

# 基于球形微粒的光学共振实现室温下的持久光谱烧孔\*

陈凌冰 王艳 潘永乐 李富铭 府寿宽\*\*

(复旦大学物理系 \*\* 高分子科学系, 上海 200433)

**提要** 基于微腔光学共振机制, 实现了尼罗蓝(Nile Blue)分子掺杂的微米尺寸球形聚合物微粒体系的室温持久光谱烧孔, 该研究对于探索室温频域光存贮新机制新材料具有意义。

**关键词** 尼罗蓝(Nile Blue)分子, 微腔共振, 室温持久光谱烧孔

## 1 引言

持久光谱烧孔(PHB)应用于光信息存贮, 是国际上近十多年来发展起来的高密度光信息存贮的新方向, 即包括频率域在内的三维光存贮<sup>[1~3]</sup>。它以材料非均匀加宽谱线上的均匀光谱孔作为编码依据来存贮信息, 通过频域光存贮期望将光盘存贮密度提高几个量级。尽管研究工作取得了一系列成果, 但至今尚未找到一种材料能全面满足实用化的要求。人们面临的一个重要障碍, 是现有材料绝大多数只能在深低温运转。这是因为通常的材料, 依靠与吸收中心分子的电子态相联系的吸收谱线, 其均匀宽度往往随温度升高而急剧增宽, 到达室温时甚至超过了谱线的非均匀宽度。我们曾研究并实现了多种有机和无机材料的低温烧孔<sup>[4~7]</sup>, 然而在提高烧孔温度上遇到了很大困难。近年来寻找室温烧孔新材料、新机制的兴趣与日俱增, 开始出现了一些室温烧孔体系的报道<sup>[8~10]</sup>。其中, 基于微腔共振机制的光子模式信息记录新构思可望克服温度障碍。由于依靠球形微粒的共振态(所谓“光子学的原子”的定态)进行烧孔, 影响孔宽和非均匀宽度的机制与温度无关(或极不敏感), 而且可以独立调整, 因而可能将烧孔温度提高到室温, 为实用化的频域光存贮开辟新路。

本文报道我们新近利用介质小球的光子约束进行室温光谱烧孔的尝试。我们的体系在光敏分子、作用波段、粒子尺寸和部分基质的选用上与国外报道有所不同。室温烧孔已获成功, 证明了光子约束机制的可行性, 并初步研究了成孔和擦除特性以及相关的机理。

## 2 原理

球形介质微粒是简单的高 $Q$ 值光学谐振腔, 因为从球内以大于临界角的角度入射的光束

\* 国家自然科学基金资助项目。

将被界面全反射, 被球粒约束而难以逸出。Lorentz-Mie 散射理论预言球内存在一系列共振模<sup>[11]</sup>。球粒的共振频率取决于粒子的形状、尺寸和折射率, 因而被称为 MDR 体系 (Morphology dependent resonances)。每一个共振模可以用两个整数指标  $n$  和  $l$  来表征, 记为  $x_{n,l}$ , 其中  $x = 2\pi a/\lambda$  称为微粒的尺寸参数,  $a$  为微粒半径。 $n$  和  $l$  称为共振模的阶, 分别代表共振模能量沿角向和径向的极值个数。低阶模具有最长的光子寿命和最强的内场强度, 其能量主要集中分布在球的内表面附近。球形微粒的上述光谱性质已由球形染料液滴的簇状激光发射谱给出了生动的验证<sup>[12]</sup>。我们的目的则是利用这些性质, 并缩小球粒尺寸, 运用其中单一共振线的均匀加宽和非均匀加宽进行频域持久烧孔和光信息存贮。

一个单分散的球形微粒集合, 粒子数按尺寸的分布满足高斯型函数

$$\frac{dN}{da} = \kappa \exp[-(a - \langle a \rangle)^2 / 2\sigma_a^2] \quad (1)$$

