

# 二芳基乙烯的光学性质及其在超分辨光存储中的应用

刘铁诚<sup>1,2\*\*</sup>, 张力<sup>3</sup>, 孙静<sup>3</sup>, 钟羽武<sup>4</sup>, 王中阳<sup>3</sup>, 郭新军<sup>1</sup>, 阮昊<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所激光与光电子功能材料中心, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049;

<sup>3</sup>中国科学院上海高等研究院宏观量子现象与应用中心, 上海 201210;

<sup>4</sup>中国科学院化学研究所光化学实验室, 北京 100190

**摘要** 利用开环态双光子吸收转化荧光光谱、荧光淬灭光谱等探究了二芳基乙烯的光学记录特性及参数, 得到其非线性吸收系数为  $3.46 \times 10^{-13} \text{ m/W}$ , 双光子吸收转化的阈值功率密度为  $107.36 \text{ GW/cm}^2$ , 荧光淬灭的阈值功率密度为  $2.89 \text{ GW/cm}^2$ 。基于所得到的测试参数, 理论计算出其在超分辨光存储中的分辨率可达  $60.0 \text{ nm}$ , 并设计了一种基于二芳基乙烯的双光子双光束超分辨光存储信息记录和读出方法。研究表明, 二芳基乙烯具有光诱导-光抑制、非线性吸收及荧光淬灭等特性, 是一种优异的超分辨光存储备选材料。

**关键词** 材料; 光数据存储; 光学分辨率; 超分辨光学记录; 光诱导-光抑制; 二芳基乙烯

中图分类号 TN204

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0903001

## Optical Properties of Dithienylethene and Its Applications in Super-Resolution Optical Storage

Liu Tiecheng<sup>1,2\*\*</sup>, Zhang Li<sup>3</sup>, Sun Jing<sup>3</sup>, Zhong Yuwu<sup>4</sup>, Wang Zhongyang<sup>3</sup>,  
Guo Xinjun<sup>1</sup>, Ruan Hao<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Center of Laser and Optoelectronic Functional Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>Center of Macroscopic Quantum Phenomena and Application, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;

<sup>4</sup>Photochemistry Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract** The optical recording properties and parameters of dithienylethene are investigated by the fluorescence spectrum converted by ring-opening two-photon absorption and the fluorescence-quenching spectrum. Its nonlinear absorption coefficient is  $3.46 \times 10^{-13} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ , the power density threshold of the two-photon absorption conversion is  $107.36 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and the power density threshold of the fluorescence quenching is  $2.89 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Based on these measurement parameters, a resolution of  $60.0 \text{ nm}$  in super-resolution optical storage is theoretically calculated and obtained, and a kind of recording and reading method for the information of the two-photon-dual-beam super-resolution optical storage based on diarylethene is designed. The results indicate that, the dithienylethene possesses the characteristics such as photo-induction-photo-inhibition, nonlinear absorption and fluorescence-quenching, and is an excellent optional material for the super-resolution optical storage.

**Key words** materials; optical data storage; optical resolution; super-resolution optical recording; photoinduction-photoinhibition; dithienylethene

**OCIS codes** 160.2900; 210.4810; 210.4770

收稿日期: 2018-02-09; 修回日期: 2018-03-19; 录用日期: 2018-04-08

基金项目: 上海市科学技术委员会科研计划(16DZ1100302, 16511101600)

\* E-mail: ruanhao@mail.shcnc.ac.cn; \*\* E-mail: liutiecheng7@163.com

# 1 引 言

随着物联网、云计算、人工智能技术的发展,人类社会已进入大数据时代,预计到 2020 年,全球需要存储的数据将达到 35 ZB<sup>[1]</sup>。目前大数据中心仍依赖于硬盘存储,但硬盘数据存储技术存在内存有限、能耗高、存储寿命短<sup>[1-2]</sup>等问题。相比于硬盘存储,光存储技术信息保存寿命长、成本低廉、数据复制工艺简单且效率高<sup>[3]</sup>。然而,传统光存储技术中蓝光光盘的最大存储能力只有 128 GB<sup>[4]</sup>,远远无法满足大数据中心的存储要求。徐端颐等<sup>[3]</sup>提出了将光盘存储从二维延伸到多维空间、开发新型光子效应光存储材料、双光子记录介质及近场光学技术的基本路线。

基于受激发射损耗(STED)的超分辨技术<sup>[5-8]</sup>在生物、物理、工业等领域的应用引起了研究人员的密切关注,尤其是其可以突破瑞利衍射极限,具有提高记录密度的巨大潜力,有望真正实现大容量、低能耗、长寿命存储。双光子双光束超分辨光存储作为超分辨光存储技术中的一种,其特点在于在高斯光入射下双光子吸收强度的空间分布更加集中,且双光束过程的外围抑制光能抑制中心有效非线性吸收,这使得进一步突破衍射极限成为可能。因此,可应用于双光子双光束超分辨光存储的材料成为了研究热点之一。

