

频域光存储偏振极化成孔动力学的研究*

赵有源 罗 晓 陈凌冰 李剑钊 李富铭

(复旦大学物理系三束材料改性开放实验室, 上海 200433)

提要 报道用偏振光谱对频域存储有机材料 THP/PMMA 进行持久性光谱烧孔, 获得了一般方法难以得到的 400% 以上孔深的各向异性孔。着重讨论固体偏振光谱烧孔理论及快速成孔机理, 并在实验上观察到各向异性成孔动力学过程, 理论和实验上得到很好的拟合。展示了偏振光谱烧孔技术在频域光存储和固体高分辨光谱应用的良好前景。

关键词 频域光存储, 各向异性孔, 偏振光谱

1 引 言

固体中持久光谱烧孔 (PSHB) 不仅可用于固体材料的高分辨中光谱分析, 还可应用于光信息存储^[1,2], 这引起人们极大的兴趣, 并形成了一个热门的研究领域。尽管目前已在有机和无机的几十种材料中发现了烧孔, 但离实际应用还有很大差距, 因此深入研究烧孔的物理和化学过程, 高信噪比和快速烧孔技术及机制, 在当前就显得相当重要和迫切。本文就是在获得有机和无机材料的永久性光谱烧孔的基础上^[3,4], 进一步进行的探讨。

固体持久光谱烧孔同气体光谱烧孔一样, 遇到要提高读孔信噪比 (SNR) 的问题。在气体饱和光谱中引入偏振光谱技术后^[5], 得到了大大优于饱和光谱的信噪比。有人将这种技术用于固体的 PSHB 材料中^[6], 以期提高 SNR。为了深入研究烧孔机理和提高信噪比, 我们首次用连续调谐激光作光源, 将偏振光谱烧孔技术用于有机单光子材料 THP/PMMA 和 TMP/PMMA 中, 结果对于低吸光情况下, 用一般方法很难得到的烧孔而运用偏振光谱法获得了 400% 的孔深的各向异性孔。

由于固体材料持久性光谱烧孔与气体的瞬态烧孔有本质的区别, 有关的偏振光谱理论必须结合 PSHB 材料的烧孔机制构造模型。本文侧重讨论各向异性成孔动力学过程, 在理论和实验上进行比较, 总结在烧孔过程中的极化规律。

2 理论方法

假设烧孔材料中客体分子的跃迁偶极矩 M 在烧孔前是杂乱分布的, 由实验坐标中 Euler 角 $\Omega_\mu = \{\alpha_\mu, \beta_\mu, \gamma_\mu\}$ 表示, 为方便起见有时也用跃迁偶极矩方向上的单位向量 e_μ 表示。烧孔材料的非均匀加宽谱线由分布函数 $P(\omega_0, \Omega_\mu, t)$ 表示。单个吸收中心的极化张量与跃迁偶极矩有

* 国家科委 863 项目资助课题。

收稿日期: 1993 年 9 月 13 日; 收到修改稿日期: 1993 年 12 月 27 日

关^[5],可表示为

$$|\alpha(\Omega_\mu, \omega - \omega_0) = \alpha(\omega - \omega_0) \cdot \mathbf{e}_\mu \times \mathbf{e}_\mu = \frac{D\mu^2}{\hbar[2(\omega - \omega_0) - i\Gamma]} \cdot \mathbf{e}_\mu \times \mathbf{e}_\mu \quad (1)$$

式中 Γ 为均匀线宽, D 为 Debye-Waller 因子, \hbar 是普朗克常数, \times 是张量乘积符。

分子对频率为 ω_B 的烧孔光的吸收截面与 $|\alpha$ 的虚部有关

$$|\sigma = \frac{1}{\hbar} I_m |\alpha(\Omega_\mu, \omega_B - \omega_0) \quad (2)$$

