

# 卟啉类有机体系 THP/PMMA 的 永久性光谱烧孔

陈凌冰 赵有源 李富铭

(复旦大学物理学系, 上海 200433)

李 军 潘道成 张和康

(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

## 提 要

首次报道了四-对羟基苯基卟吩/有机玻璃体系 (THP/PMMA) 的单光子永久性光谱烧孔。研究了烧孔特性和成孔条件。测量了孔的稳定性, 在液氮温度下孔的保存时间已超过几个小时。实现了孔的擦除和重复烧孔。探讨了烧孔机制, 认为激光诱导质子转位变构是导致该体系永久性光谱烧孔的原因。

关键词: 永久性光谱烧孔, THP/PMMA, 激光诱导质子转位变构。

## 一、引 言

窄带激光束与非均匀加宽体系作用, 选择泵浦共振的一群粒子, 从而在光谱曲线上形成吸收率局部下降的现象称为光谱烧孔。烧孔通常是瞬态的, 但是在一定条件下, 某些特殊体系的孔可以长期保存, 形成永久性的孔。这一现象自 1974 年首次发现<sup>[1]</sup>以来, 已引起了各国学者的广泛注意和研究<sup>[2]</sup>。它在高分辨光谱学方面的应用已形成了一个新的光谱学分支, 称为“烧孔光谱学”<sup>[3]</sup>。在高密度光信息存贮的技术领域中, 有其广阔的应用前景, 被列为新一代光盘技术的候选者<sup>[4]</sup>。

国外对于有机体系的单光子烧孔已有不少报道<sup>[5~8]</sup>, 但对于非晶态有机玻璃基质材料 (PMMA) 中卟啉类客体有机分子 5, 10, 15, 20-四-(对羟基苯基)卟吩 (THP) 的单光子永久性光谱烧孔尚未见有文献发表。本文对 THP/PMMA 体系进行了研究, 实现了液氮温度下的永久烧孔; 对于成孔的机制、条件、性质以及孔的稳定性和擦除方法进行了初步探讨。

## 二、实验装置与测试方法

### 1. 样品通性

THP 是杂环化合物卟吩的衍生物, 属于卟啉类大分子。其分子结构如图 1(a) 所示: 在卟吩大环的四周 (5, 10, 15, 20 四个位置的 C 原子上) 对称地接枝四个取代苯基, 后者在对位上又连接了一个羟基。该分子的构形属于  $D_{2h}$  点群。图 1(b) 为采用 Beckman 紫外/可见

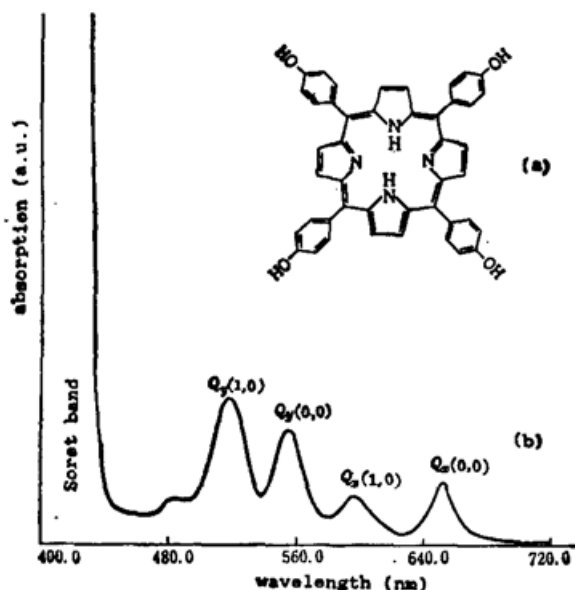


Fig. 1 Molecular structure and absorption spectrum

(a) Molecular structure of THP; (b) Absorption spectrum of THP/PMMA at room temperature

