

存储材料螺吡喃的单光子写入和 双光子读出*

赵体成 颜 军 段海兰 秦莉娟 王祖康

(华东师范大学物理系, 上海 200062; 国家教委华东师范大学量子光学开放实验室;
中国科学院上海光机所、华东师范大学量子光学联合开放实验室)

提要 对紫外单光子激发的光活性螺吡喃薄膜样品作红外双光子激发的荧光探测研究, 从中获得了关于信息的写入和读出中的一些有用信息。

关键词 螺吡喃, 部花青, 双光子激发荧光, 光致变色

1 引言

近年来, 国际上相继发展和探索了诸如永久性光谱烧孔^[1,2]、相位三维全息^[3]、电子俘获^[4]和双光子过程^[5~9]等能实现超高密度光存储的新技术, 其中, 双光子三维存贮技术具有高信息存储容量、可以实现随机并行存取、体积小、存取速度快、交叉噪声小、读出信息灵敏度高等优点。研究中, 使用了合适的有机材料^[5~8]、半导体材料和生物大分子^[9], 光活性分子经双光子激发后结构发生变异, 而变异前后的两种结构具有较大的光谱特征差异, 通过此差异而读出所写入的信息。具体来讲, “写入”信息是基于双光子吸收光化学反应; 而“读出”信息则由探测双光子荧光来实现。

目前所报道的双光子存储都是使用较高功率密度(GW 量级)、ps 脉宽的激光器作激发源, 我们在实验中, 以 ns 脉宽的紫外激光单光子激发光活性螺吡喃薄膜样品, 并检测以红外双光子激发的荧光, 获得了在信息的写入和读出中的诸多有用信息。

2 存储材料及实验装置

目前报道比较多的光致变色材料是螺苯并吡喃。以往的研究表明^[10,11], 螺吡喃分子在可见红黄区无吸收带, 而在紫外区(~ 300 nm)有强烈吸收, 在紫外光照射下, 导致部分螺吡喃转化为部花青, 而部花青在红区(~ 600 nm)有大的吸收。图 1 示出了上述两种分子的结构和光化学反应方程式。

本实验选取了两种螺吡喃材料, 一种是 5'-氯-1', 3', 3'-三甲基-6-硝基吲哚啉螺[2, 2'-(2H-1)]苯并吡喃分子〔以下简称 SP1, 对应于图 1(左)中的 R 为 $-\text{NO}_2$, R' 为 $-\text{Cl}$, R''

* 国家自然科学基金资助项目。

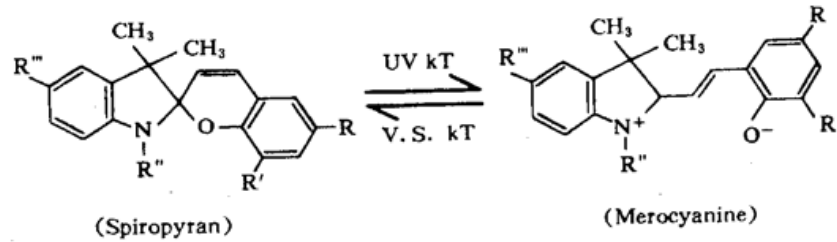


Fig. 1 Two molecular structures and their transformation by photo-or thermal-reactions
(where, R, R', R'' and R''' are substituents)

为 $-\text{CH}_3$,无 R'),另一种是1'-(β -羟乙基)-3',3'-二甲基-6-甲氧基-8-硝基吡啶螺[2,2'-(2H-1)]苯并吡喃(以下简称SP2,对应于图1(左)中的 R 为 $-\text{NO}_2$, R'' 为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,无 R' 和 R''')。我们把螺吡喃粉状材料溶于有机溶剂,并与高分子材料成膜剂聚乙烯醇缩丁醛混合制成薄膜,两种螺吡喃(SP1和SP2)在制成的薄膜中的含量均为1.4%。

实验装置如图2所示。所用光源为Quantel公司生产的YAG580型Nd:YAG主被动锁模激光器,它可以产生1064nm及其二倍频532nm、三倍频355nm的激光,脉冲宽度为20ns,重复频率为10Hz,所用的激光输出能量为1~10mJ。实验中,用一束355nm的激光作用于螺吡喃样品后,在与样品垂直方向收集经红外双光子激发时所产生的荧光。为了提高荧光的收集效率,在样品的前后都放置了透镜,分别把荧光汇聚到两路光纤中,两路光纤再耦合为一路并引入到单色仪。由光电倍增管探测到的光电信号馈送到取样积分放大器BOXCAR中,信号经采样、积分和A/D转换后输入到计算机。