若一线偏振光 $E_B = E_B \cdot \mathbf{e}_B$ 与 $|a\rangle - |b\rangle$ 能级共振, 激发速率是 $\lambda_\mu^{(|a\rangle - |b\rangle)}(\Omega, \omega_B - \omega_0) = E_B \cdot |\sigma \cdot E_B$, 将(1), (2) 式代入得到

$$\lambda_\mu^{(|a\rangle - |b\rangle)} = |E_B|^2 \frac{D\mu^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\Gamma}{4(\omega_B - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \cdot \mathbf{e}_B \cdot (\mathbf{e}_\mu \times \mathbf{e}_\mu) \cdot \mathbf{e}_B \quad (3)$$

将受激激发看作分子极化过程的一部分, 则极化几率正比于受激激发速率 $\lambda_\mu(\Omega, \omega_B - \omega_0)$ 。若 α 为偏振矢与跃迁偶极矩的夹角, 则极化几率 $P(\alpha) \propto \cos^2 \alpha$ 。在平行于 \mathbf{e}_B 方向上, $P(\alpha) = P_{\max}$, 垂直 \mathbf{e}_B 方向上 $P(\alpha) = 0$, 当探测光 E_P 频率 ω_P 偏离烧孔频率, 它的分量在平行和垂直 \mathbf{e}_B 的方向上, 受到的微扰大致相同, 其微扰差 $\Delta E_P = (E_P^\parallel - E_P^\perp)$ 趋近于零。当 ω_P 在烧孔频率 ω_B 及其附近处, 由于烧孔使这两个方向上极化不同, 因而 E_P 在这两个方向上的分量受到微扰程度很不相同, 即 $\Delta E_P = (E_P^\parallel - E_P^\perp)$ 不为零, 于是它就成为无背景的各向异性信号。

单光子烧孔机制简化为三能级结构(图 1), 动力学方程为

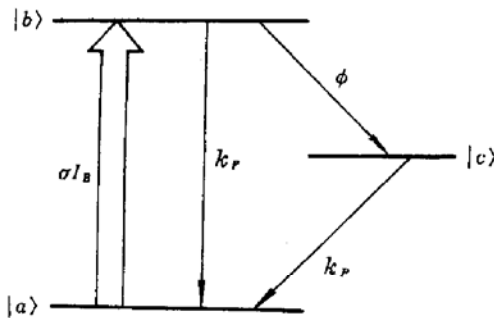


Fig. 1 Three energy level system for the process of hole-burning

$$\begin{cases} \frac{\partial n_b}{\partial t} = \lambda_\mu(n_a - n_b) - k_r n_b - \phi n_b \\ \frac{\partial n_a}{\partial t} = -\lambda_\mu(n_a - n_b) + k_r n_b + k_p \end{cases} \quad (4)$$

n_a , n_b 分别表示基态和烧孔能级上粒子数, 它们具有上述分布函数 $P(\omega_0, \Omega_\mu, t)$ 的形式。当烧孔时间 $t = 0$ 时, $n_b^0 \approx 0$, $n_a = n_a^0$ 。式(4) 等号右边第 1 项反映烧孔光对材料的极化作用, 第 2 项 $k_r n_b$ 表示粒子由 $|b\rangle$ 弛豫至 $|a\rangle$ 的速率, k_r 与烧孔能级的荧光寿命 τ_r 有关。 ϕ 表示处于 $|b\rangle$ 态上粒子来到 $|c\rangle$ 态参加光化反应并生成产物的几率。 k_p 反映烧孔的逆过程。由于 $|c\rangle$ 态有较长寿命, 在烧孔时间短, 探测迅速时, 则认为 $k_p = 0$ 。

我们感兴趣的是由极化引起 $|a\rangle$, $|b\rangle$ 上粒子转移到 $|c\rangle$ 的粒子数目, 因为只有这部分粒子对成孔有贡献。在稳定和弱激发条件下, 并考虑粒子数具有分布函数形式, 解(4) 式得

$$P(\omega_0, \Omega_\mu, t) = P^0(\omega_0, \Omega_\mu, 0) \exp\left(-\frac{\phi \lambda_\mu t}{k_p}\right) \quad (5)$$