光致变色材料以单分子光开关为工作单元,常被应用于高精度分子定位和高密度信息记录<sup>[9]</sup>。其中,二芳基乙烯由于其双向控制的光开关特性以及良好的荧光强度对比度<sup>[10]</sup>和灵敏度<sup>[11]</sup>特性,在生物成像<sup>[12]</sup>、数据和信号处理<sup>[13]</sup>、光盘存储<sup>[14]</sup>等领域显示出了巨大的应用潜能。樊美公等<sup>[15]</sup>完成了五元杂环二芳基乙烯化合物的系列化制备,并利用纳秒级激光光解技术对二芳基乙烯的机理进行了详细研究。Takagi 等<sup>[16]</sup>合成的 1,2-双(2-烷基-6-苯基-1-1 二氧-3-苯并噻吩)全氟环戊烯可在闭环态产生稳定荧光。Roubinet 等<sup>[17-18]</sup>采用其中的一种单体[1,2-双(2-乙基-6-苯基-1-1 二氧-3-苯并噻吩)全氟环戊烯]分别进行了随机光学重建显微技术(STORM)荧光标记和可逆饱和光(荧光)转移过程(RESOLFT)荧光显微实验,其光场分辨率可达 75 nm。在光存储领域,二芳基乙烯主要应用在中多波长多阶光存储<sup>[3,19]</sup>及三维体存储领域<sup>[20]</sup>。齐国

生等<sup>[21]</sup>利用二芳基乙烯不同的吸收波长实现了多波长并行信息存储,并通过提取这种光盘上的光谱与光度特征读出信息,成功实现了多阶的静态信息记录,在 8 阶存储下,可获得 13 GB 的存储容量<sup>[22]</sup>。此外,徐端颐等<sup>[20]</sup>利用二芳基乙烯的双光子吸收特性,进行了双波长双光子多层三维体存储的实验研究,实验系统可实现 50 层、单层盘 220 GB 的信息记录。

尽管越来越多的二芳基乙烯单体及其应用被报道,光盘存储领域的相关研究基本集中在多波长多阶光存储及三维体存储领域,而基于双光束的超分辨光存储研究却鲜有报道。本文以 1,2-双(2-甲基-6-苯基-1-1 二氧-3-苯并噻吩)全氟环戊烯(二芳基乙烯 D1)为测试样品,对其光学特性及其在超分辨记录中的淬灭特性进行了测试,并基于所得的光学参数模拟计算了二芳基乙烯 D1 在超分辨光存储中所能到达的最高分辨率,设计了一种适用于二芳基乙烯 D1 的记录和读出方法。

## 2 材料和测试简介

二芳基乙烯 D1 是由 1,2-双(2-甲基-3-苯并噻吩)全氟环戊烯通过过氧化氢氧化反应、碘取代反应及 Suzuki-Miyaura 偶联反应等制备过程获得,其具体合成过程可参考 Uno 等<sup>[23]</sup>的研究。实验所用的二芳基乙烯 D1 由中国科学院化学所钟羽武课题组提供,其他溶剂及成膜药品均采购于国药集团化学试剂有限公司。

分别通过美国 Agilent 公司生产的 Cary 5000 型紫外分光光度计及日本 Horiba 公司生产的 FL-3 型荧光光谱仪测定紫外可见吸收光谱及线性荧光光谱。采用自主搭建的开孔 Z 扫描(Z 轴为样品移动方向)装置测试非线性吸收特性。如图 1(a)所示,样品沿焦距附近的 Z 向移动,通过两个探测器的比值测量非线性吸收系数。通过自主搭建的荧光测试光路测定荧光发射光谱及荧光淬灭光谱。如图 1(b)所示,激光器的可调谐波长为 650 ~ 1100 nm,重复频率为 80 MHz,光谱仪型号为 Horiba-IH530,为日本 Horiba 公司生产。用 740 nm 激光照射样品,使其产生双光子吸收转化,另外通过调节波长及翻转镜架使激光通过倍频晶体,利用倍频 450 nm 激光激发样品荧光,并利用光谱仪 Horiba-IH530 收集荧光。

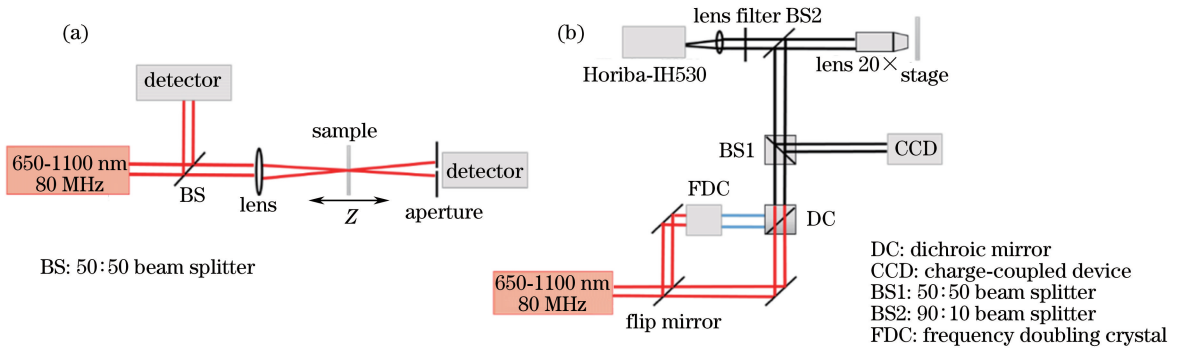


图 1 光路图。(a) Z 扫描光路;(b) 荧光光谱探测光路

Fig. 1 Optical paths. (a) Optical path for Z-scan; (b) optical path for detection of fluorescence spectrum

### 3 实验结果与模拟分析

根据 Grotjohann 等<sup>[24]</sup>的研究结果可知,适用于双光束超分辨光存储的记录材料需要同时具备三种光学态:可相互转化的光诱导态,光抑制态以及可以将信息永久记录的荧光淬灭态。此外,若中心诱导光为双光子激发光,要求材料的光诱导态具备非线性吸收效应。