式中  $\sigma_a$  为粒径的标准偏差,  $\langle a \rangle$  为平均微粒半径,  $\kappa$  为常数。由于球粒的共振频率随粒径而变化, 整个集合显示出非均匀的共振谱。其非均匀宽度  $\gamma_{in}$  满足

$$\gamma_{in} = \sigma_a \langle k \rangle / \langle a \rangle \quad (2)$$

其中  $\langle k \rangle$  为辐射场平均波数。单个小球的共振线具有洛仑兹线型, 其宽度  $\gamma_h$  由球腔的光损耗 (或  $Q$  值) 决定

$$\gamma_h = \langle k \rangle / Q \quad (3)$$

引起这一线宽的机制对所有粒子是相同的, 故  $\gamma_h$  为均匀宽度。理论计算表明, 理想情况下球形微腔的  $Q$  值可高达  $10^7 \sim 10^8$ ,  $\gamma_h$  可能窄至  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  nm。由于  $\gamma_{in}$  和  $\gamma_h$  与温度无关 (或极不敏感) 并且可以独立调整, 故有可能找到满足  $\gamma_h \ll \gamma_{in}$  的体系而实现室温多重烧孔。

持久光谱烧孔要求持久性的光化反应。若将吸收中心分子掺入介质小球, 选择分子的吸收带与小球集合的非均匀加宽线匹配, 则在一定波长和功率的窄线激光照射下, 尺寸满足共振条件的球粒子集内将会积累起比非共振球粒内强得多 (几个量级) 的共振光场, 其能量可被球内吸收中心分子大量吸收, 继而诱发光致变色 (光解离、异构化和电荷转移等等) 的光化反应。如果光化反应产物的吸收出现在完全不同的谱区, 则反应后测量球集的吸收谱或荧光激发谱时, 便会在相应激光频率的地方观察到由于某个子集内反应物分子减少而出现的永久性光谱孔。

### 3 实 验

我们分别选用聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为基质, 采用单体分散聚合方法制备了聚合物小球粒, 控制工艺过程达到微粒分布的单分散性。进而选择在可见光红区有强烈吸收的染料小分子尼罗蓝 (Nile Blue, 缩写 NB) 进行球粒染色, 使光敏分子 NB 充分掺入球粒之后再用蒸馏水清洗, 得到染色胶乳液体。将乳液滴在载玻片上展平风干, 便得到烧孔实验所需的球粒二维排布样品。图 1 示出了 NB 分子结构和 NB/PS 球粒样品的显微照片。其中小球的平均半径  $\langle a \rangle$  和标准偏差  $\sigma_a$  已用粒径分布仪和偏光光学显微镜测得, 分别为  $3 \mu\text{m}$  和  $0.18 \mu\text{m}$ 。

实验装置如图 2 所示。室温烧孔采用  $\text{Ar}^+$  激光 (INNOVA-10) 泵浦的可调谐染料激光器 (CR599-21) 作为烧孔和检测光源。实际使用线宽为  $0.01 \text{ nm}$ 。光谱孔写入时染料激光设定在某一波长, 辐照功率和时间可选择, 光束聚焦到样品表面的光斑约为  $1 \text{ mm}^2$ 。孔的读出将激光的

功率衰减到烧孔功率的 10% 以下, 照射在原先烧过孔的空间斑点上, 并将激光频率调谐通过包括烧孔波长在内的一定谱区, 同时接收由样品发出的荧光激发光谱。如果在激发光谱上看到以原先烧孔波长为中心的一个光谱下陷, 就是实现了光谱烧孔。为了便于比较, 烧孔之前事先测量了样品在该谱区的激发光谱。光谱信号检测采用单色仪 (JOBIN YVON HR-1500) 接收, 由光电倍增管输出, 经锁相放大器 (SR-510) 放大之后, 馈入计算机 PC<sub>1</sub> 进行数据采集、处理和图谱打印。激光波长的设置和扫描由计算机 PC<sub>2</sub> 控制脉冲信号发生器, 进而驱动步进电机来实现。采用波长计对激光波长进行实时测量, 并通过 PC<sub>2</sub> 控制和显示。