由此得到烧孔引起转移的粒子数 $N(\omega_0, \Omega_\mu, t)$ 有类似指数的形式, 那末经过时间 t 后, 生成产物的粒子数分布满足

$$\Delta N(\omega_0, \Omega_\mu, t) = N^0(\omega_0, \Omega_\mu, 0) \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi \lambda_\mu t}{k_p}\right)\right] \quad (6)$$

宏观极化率 $|\chi$ 来自所有的分子极化张量 $|\alpha$ 的贡献

$$|\mathbf{x}(\omega, t) = \int d\Omega \int d\omega_0 N(\omega_0, \Omega, t) |\alpha(\Omega, \omega - \omega_0) \quad (7)$$

根据(1)式,并将空间和频率分开积分,得到经过烧孔时间 t 后引起极化率变化满足

$$\Delta|\mathbf{x}(\omega, t) = \int d\Omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 N^0 P_{\omega_0}^0(\omega_0, 0) \left[1 - \exp\left(\frac{\phi \lambda_{\mu} t}{k_F}\right) \right] \cdot a(\omega - \omega_0) \mathbf{e}_{\mu} \times \mathbf{e}_{\mu} \quad (8)$$

粒子数变化 ΔN 与总的粒子数相比是个很小的量, $\Delta|\mathbf{x}$ 也很小。得用折射率与极化率 χ 的关系 $\tilde{n} = n + ik = \sqrt{1 + 4\pi\chi}$, 我们得到 \tilde{n} 的虚部与实部对频率和空间坐标的依赖关系

$$\frac{\Delta n}{\Delta k} = 2\pi \frac{R_e}{I_m} \int d\Omega \int d\omega_0 N^0 P_{\omega_0}^0(\omega_0, 0) \left[1 - \exp\left(\frac{|E_b|^2 \phi t}{k_F} \frac{1}{\hbar} \cdot I_m a(\omega_B - \omega_0) f_B(\alpha)\right) \right] a(\omega - \omega_0) (\mathbf{e}_{\mu} \times \mathbf{e}_{\mu}) \quad (9)$$

式中 $f_B(\alpha) = (\mathbf{e}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_{\mu})^2 = \cos^2 \alpha$, \mathbf{e}_B 取 i 方向, i, j, k 分别为实验室坐标矢, $\mathbf{e}_{\mu} = \cos i + \sin \alpha \cos \beta j + \sin \alpha \sin \beta k$ 。

现引入探测光场 $\mathbf{E}_P, \mathbf{e}_P$ 为其偏振方向。传播形式为

$$\mathbf{E}_P(z, \omega) = E_{P0} \mathbf{e}_P e^{i\omega z} e^{-iKz} \quad (10)$$

K 为波矢,若由于烧孔改变折射率而使 K 发生变化, $\Delta K = (\omega/c)(\Delta n + i\Delta k)$, 代入(10)式作级数展开得到探测光场的扰动:

$$\Delta \mathbf{E}_P(z, \omega) = E_{P0} [\mathbf{e}_P + (\omega/c) \mathbf{e}_P \Delta k z - (\omega/c) i \mathbf{e}_P \Delta n z] \quad (11)$$

式中已略去二级小量。若插入检偏器于样品和探测器之间,检偏器检偏方向为 \mathbf{e}_A , 则探测光强信号是

$$T_A(\omega) = E_{P0}^2 |\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{e}_A + (\omega/c) \mathbf{e}_P \cdot \Delta k L \cdot \mathbf{e}_A - (\omega/c) i \mathbf{e}_P \cdot \Delta n L \cdot \mathbf{e}_A|^2 \quad (12)$$