#### 3.1 二芳基乙烯 D1 的光学特性

二芳基乙烯 D1 的线性吸收光谱如图 2(a) 所示,其中 UV 代表紫外,可以看出,在紫外光照下,闭环吸收带随时间增加逐渐升高。由于二芳基乙烯开环态和闭环态的转化是可逆的,因此在可见光照射下闭环态可重新转为开环态。计算得到裂环量子产率  $\Phi_{oc}$  为 0.03,合环量子产率  $\Phi_{oc}$  为 0.67。开环态和闭环态的吸收谱在高于 700 nm 的波段均无明显线性吸收,即吸收可归结于非线性吸收过程。

二芳基乙烯的荧光光谱及荧光光开关如图 2(b)~(d) 所示,在 450 nm 波长的激光激发下,产生了中心波长为 522 nm 的宽谱荧光,随着照射时间的增长,荧光强度减弱。为验证荧光开关的可逆性,改用 375 nm 波长激光再次照射样品表面,闭环态单体重新产生,荧光强度再次增强,与最初的荧光强度基本一致,计算得出荧光量子产率  $\Phi_f$  为 0.66。对光开关效应进行循环测试,结果如图 2(d) 所示,在总计 15 次交替开关测试中,荧光光开关始终保持稳定,对比度基本保持在 4:1,表明拥有稳定荧光开关的二芳基乙烯具有可相互转化的光诱导态与光抑制态。

对二芳基乙烯开环态的非线性吸收特性进行测试,结果如图 3(a) 所示,可以看出,采用波长为 740 nm 的激光照射开环态样品表面时,随照射时间的增长,荧光强度增强,证实开环态可通过双光子吸收向闭环态转化。实验所能产生的荧光对比度由双

光子吸收功率决定,如图 3(a) 插图所示,随着激光功率的增大,荧光对比度从 1:1 增大到 4:1,最大为 4.2:1。此外,对不同波长所需要吸收的阈值功率密度及阈值光子能量进行了测试和计算,结果见表 1。波长为 740 nm 时,阈值功率密度为 107.36 GW/cm<sup>2</sup>,阈值光子能量为 1.896 × 10<sup>22</sup> GJ·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-3</sup>。当入射功率密度大于阈值功率密度时,二芳基乙烯开环态会通过双光子吸收向闭环态转化。

开孔 Z 扫描技术是用于测量非线性光学性质的重要手段,根据 Z 扫描技术原理,对于瞬时高斯脉冲,介质非线性吸收所产生的归一化透过率<sup>[25]</sup>为

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}}, m = 0, 1, 2, \dots, (1)$$

式中  $z$  为样品移动的距离,  $m$  为泰勒级数的级次,  $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ ,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/2$ , 其中  $\beta$  为双光子吸收系数,  $t$  为时间,  $I_0$  为光强,  $L$  为样品介质长度,  $L_{\text{eff}}$  为有效长度,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $z_0$  为焦距。在波长为 740 nm、功率为 300 μW 的激光照射下,开环态的 Z 扫描结果如图 3(b) 所示,表明开环态存在双光子吸收效应,其中  $\Delta T$  表示透过率的变化值,  $T$  表示透过率的最大值。测得双光子吸收系数  $\beta$  为 3.46 × 10<sup>-13</sup> m/W, 线性吸收系数  $\alpha$  为 2.31 × 10<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>, 通过公式  $\sigma = h\nu\beta/N_0$ <sup>[26]</sup> 确定双光子吸收截面  $\sigma$  为 10.2 GM (1 GM = 1 × 10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>·s·photon<sup>-1</sup>), 其中  $N_0$  为吸收中心的分子数密度,  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为激光频率。

在超分辨记录过程中,记录间距为超分辨间距,且开环态与闭环态存在可逆转化,在记录第二个点时,第一个点信息会被外围抑制光“擦除”,如图 3(c) 所示。针对这一问题,需要利用另一束激光使记录信息永久淬灭,实现信息永久存储。

为了确定二芳基乙烯的淬灭条件,采用波长为 450 nm 的脉冲激光进行淬灭测试,如图 3(d)所示,在高功率脉冲激光的激发下,闭环态荧光直接淬灭,开环态由于在 450 nm 处无吸收而未被淬灭,当闭环态淬灭过程达到稳定值时,测定该稳定值与淬灭值的比值  $A$ 。在超分辨读出过程中,需要将记录背景转化为闭环态(亮态),基于此读出过程<sup>[24]</sup>,采用波长为 375 nm 的脉冲激光激发样品相同的位置,将开环态重新转化为闭环态,荧光强度增大,在重新诱导的闭环态荧光强度达到稳定值时,测定初始值与该稳定值的比值  $B$ 。功率变化导致比值  $A$  和  $B$  的变化情况见表 2。随功率的增大,荧光淬灭产生的比值由 7.4 增大至 18.4;在 375 nm 激光激发样品后,比值也由 1.3 增大至 7.8。根据实际实验情况可知,背景荧光强度与荧

光淬灭点之间的对比度为 4:1 以上时,可实现较好的分辨效果。二芳基乙烯 D1 的荧光淬灭阈值定义为:在阈值功率密度淬灭下,荧光强度减小为背景荧光强度的 1/8,在 375 nm 激光重新激发样品后,所能达到的稳定荧光强度为背景荧光强度的 1/4。由表 2 可以确定淬灭阈值功率密度为  $2.89 \text{ GW/cm}^2$ ,即输入光功率密度在  $2.89 \text{ GW/cm}^2$  以上时,可以达到超分辨记录实验所需要的对比度。计算得到淬灭阈值所需的光子能量值为  $6.880 \times 10^{20} \text{ GJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