由于我们的体系与国外报道的体系不同, 为了摸清它们的光谱特性, 在制作球粒和烧孔测试前, 还对 NB 分子在水溶液中的吸收谱, 在 PS 和 PMMA 聚合膜中的吸收谱、荧光谱和激发谱进行了测试分析, 观察到了  $S_1 - S_0$  跃迁处于 638 nm 附近, 宽度超过 50 nm, 从而选择波长匹配的 Rh-B 作为激光染料工作介质以及在激发光谱测量中接收波长设置在红侧 650 nm 以远。

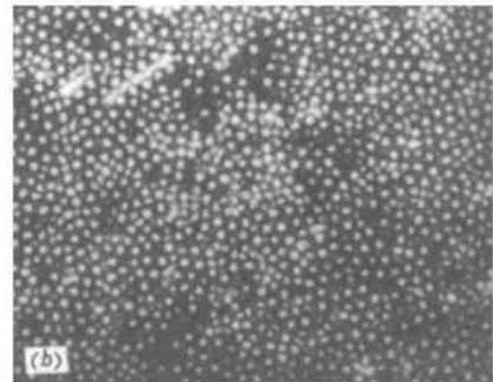
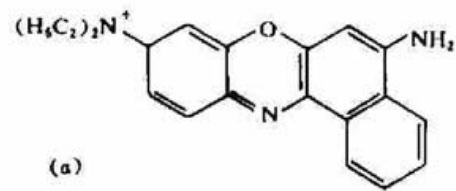


Fig. 1

(a) Molecular structure of Nile Blue;  
(b) Micrograph of NB/PS particles on glass plate

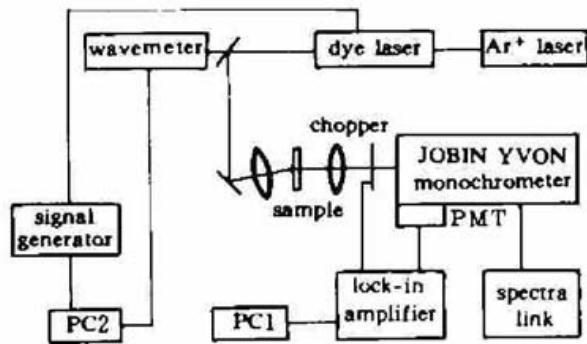


Fig. 2. Experimental setup for hole burning and detection

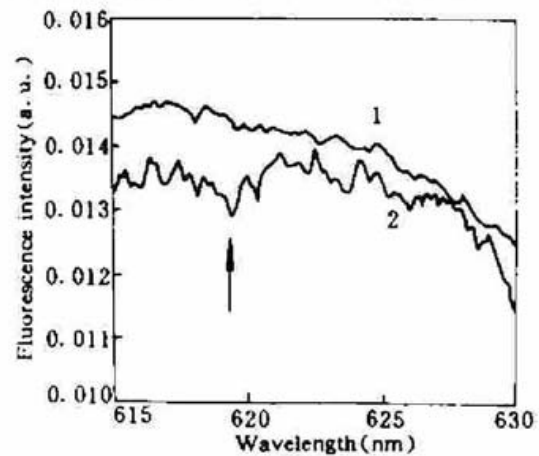


Fig. 3

1: Fluorescence excitation spectrum of NB/PS particle sample before hole burning; 2: A hole burnt for 5 min at 619.0 nm with burning power 68 mW on a spot of about 1 mm<sup>2</sup>

实验对 NB/PS 和 NB/PMMA 球粒样品均实现了室温持久性光谱烧孔。图 3 中曲线 1 为 NB/PS 球粒样品烧孔之前的一段荧光激发光谱。曲线 2 是在波长 619.0 nm 以功率 68 mW 的染料激光照射 5 min 后测得的激发光谱。两者比较, 可以明显看出在该波长处烧了一个浅孔, 其深度以相对荧光强度变化量 ( $\Delta I/I$ ) 表示, 为 7%, 宽度 (FWHM) 为 1 nm。图 4 是对上述样品在空间相同位置继续烧孔所观察到的现象。曲线 1 为在 619.0 nm 波长处以同样功率 68 mW 继续烧孔 10 min 之后所得到的光谱。测量发现孔深增至 30%, 孔宽增大到 1.7 nm。此后改在波长 628.0 nm 以功率 69 mW 的激光烧孔 10 min 之后, 探测发现 628.0 nm 处出现了新孔, 其深度为 11%, 而宽度为 1.1 nm, 如图 4 中的曲线 2 所示。值得注意的是原先在 619.0 nm 处的