L 为样品厚度。若将(9)式代入(12)式,可得 $T_A(\omega)$ 具体表达式。为方便起见,定义烧孔函数 H 和空间向量因子 G :

$$H(\omega, \omega_B) = \frac{|E_B|^2 \phi L t}{\hbar k_F} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 P_{\omega_0}^0(\omega_0, 0) I_m a(\omega_B - \omega_0) a(\omega - \omega_0) \quad (13)$$

$$G = \int d\Omega (\mathbf{e}_B \cdot \mathbf{e}_{\mu})^2 (\mathbf{e}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_A) (\mathbf{e}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_P) \quad (14)$$

而 $\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_P = \sin \theta$, 当 θ 很小时,得到探测信号

$$T_A(\omega_P) = \left| \theta + \frac{\omega_P}{c} I_m H \cdot G - i \frac{\omega_P}{c} R_e H \cdot G \right|^2 E_P^2 \quad (15)$$

当 $\theta = 0$ 时,由偏振光谱烧孔得到的探测信号强度为

$$T_A(\omega_P) \propto |H|^2 |E_P|^2 \quad (16)$$

若令

$$F = |E_i|^2 \cdot \phi L t / \hbar k_F$$

则

$$T_A(\omega_P) \propto F^2 \quad (18)$$

即与烧孔函数 H 或 F 成平方关系。而普通光烧孔只成一次方关系^[7]。这意味着在相同的孔深条件下,生成各向异性需要的时间和功率都要小。也表明偏振光谱能达到快速烧孔。

若取 $\mathbf{e}_P = P_x i + P_y j, \mathbf{e}_A = A_x i + A_y j$, 将此及 $\mathbf{e}_B, \mathbf{e}_{\mu}$ 式代入(14)式,得

$$G = 4\pi \left[\frac{1}{15} (\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_P) + \frac{2}{15} (\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{e}_B) (\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_B) \right] \quad (19)$$

$\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_P = \sin \theta$, 当 $\theta \approx 0$ 及 $\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{e}_B = \sqrt{2}/2$ 时,有最大值 $G_{\max} = 4\pi/15$, 这时的反映背景光信号 $|\theta E_P|^2$ 最小,探测信号的信噪比最大。 $\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_P, \mathbf{e}_B$ 的取向如图 2 所示。

另外在实验中为实时探测成孔规律,将探测光频率固定在烧孔频率上, $\omega_p = \omega_B$, 这时(9)式虚部对折射率作出贡献。利用级数展开并略去高次项,再根据(12)式,得探测光信号

$$T_A(\omega_p) = |E_p \cdot (\omega_p/c)\Delta k(\Omega, \omega_0, \omega_B) \cdot L \cdot e_A|^2 \quad (20)$$

我们知道探测光 E_p 的偏振方向可分解为平行 E_b 和垂直 E_s 两束光的合成,它们具有不同的数值,其差 $\Delta E_b - \Delta E_s$ 就对应通过介质的信号,反映介质极化结果。若定义 $P(t)$ 为极化信号

$$P(t) = \Delta k^{\parallel}(t) - \Delta k^{\perp}(t) \quad (21)$$

则极化信号与透射信号的关系为

$$T(\omega_p, t) = \left[\frac{\omega_p \cdot L}{c} P(t) \right] |E_p|^2 \quad (22)$$

表明探测信号有与极化信号不同的变化规律。

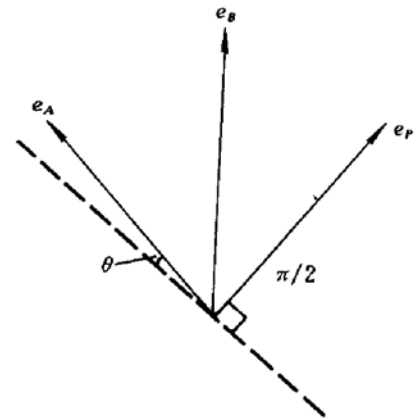


Fig. 2 Relation of orientation of the analyser A and the polarizer P to the burning polarizer B