综上所述,二芳基乙烯 D1 具备可相互转化的光诱导态和光抑制态以及荧光淬灭态,其中心开环态具备非线性吸收效应且可通过双光子吸收效应向闭环态转化,表明二芳基乙烯 D1 可应用于双光子双光束超分辨光存储。

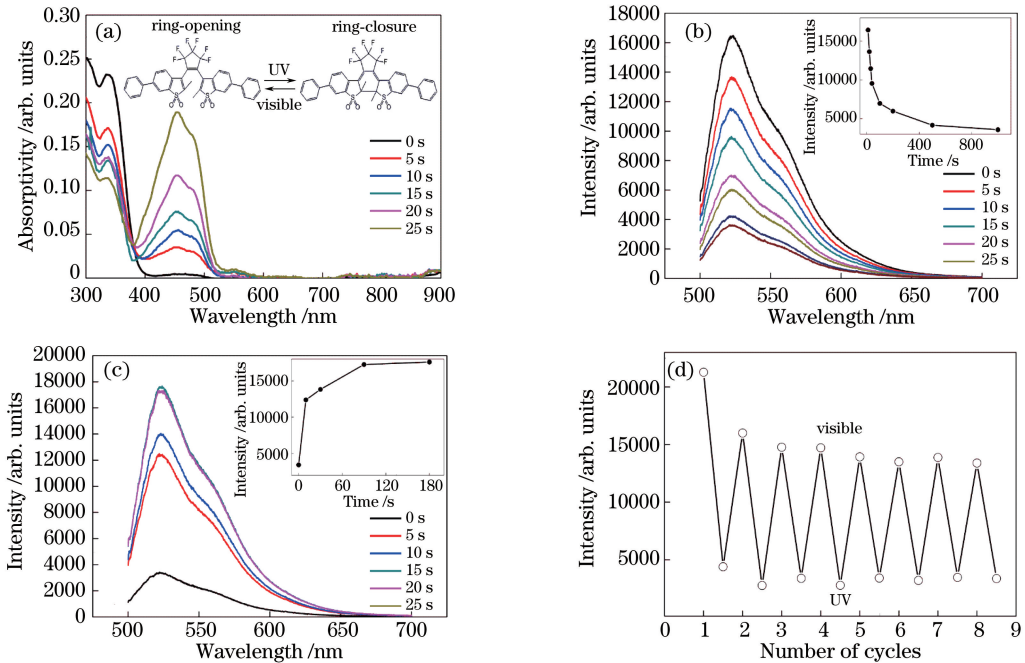


图 2 光谱随时间的变化及荧光开关的循环图。(a)紫外可见吸收光谱随紫外光照射时间的变化(插图:二芳基乙烯 D1 的结构);(b)荧光光谱随时间的变化;(c) 375 nm 激光照射下开环态转化荧光光谱随时间的变化;(d)紫外光和可见光交替照射下荧光开关的循环图

Fig. 2 Spectrum versus time and cycle diagram of fluorescence switch. (a) Ultraviolet-visible absorption spectrum versus UV irradiation time (inset: structure of diarylethene D1); (b) fluorescence spectrum versus time; (c) fluorescence spectrum converted by ring-opening versus time under irradiation by 375 nm laser; (d) cycle diagram of fluorescence switch under alternating irradiation by ultraviolet and visible light

表 1 开环态双光子吸收的转化阈值功率密度及阈值光子能量随波长的变化

Table 1 Conversion power density threshold of ring-opening two-photon absorption and photon energy threshold versus wavelength

Wavelength /nm	740	760	780	800
Power density threshold /( $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	107.36	173.53	198.75	251.87
Photon energy threshold /( $10^{22} \text{ GJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.896	2.91	3.175	3.92