光谱孔仍然存在,但深度下降至 15%,宽度则增加到 1.9 nm。实验表明加长烧孔时间可以使成孔加深,但最终趋向饱和。饱和孔深与光照样品区域的粒子密度及染色浓度有关。饱和过程的快慢与烧孔功率有关。功率大则成孔较快,但光谱孔较宽。我们已经演示了多重烧孔,但后继孔的烧灼过程对已有孔有一定的擦除作用。读出过程也有微弱的擦除效应。图 5 是对 NB/PMMA 球粒样品的测试结果。其中曲线 1 为烧孔前的激发光谱。曲线 2 为在波长 623.0 nm 以功率 58 mW 激光烧孔 15 min 后所测得的光谱。显示了一个很宽的光谱孔。

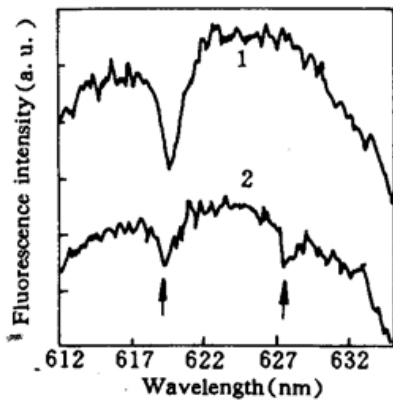


Fig. 4

1: The hole depth at 619.0 nm increased after continued burning for 10 min; 2: The first hole at 619.0 nm was partially erased when a second hole was burnt at 628.0 nm

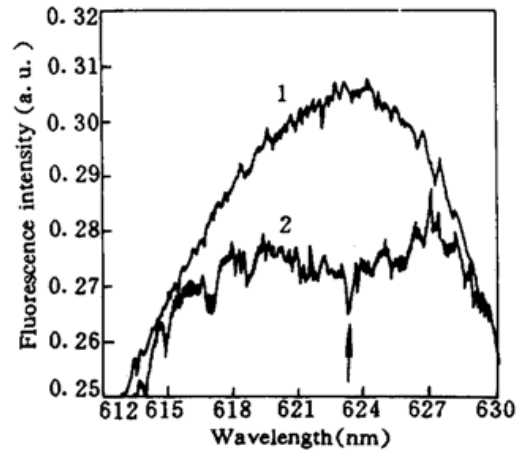


Fig. 5

1: Fluorescence excitation spectrum of NB/PMMA particle sample before hole burning (unnormalized with laser power spectrum); 2: A broad hole burnt at 624.0 nm for the NB/PMMA particle sample

关于上述球粒样品的室温烧孔机制,首先基于球粒的形态共振。单个球粒内分子的荧光激发谱与分子在体材料或溶液中的荧光激发谱的根本区别是在原先宽带的分子光谱本底上出现一系列尖锐而狭窄的 MDR 共振峰。由于共振峰的光谱位置随粒子尺寸而变化,一个尺寸有一定分布的粒子集合的荧光激发谱则形成非均匀加宽的谱带,如图 3 和图 5 中的曲线 1 所示。微米球粒的光子约束效应使得激光能在共振的球形微粒内积累起较非共振球粒内强得多的功率密度,可以实现对共振球粒子集内 NB 分子的选择性漂白(光致变色)。该子集失去较多的光敏分子,因而在测量荧光激发谱时相应地荧光较弱而形成了光谱孔。多重烧孔中后继孔对已有孔的擦除是非共振激光较微弱的非选择性漂白作用。我们实验得到的光谱孔比理论预言的理想孔宽要宽得多,这可能来自三个原因,一是理想情况没有计及球内有吸收的情况。我们为烧孔而掺杂的染料分子在红区有强烈光谱吸收,可导致球腔  $Q$  值的降低和共振模的增宽。二是低阶模才有高的  $Q$  值,而它们的强度分布靠近球的内表面,粒子的表面不圆或不光滑都会削弱低阶模共振的优势,以致实际发生的是  $Q$  值较低的高阶模共振,孔宽自然也变宽。三是烧孔功率过大或时间过长都会导致孔的加宽(功率加宽或能量加宽)。故压缩孔宽要求在粒子制备工艺、掺杂分子浓度和烧孔条件上进行细致的优化研究。多次读出过程也会在一定程度上减弱光谱孔信号,这是检测光束在波长调谐过程中的微弱的广谱烧孔效应,降低了读出的对比度。解决这些非指令性擦除的办法可能需要寻找有阈值功率的单光子烧孔体系或采用光子选通体系。此外,同一样品多次使用后成孔性能下降,这与 NB 分子的破坏性的光化反应有关。若能采用可逆的光色分子体系,则可能使室温光存贮向反复擦写的实用化方向迈进一大步。这些工作正