3 实验方法、结果及讨论

实验装置如图 3 所示。Ar⁺ 激光泵浦连续可调谐染料激光器(CR-599, RhB 染料), 在波长 640~650 nm 范围内烧孔和探孔。激光通过 $\lambda/2$ 波片和 Glan 棱镜 P_1 产生线偏振烧孔光。一部分被 S_3 分束后经衰减和聚焦通过另一 Glan 棱镜 P_2 后作探测光。标准具 F-P 的信号用来标识孔宽等。 P_1, P_2, P_3 的取向如图 2 所示。

测试样品是 THP/PMMA 薄膜,厚度约 0.5 mm, 浓度 8×10^{-6} mol/g, 烧孔选择在 $Q_z(0-0), S_1 \leftarrow S_0$ 的吸收谱带上, 烧孔温度是 4 K。

在烧孔和探孔的实验中,使 P_2 与 P_1 呈 $45^\circ, P_2$ 和 P_3 垂直。实验开始时先关闭探测光只放过烧孔光 E_b , 经时间 t_b 后, 将烧孔光挡住而放入探测光 E_p , 在烧孔光频率附近范围扫描探测光波长, 而获得透射的孔的探测谱。在考察极化动力学过程实验中, 各偏振片取向

如图 2, 开始时只有微弱的探测光通过样品, 由于分析片取向与探测光偏振方向垂直, 只有由于消光不完全而引入背景光到达 PMT。而后放入烧孔光, 极化过程开始, 并收集探测光的透射强度随时间变化的数据。

图 4 是 $t_b = 30$ s, 烧孔光功率 14 mW, 光斑直径 $\phi = 3$ mm, 偏振光谱方法得到的烧孔结果。

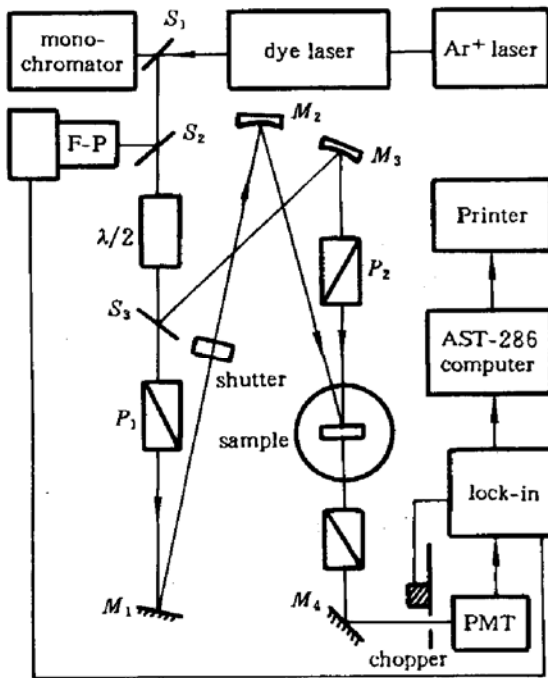


Fig. 3 Schematic illustration of experimental arrangement for polarization spectra hole-burning and detection. The shutter is used for controlling burning time and F-P for wavelength marking

孔深达 $\Delta I/I = 400\%$ ，零声子孔两边的声子边带明显可见。这比用通常方法所得最好单光子烧孔孔深 125% 也大为提高，其信噪比增加更多。