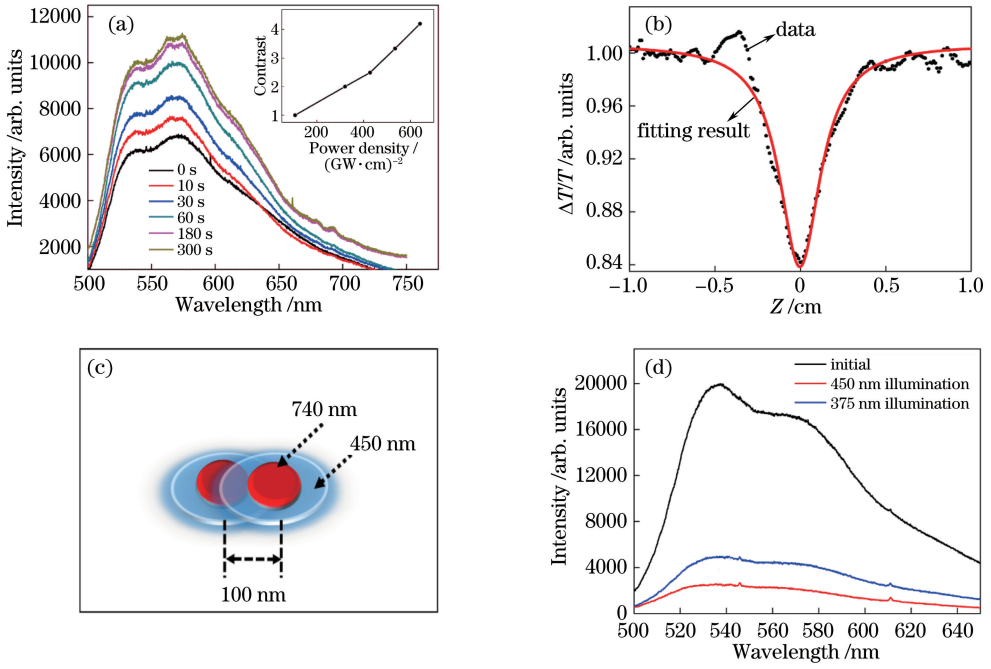


图 3 测试结果。(a)开环态双光子吸收转化荧光光谱随时间的变化(插图:荧光强度对比度随开环态双光子吸收转化功率密度的变化);(b)开环态 Z 扫描的数据及拟合结果;(c)二芳基乙烯 D1 在超分辨光存储中的擦除效应示意图;(d)二芳基乙烯 D1 的荧光淬灭光谱

Fig. 3 Test results. (a) Fluorescence spectrum converted by ring-opening via two-photon absorption versus time (inset: fluorescence intensity contrast versus ring-opening two-photon absorption conversion power density; (b) data and fitting results from ring-opening Z-scan; (c) schematic of photon-erasing effect of diarylethene D1 in super-resolution optical storage; (d) fluorescence-quenching spectrum of diarylethene D1

表 2 荧光淬灭对比度随功率密度的变化

Table 2 Fluorescence quenching contrast versus power density

Power density / ( $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Initial value /photon	Quenching value /photon	A	Stable value under 375 nm irradiation /photon	B
1.44	19631	2660	7.4	14707	1.3
2.53	14750	1868	7.9	5845	2.5
2.75	12535	1629	7.7	3452	3.6
2.89	19932	2486	8.0	4970	4.0
3.37	15282	1820	8.4	3572	4.3
3.86	14380	781	18.4	1847	7.8

### 3.2 二芳基乙烯在双光子双光束超分辨光存储中的分辨率

#### 3.2.1 理论模拟

根据二芳基乙烯 D1 的光学特性及各项参数, 对其在超分辨光存储中所能达到的分辨率进行理论计算。二芳基乙烯的非线性吸收系数  $\alpha(r) = \alpha_0 + \beta_{\text{eff}} \times I(r)$ , 其中  $\alpha_0$ 、 $\beta_{\text{eff}}$ 、 $I$ 、 $r$  分别为线性吸收系数、有效非线性吸收系数、光强及径向坐标。光诱导有效吸收强度  $I_a(r)$  可由  $I_a(r) \propto \alpha [I(r)]^n$  给出, 其中  $n$  表示非线性吸收特性,  $n=1, 2, 3$  分别表示单光子吸收、双光子吸收和三光子吸收。高斯型激光光束的光强  $I(r) = I_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2)$ , 其中  $I_0$  为  $r =$

0 的中心光强,  $\omega_0$  为高斯光束的腰斑半径。因此有效吸收强度  $I_a^{[27-28]}$  为

$$I_a(r) \propto [a_0 + \beta_{\text{eff}} I(r)] \times [I(r)]^n. \quad (2)$$

高斯光束的空间分布为  $I(r, z) = I_0 [\omega_0^2/\omega(z)^2] \times \exp[-2r^2/\omega_0^2]$ , 其中  $\omega$  为  $z$  位置处的高斯光束半径, 将该分布代入(2)式替换  $I(r)$ , 可得到有效吸收强度  $I_a$  的空间分布。外围抑制光选取拉盖尔高斯光束的  $\text{LG}_{01}$  模, 在垂直于光束的任意截面上, 其振幅<sup>[29-30]</sup>表达式为

$$A_{pl}(r, \varphi, z) = \left[ \frac{\sqrt{2}r}{\omega(z)} \right]^l L_p^l \left[ \frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega(z)} \right] \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

式中  $L_p^l \left[ \frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right]$  为缔合拉盖尔多项式;  $p$  为沿径向的节线圆数目;  $l$  为沿辐角方向的线圆数目;  $(r, \varphi, z)$  为场点柱坐标;  $\begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$  为决定涡旋光的因子, 即螺旋相位项。在超分辨光存储中,  $LG_{01}$  模涡旋光起到抑制有效吸收强度  $I_a$  的作用, 定义  $\eta$  为涡旋光对有效吸收强度  $I_a$  的抑制比, 其表达式为

$$\eta = \frac{1}{1 + (A - 1) \times \frac{I_i}{I_{i\max}}}, \quad (4)$$

式中  $A$  为荧光强度对比度的实测值,  $I_i$  为抑制光功率,  $I_{i\max}$  为抑制光功率最大值。

成像系统的数值孔径(NA)为 1.4, 激发波长  $\lambda$  为 740 nm, 结合(2)~(4)式及测试的光学参数, 对双光子双光束超分辨光存储的有效吸收强度  $I_a$  进

行计算, 其结果如图 4(a)、(c)、(d)所示。在抑制比为 2 的情况下, 横向分辨率由 158.2 nm 提高至 84.8 nm, 纵向分辨率由 299.4 nm 提高至 182.1 nm, 纵向分辨率约为  $\lambda$  的 1/4。由于吸收转化的闭环态会在 450 nm 波长激光的激发下产生荧光, 其荧光强度  $I_f$  正比于有效吸收强度  $I_a$ , 故荧光分辨率可达到相应的分辨率, 影响有效吸收强度  $I_a$  分辨率的关键因素为荧光强度对比度  $A$  和双光子吸收阈值。