在进行中。

### 参 考 文 献

- 1 W. E. Moerner, W. Lenth, G. C. Bjorklund. in Persistent Spectral Hole Burning; Science and Applications, ed. W. E. Woerner, Berlin; Springer, 1988. chap. 7
- 2 A. Winnacker, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane. Photon-gated hole burning; a new mechanism using two-step photoionization. *Opt. Lett.*, 1985, 10 : 350
- 3 M. Mitsunaga, R. Yano, N. Vesugi. Time-and frequency-domain hybrid optical memory; 1. 6-kbit data storage in  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . *Opt. Lett.*, 1991, 16(23) : 1890~1892
- 4 L. Chen, Y. Zhao, F. Li *et al.*. Persistent spectral hole burning study on some organic and inorganic materials. *SPIE*, 1992, 2053 : 106~113
- 5 L. Chen, Y. Zhao, F. Li *et al.*. Spectroscopic study on ZnTBP/PHR film by photon-gated hole burning. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, 33(3B) : 1706~1707
- 6 Y. Pan, Y. Zhao, F. Li *et al.*. The observation of photoproducts and multiple photon-gated spectral hole burning in a donor-acceptor and a donor<sub>1</sub>+donor<sub>2</sub>-acceptor system. *Opt. Commun.*, 1995, 119 : 538~544
- 7 Y. Zhao, Y. Pan, F. Li *et al.*. A study on multiple photon-gated persistent spectral hole burning and photoproduct in a frequency-domain storage material. *J. Lumin.*, 1995, 64 : 161~165
- 8 S. Arnold, J. Comunale, W. B. Whitten *et al.*. Room-temperature microparticle-based persistent hole-burning spectroscopy. *JOSA*, 1992, 9(5) : 819~824
- 9 S. Arnold, C. T. Liu, W. B. Whitten *et al.*. Room-temperature microparticle-based persistent spectral hole burning memory. *Opt. Lett.*, 1991, 16(6) : 420~422
- 10 K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho *et al.*. Room-temperature persistent hole burning of  $\text{Sm}^{2+}$  in oxide glasses. *Opt. Lett.*, 1993, 18(19) : 1586~1587
- 11 S. C. Hill, R. E. Benner. Morphology-dependent resonances, in; Optical Effects associated with small particles, ed; P. W. Barber & P. K. Chang, World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong Kong, 1988. 3~60
- 12 H. B. Lin, J. D. Eversole, A. J. Campillo. Spectral properties of lasing microdroplets. *JOSA*, 1992, 9(1) : 43~50

## Persistent Spectral Hole Burning at Room Temperature Based on Optical Resonances of Spherical Microparticles

Chen Lingbing Wang Yan Pan Yongle Li Fuming Fu Shoukuan\*

(Department of Physics, Fudan University

\* Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Persistent spectral hole burning was realized at room temperature for Nile Blue molecules doped polymer microparticles based on morphology-dependent resonance. The microparticle-based hole burning system may be promising for the development of the frequency domain room temperature optical-storage materials.

**Key words** Nile Blue molecules, morphology-dependent resonances, persistent spectral hole burning at room temperature