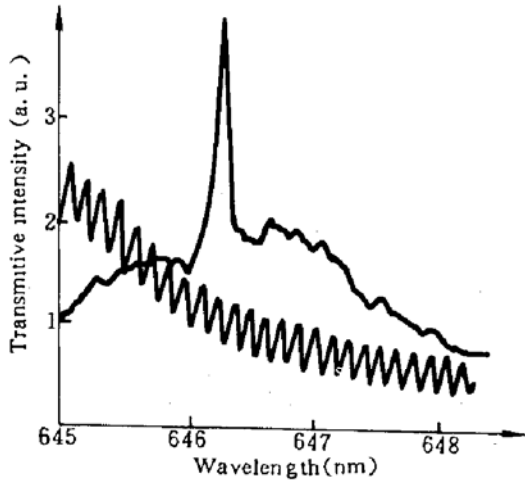


Fig. 4 An anisotropic hole (AH) with hole depth 400% in THP/PMMA

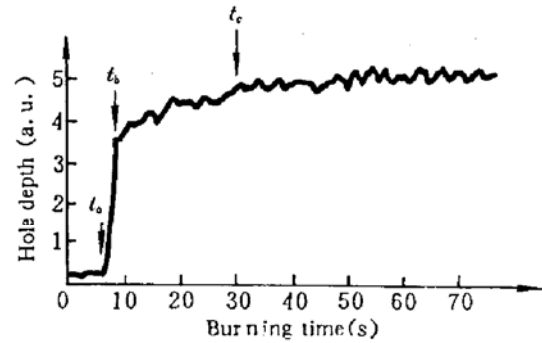


Fig. 5 Experimental dynamic curve of polarization spectra hole growth

图 5 是偏振光成孔的极化动力学过程的实验结果。烧孔波长 $\lambda_B = 649.0 \text{ nm}$ ，功率 $P_B = 9 \text{ mW}$ ，光斑 $\phi = 3 \text{ mm}$ ， t_0 之前是未烧孔的探测背景光， $t = t_0$ 时极化过程开始，信号在初始阶段 $t_0 \sim t_b$ 增长迅速，经 30 s 后逐渐饱和。分析透射信号看出，这不是简单的指数。正如我们在 (9) 式中所示，指数中含有 $I_m a(\omega_B - \omega_0)$ ，对不同的 ω_0 分子含不同的时间常数，从极化矢的频率项 $\Gamma/[(\omega_B - \omega_0) - i\Gamma/2]$ 看，首先是那些 $\omega_0 \approx \omega_B$ 的分子对极化作出最强的反应，迅速吸收饱和，极化也在其他共振频率的分子中进行，不过没有那么强烈，这就是形成 $t_b < t < t_c$ 时间内孔深 HD 变化缓慢的原因。在 $t_0 < t < t_b$ 这段时间用指数拟合，如图 6 所示，结果是

$$T(t) = B(1) \cdot \{1 - B(2)\exp[-B(3)t]\} \quad (23)$$

其中 $B(i)$ 为待定常数， $B(1)$ 与到达饱和时样品透射率有关， $B_1[1 - B(2)]$ 与烧孔之前透射率有关， $B(3)$ 与饱和速率有关，它的倒数为特征饱和时间。得到 $B(3) = 1.01 \text{ s}^{-1}$ 。相应的饱和时间 $\tau = 0.99 \text{ s}$ 。

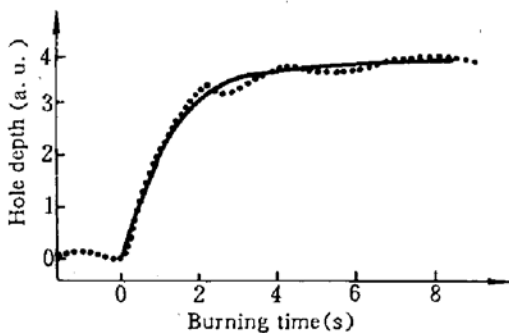


Fig. 6 A part of the experimental dynamic curve of spectral hole growth and its theoretical simulation

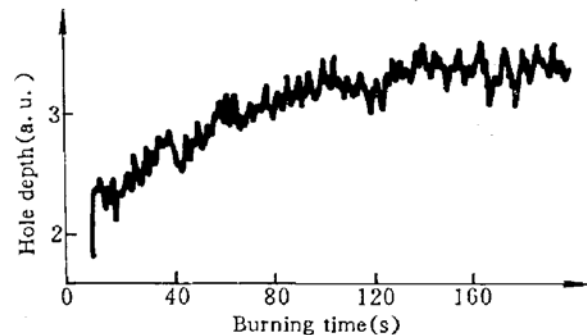


Fig. 7 Experimental dynamic curve of a normal hole (NH) growth

图 7 是同种材料在类似烧孔功率下非偏振光谱成孔曲线。烧孔波长 $\lambda_B = 640.0 \text{ nm}$ ， $P_B = 9 \text{ mW}$ ，光斑 $\phi = 3 \text{ mm}$ 。与偏振光成孔比较，普通光成孔缓慢，经过 110 s 后才趋于饱和，达到半孔深的时间至少也需要 70 s，而生成一个各向异性孔 $t_b < 1 \text{ s}$ 就能达到，这充分显示了偏振光