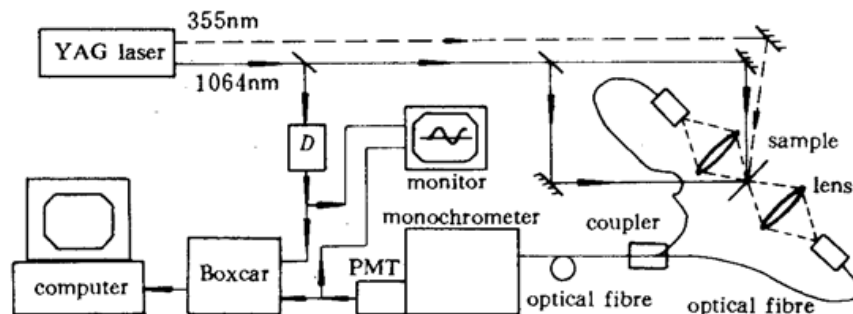


Fig. 2 Experimental setup

3 实验结果与讨论

3.1 两种螺吡喃材料经紫外单光子(355nm)激发后,用肉眼即可观察到光致变色现象:SP1由粉红色很明显地变为紫红色,而SP2变色不明显,只是由绿色变为淡蓝绿色。经过约5min,SP1膜无明显变化,但SP2膜已恢复到原状。对两种膜中的紫外光照射点和未照射点分别进行荧光谱测量,发现SP1膜经紫外光照射的点在红外双光子激发下产生了可见荧光,而未经紫外光照射的点则没有探测到荧光(如图3所示);对SP2膜来说,经紫外光照射的点和未经紫外光照射的点都没有探测到荧光。可见,不同的螺吡喃分子(取代基不一样)表现出不同的特性。

图3是用波长为1064nm的激光激发已受紫外激光辐照过的SP1螺吡喃样品所测得的荧光谱。从图中可看到,所检测到的荧光位于560~660nm区(峰值在610nm),这意味着该荧光是由双光子激发部花青分子而产生的。

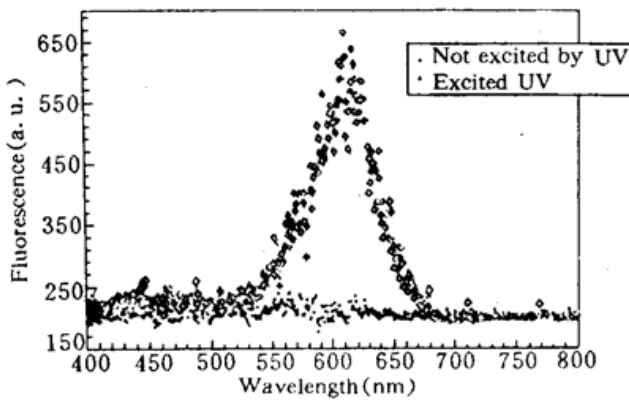


Fig. 3 Two-photon-induced fluorescence spectrum of a spot written by UV and another spot without being written in a SP1 film

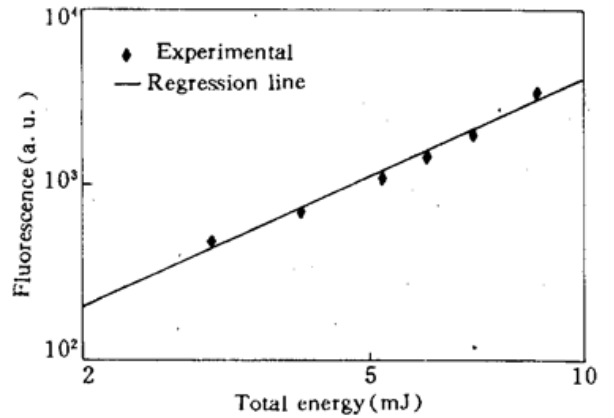


Fig. 4 Log-log plot of two-photon fluorescence intensity vs the total excitation pulse energy

众所周知,双光子荧光强度 I_f 与激发光强度 I 的平方及激发的上下能级的总粒子数 N_r 成正比,即

$$I_f = CI^2N_r$$

式中, C 为一系数。我们在实验中发现,荧光强度与 1064 nm 激发光强度成 1.85 次方的关系,图 4 中的实线示出了这种依赖关系。这表明在红外双光子激发下,存在着双光子吸收光化学反应过程,即部分花青分子受光激发而转化为螺吡喃分子^[11],因为如受激发的样品粒子总数 N_r 不变,则所检测到的荧光强度应与激发光强度成二次方关系。

