光谱孔始终存在。说明 TMP/PMMA 的光谱孔是稳定的。关于样品本身的化学稳定性, 经测试发现, 存放于干燥器内长达两年多的样品, 其间经过多次的测

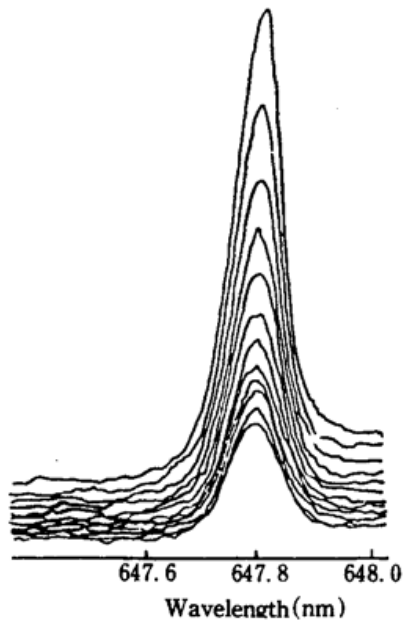


Fig. 6 Light induced hole erasing. From top to bottom : the hole spectra are measured every one minute after burning while the sample is irradiated with a white source

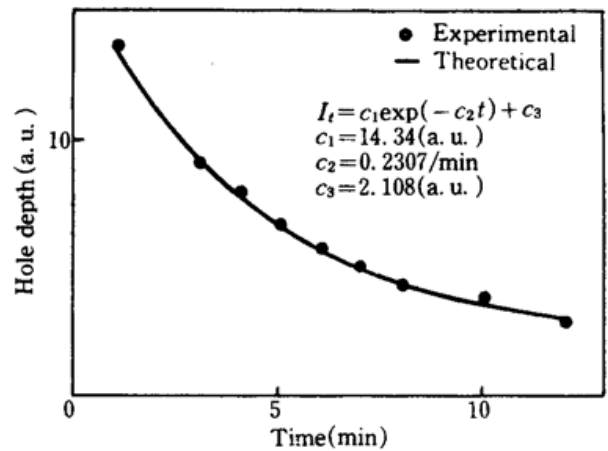


Fig. 7 Hole depth as a function of white light erasing time. The erasing exposure intensity is 2.3 mW/7 mm². The curve is a fit to the experimental points

量使用,仍能烧出品质优良的光谱孔来。

4 讨 论

获得狭窄光谱孔的物理机制是单色激光束选择泵浦非均匀加宽体系中的一个均匀加宽子集。我们认为光谱孔持久保存的关键,对本文的样品体系而言,是激发态的 TMP 分子发生了质子转位变构的光化学反应,对应于卟吩共轭大环中心两个质子的连线方向发生 90° 旋转。这一机制对 H₂P 已被很好地证明,有关实验还测得了变构的产物并且确定了基态势垒的高度^[10,11]。考虑到 TMP 与 H₂P 在分子结构和光谱特征上的相似性,可以判断上述烧孔机制推论的合理性。

从严格的孔宽测量,可以获得均匀宽度和消相时间这两个表征基质材料性质的重要参数。

实验测得的孔宽会受到多种因素的影响而产生附加宽度。为获得均匀宽度,必须把测量结果外推到零功率、零曝光时间、零温度的极限。由于烧孔和探孔包含着光与物质的两次作用,孔宽等于均匀宽度的 2 倍。从本实验测得的最窄孔宽 0.015 nm 可知,在 4.2 K 温度下, Q_x(0,0) 带零声子线的均匀宽度 $\Delta\nu_h \leq 0.007$ nm, 式中的不等号是由于考虑到还没有彻底排除谱线加宽的影响。

均匀宽度,作为密度矩阵非对角元的衰减因子,满足

$$\Delta\nu_h = 1/\pi T_2$$

的关系。式中的 T₂ 为对应的分子激发态在 PMMA 基质中的消相时间。因此,从我们的实验可以推出消相时间的下限,即 $T_2 \geq 6 \times 10^{-11}$ s。

参 考 文 献

- 1 W. E. Moerner, W. Lenth *et al.*, in : 《Topics in Current Physics Vol. 44》, Persistent spectral hole-burning : Science and Applications, ed. W. E. Moerner (Springer, Berlin, 1988), ch. 7
- 2 R. M. MacFarlane, J. V. Vial, *Phys. Rev. B*, **B34**(1), 1(1986)
- 3 T. P. Carter, C. Brauchle *et al.*, *Opt. Lett.*, **12**, 370(1987)
- 4 N. Kishii, N. Asai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1), 16(1988)
- 5 B. Dick, *Chem. Phys. Lett.*, **143**(2), 186(1988)
- 6 M. Mitsunaga, R. Yano *et al.*, *Opt. Lett.*, **16**(23), 1890(1988)
- 7 S. Arnold, C. T. Liu *et al.*, *Opt. Lett.*, **16**(6), 420(1991)
- 8 陈凌冰, 赵有源 *et al.*, *光学学报*, **12**(4), 336(1992)
- 9 M. Gouterman, in 《The Porphyrins III, Part A, Physical Chemistry》, ed. D. Dolphin, 11~16
- 10 S. Voelker, J. H. Van der Walls, *Mol. Phys.*, **32**, 1703(1976)
- 11 R. J. Abraham, G. E. Hawkes *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **16**, 1483(1974)