### 3.2.2 分辨率的提升

荧光强度对比度  $A$  是影响有效吸收强度分辨率的重要因素之一, 通过对记录区域进行预处理, 并增大双光子转化的激光强度, 可将闭环态与开环态的荧光强度对比度由 2:1 最高提高到 4.2:1。如图 4(b)所示, 随着荧光强度对比度  $A$  的提升, 其横向分辨率由 84.8 nm 提高到 63.0 nm, 而纵向分辨率

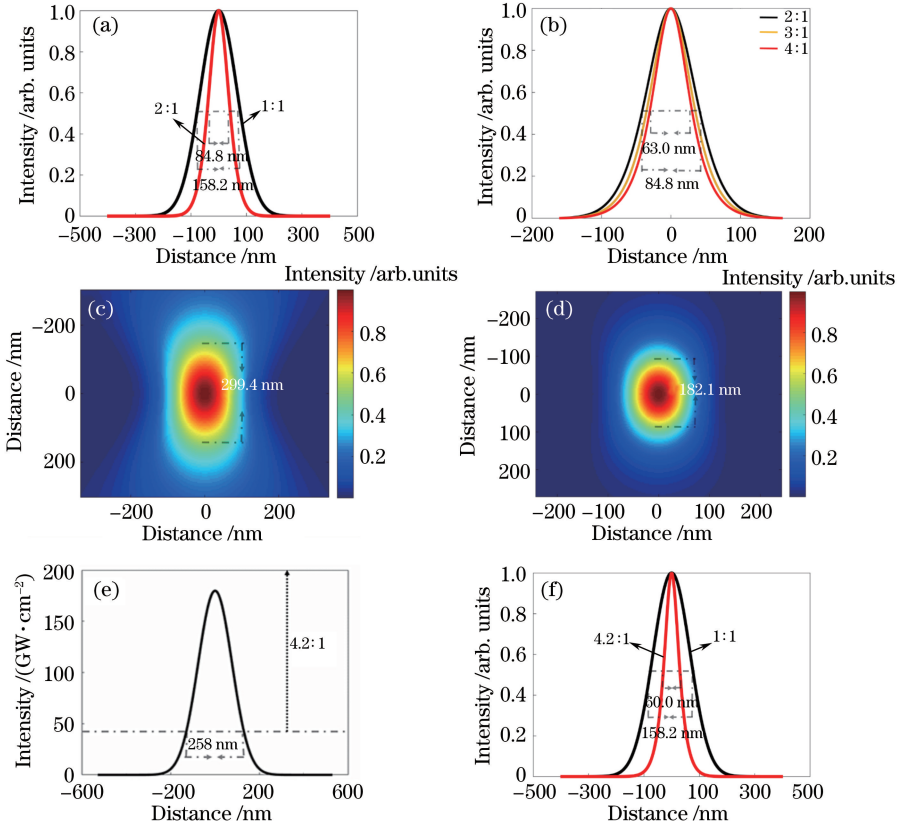


图 4 双光子双光束的有效吸收强度计算结果及吸收强度分辨率。(a) 抑制比为 2 时的有效吸收强度; (b) 不同荧光强度对比度下的有效吸收强度分辨率; (c) 线性吸收强度纵向分辨率的模拟图; (d) 有效吸收强度纵向分辨率的模拟图; (e) 阈值控制后有效吸收强度的模拟图; (f) 阈值控制后二芳基乙烯 D1 最高分辨率下的有效吸收强度

Fig. 4 Calculation results of effective absorption intensity of two-photon-dual-beam and absorption intensity resolution. (a) Effective absorption intensity when inhibition ratio is 2; (b) effective absorption intensity resolution under different fluorescence intensity contrast; (c) simulated longitudinal resolution of linear energy absorption intensity; (d) simulated longitudinal resolution of effective absorption intensity; (e) simulated effective absorption intensity after threshold control; (f) effective absorption intensity of diarylethene D1 under maximum resolution

基本没有变化。

双光子吸收阈值是影响分辨率的另一因素之一。由表 1 可知,当 740 nm 波长激光的峰值功率密度达到 107.36 GW/cm<sup>2</sup> 时,有效吸收强度  $I_a$  为 42.8 GW/cm<sup>2</sup>,开环态开始通过双光子吸收向闭环态转化,故可通过控制输入光功率密度,使只有阈值以上部分产生双光子吸收转化,缩小腰斑半径  $\omega_0$ 。如图 4(e)所示,输入功率密度为 173.2 GW/cm<sup>2</sup> 时, $\omega_0$  从 264 nm 减小为 129 nm,此时荧光强度对比度为 4.2:1。根据实验结论,功率密度大于 173.2 GW/cm<sup>2</sup> 时,荧光强度对比度仍保持为 4.2:1,而腰斑半径将大于 129 nm,模拟结果显示分辨率降低;若输入功率密度小于 173.2 GW/cm<sup>2</sup>,腰斑半径将小于 129 nm,但荧光强度对比度同样下降,根据模拟结果,分辨率仍降低。即当输入功率密度为 173.2 GW/cm<sup>2</sup> 时,所能实现的分辨率最高。