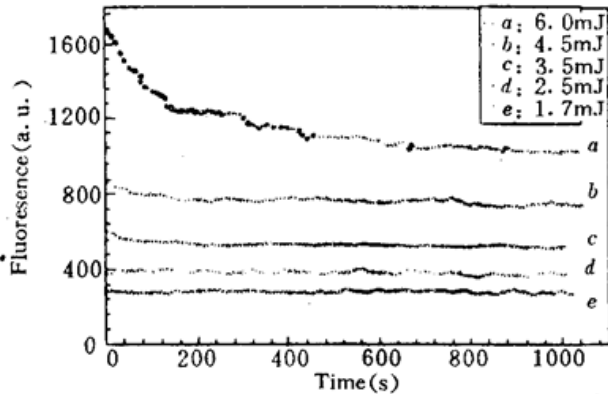


Fig. 5 Variation of the fluorescence intensity with two-photon excitation time for different pulse energies

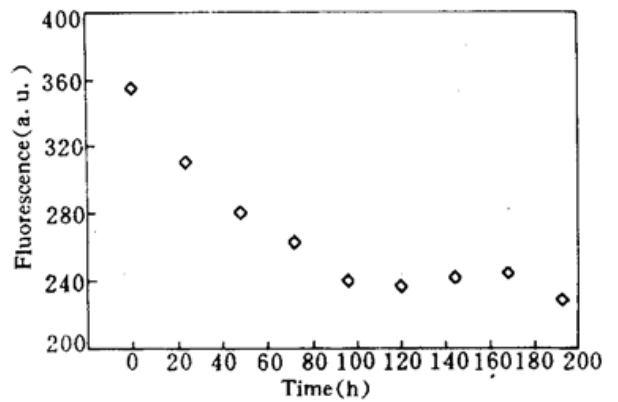


Fig. 6 Decrease of the fluorescence intensity with storing time of a spot written by UV in a SP1 film

3.2 作为存储材料,信息读出多次后是否衰减(或怎样衰减)是衡量其性能的一个重要指标。为此,我们记录了荧光信号强度随双光子激发时间的变化。同时,为了确定一个最佳的入射能量,还测量了在不同入射光强下荧光随时间的变化。为防止在测量过程中激光强度变化对实验结果的影响,我们对激光器输出强度作了监测,并对激光强度起伏引起的影响加以修正。实验测得的结果如图 5 所示。

从图中可以看出:入射光强不同,荧光信号的衰减速度有较大的差异;入射光强较弱时荧光信号衰减很慢,几乎不变;而入射光强较强时荧光信号在开始衰减较快,然后变慢,并逐渐趋于非常缓慢地减弱。由此可见,选择 3 mJ 左右的入射光强是比较合适的,因为它即可以保证较高的信噪比,又可以保证在一定程度上不破坏多次读出信息。

虽然实验表明双光子荧光强度随激发时间的增加而呈现缓慢减弱,但当再次用紫外线照射时,样品颜色又变深,双光子荧光也随之变强。这表明在紫外和红外光分别作用下,样品中螺吡喃分子与部花青分子双向转换过程的存在。

3.3 信息能存储多久也是存储介质的一个重要性能。为此,我们用紫外线照射一片膜后,在不改变其它条件的情况下,每天测量此膜在 1064 nm 激光激发下波长为 610 nm(荧光峰)处的荧光信号强度,共测了九天,结果如图 6 所示。由于本材料对光敏感,我们的实验是在暗室中进行的,样品也都保存在室温下的暗室中。

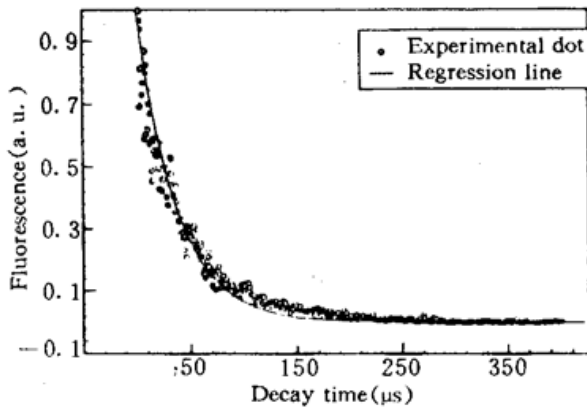


Fig. 7 Lifetime of two-photon fluorescence

由此可见,在紫外线照射后的初始阶段薄膜褪色较快,随后较慢,并逐渐趋向于褪色不明显。此薄膜在暗室(温度约 25 °C)中保存 15 天后依然未完全褪色,一个月后才基本上褪掉,这时已测量不到双光子荧光信号。但当再次用紫外光照射那些已经褪色的点时,又可观察到光致变色现象,并测量到与前类似的双光子荧光信号。这表明螺吡喃材料有可能在可擦重写存储方面得到应用。