谱烧孔的快速存储潜力。这种区别是由于在 $I_B, \phi, t (I_B = E_B^2)$ 等因素相同情况下, 普通孔成孔 $T_n(\omega_B) I_B \phi t$, 信号与三者是一次方关系, 而各向异性成孔, $T_A(\omega_B) \propto I_B^2 \phi^2 t^2$, 是与三者呈平方正比关系。这就是为什么偏振光谱要快得多的原因。

根据(22)式和实验结果可得到极化信号 $P(t) = \Delta k^{\parallel}(t) - \Delta k^{\perp}(t)$ 的曲线及此曲线拟合的数学表达式

$$P(t) = A(1)\{1 - A(2)\exp[-A(3)t]\} \quad (24)$$

即可从曲线得到 $A(3) = 0.51 \text{ s}^{-1}$ 。与常数 $B(3)$ 的结果相比, 看出极化速率比探测信号的时间常数小。换句话说, 材料极化还未达到饱和时, 烧孔可迅速达到饱和。

由于 $t_a < t_b$ 这段时间的主要贡献来自 ω_B 附近的频率, 可将 $a(\omega_B - \omega_0)$ 中的 ω_0 取值为 ω_B , 这时折射率的变化满足

$$P(t) = A(1)[1 - A(2)\exp(I_B \phi t / k_F \hbar \Gamma)] \quad (25)$$

比较(24), (25)两式, 得到 $I_B \phi / k_F \hbar \Gamma = 0.51$ 。

另外看出, 若利用这些关系式, 在实验上还可测得 ϕ, k_F 等量。

关于偏振光谱持久烧孔的信噪比、孔深、孔形等参数这里不展开讨论, 但本文所叙述的快速成孔能力以及有效抑制背景噪声方法, 亦已表明偏振光谱烧孔将成为光谱信息存储和固体高分辨率光谱中又一强有力的工具。

参 考 文 献

- 1 W. E. Mournner, W. Length *et al.*, in: "Topics in current physics vol. 44", Persistent spectral hole-burning. Science and Applications, ed. W. E. Mournner, Springer, Berlin, 1988. Ch. 7
- 2 R. I. Personov, Eds. V. M. Agranovich *et al.*, in: Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems, Amsterdam; North-Holland, 1983. 555~619
- 3 赵有源, 陈凌冰等. 光学学报, 1993, 13(4): 305
- 4 陈凌冰, 赵有源等. 中国激光, 1993, 20(6): 447
- 5 C. Wieman, T. W. Hansch. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 36(20): 1170
- 6 B. Dick. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 143(2): 186
- 7 L. A. Rebane. *Appl. Phys. B*, 1982, 29: 235

Dynamic of Anisotropic Spectral Hole Formation in Frequency Domain Optical Storage

Zhao Youyuan Luo Xiao Cheng Lingbing Li Jianzhao Li Fuming

(Department of Physics, Laboratory for Materials Modification, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Anisotropic persistent spectral holes with more than 400% of depth were written in and read out on frequency-domain organic optical storage material THP/PMMA using polarization spectral hole-burning technique. The polarization spectral hole-burning mechanism and anisotropic hole formation process at speed on both theory and experiment are reported in this paper. It shows that the polarization spectral hole-burning technique has a strong potential on the application on frequency-domain optical storage and high resolution spectroscopy in solids.

Key words frequency-domain optic storage, anisotropic spectral hole, polarization spectroscopy