基于双光子吸收阈值及涡旋光的抑制作用,对二芳基乙烯 D1 所能实现的最高分辨率进行模拟,结果如图 4(f)所示。在阈值效应下,有效吸收强度分辨率为 60 nm,说明二芳基乙烯在超分辨光存储中可实现  $\lambda/12$  的信息记录。

在基于 STED 原理衍生出的双光束超分辨记录领域,Grotjohann 等<sup>[24]</sup>以可逆变换绿色荧光蛋白为记录材料,实现了 70 nm 的超分辨信息记录;Andrew 等<sup>[31]</sup>利用二芳基乙烯的吸收调制进行双光

束光刻,可实现的分辨率达到 36 nm;Cao 等<sup>[32-33]</sup>采用光引发剂加光抑制剂的方式,分别进行了双光束光刻和双光子双光束光刻,分辨率分别达到了 40 nm 和 9 nm。而利用光致变色的二芳基乙烯 D1,采用双光子双光束超分辨光存储方式,可实现 60.0 nm 的分辨率。

### 3.3 超分辨信息记录和读出方法的设计

结合上述测试数据及模拟仿真结果,对二芳基乙烯 D1 在双光子双光束超分辨光存储中的记录和读出方法进行设计,步骤如图 5(a)所示。1)740 nm 波长的双光子脉冲激光照射二芳基乙烯样品,将记录点暗态(开环态)转化为亮态(闭环态);2)450 nm 波长的涡旋高斯光照射记录点,将亮态限制在距离涡旋光中心约  $d/2$  ( $d$  为涡旋光斑直径)范围内;3)450 nm 波长的脉冲激光照射二芳基乙烯 D1,将记录点亮态直接淬灭(漂白),而暗态不吸收 450 nm 波长的激光,无淬灭态产生;4)375 nm 波长激光将记录淬灭态区域之外的部分转化为亮态;5)采用 STED 显微技术,即以 450 nm 波长的激光为中心激发光,以外围 650 nm 波长的涡旋激光为损耗抑制光,对记录区域逐点扫描,读出淬灭点信息。

传统光存储信息的记录方式如图 5(b)所示,对比图 5(a)可以看出,超分辨的信息记录方式可存储突破衍射极限的记录点,更适应于大数据时代的信息存储。

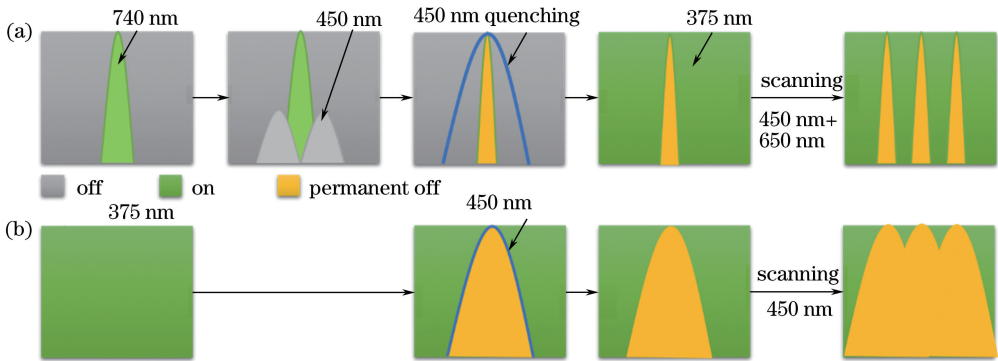


图 5 二芳基乙烯 D1 的记录和读出步骤设计示意图。(a)超分辨的;(b)传统的

Fig. 5 Schematic of optical recording and reading of diarylethene D1. (a) Super-resolution; (b) original

## 4 结 论

利用开环态双光子吸收转化荧光光谱、荧光淬灭光谱等,探究了二芳基乙烯 D1 的光学记录特性及参数,研究结果表明,二芳基乙烯 D1 具有光诱导-光抑制、非线性吸收及荧光淬灭等特性,是一种优异的超分辨光存储备选材料。基于测试参数,理论计

算出其在超分辨光存储中的分辨率可达 60.0 nm,并设计了一种基于二芳基乙烯 D1 的双光子双光束超分辨光存储信息记录和读出方法。二芳基乙烯 D1 具有良好的光学双稳态结构,可通过淬灭固化保存记录信息,并可通过双光束超分辨的方式实现淬灭点信息的快速读出,这些特性都使其更适用于大数据时代的超高密度光存储。