3.4 荧光寿命关系到信息读出的速度,而数据存取速度又是一项衡量存储介质性能的重要指标。与 CD-ROM 的热效应、磁盘和磁带的磁效应不一样,本方式的读出信息利用了荧光的探测,为使前后两次读出不发生交迭,读出信息的时间受到荧光寿命的限制,于是,荧光寿命成为影响存取速度极限的主要因素。在实验中,让延迟器处于扫描状态,从而测量出如图 7 所示的波长为 610 nm 处荧光信号的时间衰减曲线。

通过指数拟合计算,可得双光子荧光寿命为 36.6 μs。因此,相应的存取速度比起现有的光盘和磁盘来至少提高了一个数量级。

4 结 语

光致变色材料螺吡喃(SPI)经 ns 级脉冲紫外光照射后,在红外双光子激发下产生了可见荧光;对于不同的红外入射光强,双光子荧光随着激发时间(对应着反复读出信息)的变化具有较大的差异,但可以兼顾较高的信噪比和不破坏信息多次读出而选择一个最佳的入射能量;SPI 薄膜经过紫外光作用后,双光子荧光随保存时间呈减弱趋势,一个月后已基本测量不到双光子荧光信号,再次用紫外光作用后又可测量到双光子荧光信号,表明螺吡喃有可能作为可擦重写型光存储材料;测量出双光子荧光寿命达到 36.6 μs,与现行磁带、磁盘、光盘等的存取时间(ms 量级)相比,存取速度提高一个数量级以上。当然,本材料保存时间不长是其在存储应用上的主要阻碍因素,但由于有机材料可以很容易通过改变其分子结构来改善性能^[10],因此,选取或合成存储性能好的螺吡喃材料是很有可能使双光子存储实用化的。

参 考 文 献

- 1 A. Winnacker, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane. Photon-gated hole burning: a new mechanism using two-step photoionization. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1985, 10(7): 350~352
- 2 虞家琪. 光谱烧孔——下一代光存储技术. *物理*, 1992, 6: 355~360

- 3 L. D. Auria, J. P. Huignard, C. Slezak *et al.*. Experimental holographic read-write memory using 3-D storage. *Appl. Opt.*, 1974, 13(4): 808~818
- 4 S. Jutamua, G. M. Storti, W. Seiderman *et al.*. Erasable optical 3D memory using novel electron-trapping (ET) materials. *SPIE*, 1990, 1401: 112~118
- 5 J. E. Ford, S. Hunter, R. Piyaket *et al.*. 3-D two photon memory materials and systems. *SPIE*, 1993, 1853: 5~13
- 6 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three Dimensional optical storage memory. *Science*, 1990, 245: 843~845
- 7 J. H. Stickler, W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, 1991, 16(22): 1780~1782
- 8 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Two-photon volume information storage in doped polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(11): 5814~5818
- 9 R. Thoma, N. Hampp, C. Brauchle *et al.*. Bacteriorhodopsin films as spatial light modulators for nonlinear-optical filtering. *Opt. Lett.*, 1991, 16(9): 651~653
- 10 刘瑞蓝, 赵富中, 邓福喜 等. 取代基对螺吡喃感光剂性质的影响. *应用化学*, 1987, 4(3): 49~52
- 11 H. Eckhardt, A. Bose, V. A. Krongauz. Formation of molecular H- and J-stacks by the spiropyran—merocyanine transformation in a polymer matrix. *Polymer*, 1987, 28(10): 1959~1964

Study of One-Photon Writing with Two-Photon Reading in Spiropyran Films

Zhao Ticheng Yan Jun Duan Hailan Qin Lijuan Wang Zugeng

(Physics Department, East China Normal University, Shanghai 200062;

Laboratory for Quantum Optics, East China Normal University; Joint Laboratory for Quantum Optics Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica and East China Normal University)

Abstract This paper presents the study of the infrared two-photon excitation visible fluorescence probing long after the UV signal stored in an opto-active material, spiropyran. Some useful information about signal writing into and reading out of such kind of storage materials was obtained.

Key words spiropyran, merocyanine, two-photon excited fluorescence, photochromism