## 参 考 文 献

- [1] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: A perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(5): 1-11.
- [2] Li X P, Cao Y Y, Tian N, *et al.* Multifocal optical nanoscopy for big data recording at 30 TB capacity and gigabits/second data rate [J]. *Optica*, 2015, 2(6): 567-570.
- [3] Xu D Y. Super-density and super-speed optical data storage[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House, 2009: 2-6, 223-379. 徐端颐. 超高密度超快速光信息存储[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2009: 2-6, 223-379.
- [4] Ruan H, Bu C Y. Multilayer optical storage for big data center: By pre-layered scheme[J]. *SPIE*, 2013, 8913: 891308.
- [5] Yu W T, Ji Z H, Dong D S, *et al.* Super-resolution deep imaging with hollow bessel beam STED microscopy[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(1): 147-152.
- [6] Klar T A, Jakobs S, Dyba M, *et al.* Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97(15): 8206-8210.
- [7] Klar T A, Wollhofen R, Jacak J. Sub-abbe resolution: From STED microscopy to STED lithography [J]. *Physica Scripta*, 2014, 2014: 014049.
- [8] Peng D M, Fu Z F, Xu P Y. Fluorescent proteins and super-resolution microscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(3): 0318008. 彭鼎铭, 付志飞, 徐平勇. 荧光蛋白与超分辨显微成像[J]. *光学学报*, 2017, 37(3): 0318008.
- [9] Li C, Yan H, Zhao L X, *et al.* A trident dithienylethene-perylenemonoimide dyad with super fluorescence switching speed and ratio[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5709.
- [10] Li C. The synthesis, properties and applications of photoswitchable fluorescent diarylethenes[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 1-2. 李冲. 二芳基乙烯类荧光分子开关的合成、性质及应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 1-2.
- [11] Fukaminato T. Single-molecule fluorescence photoswitching: Design and synthesis of photoswitchable fluorescent molecules[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2011, 12(3): 177-208.
- [12] Zhu M Q, Zhang G F, Li C, *et al.* Reversible two-photon photoswitching and two-photon imaging of immunofunctionalized nanoparticles targeted to cancer cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(2): 365-372.
- [13] Gust D, Andreasson J, Pischel U, *et al.* Data and signal processing using photochromic molecules [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (14): 1947-1957.
- [14] Hu H, Pei J, Xu D Y, *et al.* Multi-level optical storage in photochromic diarylethene optical disc[J]. *Optical Materials*, 2006, 28(8/9): 904-908.
- [15] Fan M G, Yao J N. Optical functional materials science[M]. Beijing: Science Press, 2013: 86-97, 164-172. 樊美公, 姚建年. 光功能材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 86-97, 164-172.
- [16] Takagi Y, Kunishi T, Katayama T, *et al.* Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives with short alkyl chain substituents [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, 11 (11): 1661-1665.
- [17] Roubinet B, Bossi M L, Alt P, *et al.* Carboxylated photoswitchable diarylethenes for biolabeling and super-resolution resolt microscopy[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(49): 15429-15433.
- [18] Roubinet B, Weber M, Shojaei H, *et al.* Fluorescent photoswitchable diarylethenes for biolabeling and single-molecule localization microscopies with optical superresolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(19): 6611-6620.
- [19] Xu D Y, Hu H, He L, *et al.* Multi-wavelength and multi-level optical storage based on photochromic materials[J]. *SPIE*, 2005, 5966: 596607.
- [20] Xu D Y. Multi-dimensional optical storage[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2017: 407-479. 徐端颐. 多维光学存储[M]. 北京: 清华大学出版社, 2017: 407-479.
- [21] Qi G S, Xiao J X, Liu R, *et al.* Study on multi-wavelength photochromic storage of diarylethene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(4): 1076-1080. 齐国生, 肖家曦, 刘嵘, 等. 光致变色二芳基乙烯多波长光存储研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(4): 1076-1080.
- [22] Hu H, Qi G S, Xu D Y. Experiment study of multilevel data storage based on photochromism[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(8): 951-954. 胡华, 齐国生, 徐端颐. 基于光致变色原理的多阶存储实验研究[J]. *中国激光*, 2004, 31(8): 951-954.
- [23] Uno K, Niikura H, Morimoto M, *et al.* *In situ* preparation of highly fluorescent dyes upon photoirradiation [J]. *Journal of the American*



- Chemical Society, 2011, 133(34): 13558-13564.
- [24] Grotjohann T, Testa I, Leutenegger M, *et al.* Diffraction-unlimited all-optical imaging and writing with a photochromic GFP [J]. *Nature*, 2011, 478(13): 204-208.
- [25] Ajami A, Husinsky W, Tromayer M, *et al.* Measurement of degenerate two-photon absorption spectra of a series of developed two-photon initiators using a dispersive white light continuum Z-scan [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(7): 071901.
- [26] Wang Y C, Yan Y L, Liu D J, *et al.* Photochromism induced nonlinear optical absorption enhancement and ultrafast responses of several dithienylethene compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(18): 183104.
- [27] Cai X L, Wei J S, Yan H. Optical nonlinear characteristics of amorphous InSb thin film and its super-resolution effect [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(9): 0931002.  
蔡晓林, 魏劲松, 严辉, 等. 非晶态 InSb 薄膜的光学非线性特性及其超分辨效应 [J]. *光学学报*, 2013, 33(9): 0931002.
- [28] Wei J S, Liu J, Jiao X B. Subwavelength direct laser writing by strong optical nonlinear absorption and melt-ablation threshold characteristics [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(24): 241105.
- [29] Chen Y Q, Wang J H. *Laser principle (the second edition)* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2010: 106-107.  
陈钰清, 王静环. *激光原理(第二版)* [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2010: 106-107.
- [30] Xu Q, Pan F, Huang L, *et al.* Analyzing of the optical field of vectorial structure of Laguerre-Gaussian beams by angular spectrum method [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(8): 0805001.  
徐强, 潘丰, 黄莉, 等. 角谱法分析拉盖尔高斯光束矢量远场特性 [J]. *中国激光*, 2017, 44(8): 0805001.
- [31] Andrew T L, Tsai H Y, Menon R. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning [J]. *Science*, 2009, 324(5929): 917-921.
- [32] Cao Y Y, Gan Z S, Jia B H, *et al.* High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization [J]. *Optics Express*, 2011, 19(20): 19486-19494.
- [33] Gan Z S, Cao Y Y, Evans R A, *et al.* Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2061.