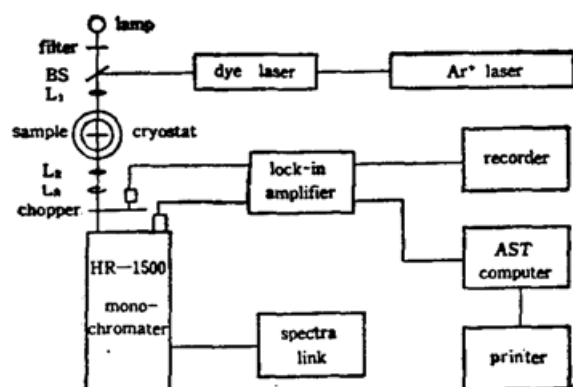


Fig. 2 Experimental setup for hole burning and detection

分光光度计对 THP/PMMA 薄膜测得的吸收光谱。测量表明,除了峰值位于 415.5 nm 的最强的 Soret 带 (B 带) 之外,在可见区出现了四个吸收带,峰值分别位于 516.5, 553.5, 594.0 及 651.0 nm。从形式上看,该吸收光谱与无接枝的卟吩分子 ( $H_2P$ ) 或四苯基卟吩分子 (TPP) 都很相似。有研究表明,该谱区的吸收主要由卟吩共轭大环上的 ( $\pi, \pi^+$ ) 电子跃迁所引起<sup>[9]</sup>。

## 2. 装置和方法

用于永久烧孔和探孔测试的装置如图 2 所示。烧孔光源为  $Ar^+$  激光 (Coherent INOVA 10) 泵浦的 DCM 染料可调谐激光器 (CR-599-21)。采用步进电机带动双折射滤光片进行调谐。激光波长的调谐范围为 620.0~690.0 nm, 线宽约为 0.01 nm。染料激光器的输出光束经过衰减后,会聚到孔径  $\phi 3$  mm 的样品薄膜上进行烧孔。烧孔激光的波长、功率和辐照时间可选择。薄膜样品浸没在液氮杜瓦瓶中以维持 4.2 K 低温。杜瓦瓶带有充满液氮的外夹层作低温保护。两层杜瓦瓶的前后方向均有光学窗口,以便采用透射法探孔。液氮自然蒸发产生的氮气用橡胶气袋进行回收。

探孔用 12 V 的 50 W 卤钨灯作光源。白光经宽带滤光片滤光之后被透镜  $L_1$  会聚到已经烧孔的样品上。从样品透过的光束再经透镜  $L_2, L_3$  聚焦到高分辨率单色仪 (JOBIN YVON HR-1500) 的入射缝上进行光谱测量。单色仪配备有半导体致冷器冷却的 ROA-C31034 光电倍增管和 1200 l/mm 的光栅。采用一级衍射,分辨率为 0.01 nm,二级衍射的分辨率可达 0.005 nm。带微处理器的控制器 Spectra Link 对光栅扫描的速度、波长范围及运转方式进行编程控制。为了减少测量的噪声,采用 SR-510 锁相放大器对光电倍增管的输出信号进行锁相放大,再经 A/D 变换,输入到 ASTP-286 电子计算机进行数据采集、存贮和处理。所获光谱通过打印机输出,同时用记录仪实时记录。

### 三、结果和讨论

样品为浓度  $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$  mol/g, 厚度为 0.1~0.5 mm 的 THP/PMMA 薄膜。测量针对发光中心分子 THP 的  $S_1 \leftarrow S_0$  电子跃迁之  $Q_x(0, 0)$  振动带进行。下面给出一些实例。

#### 1. 光谱曲线及孔轮廓拟合

图 3 为 THP/PMMA 体系样品(在液氮中, 温度为 4.2 K, 放置在  $\phi 3$  mm 样品架上), 以波长 650.0 nm, 功率 3 mW, 线宽 0.01 nm 的激光束照射 3 min 之后, 用白光光源-单色仪系统进行透射率测量所获得的光谱曲线。探测时, 单色仪在烧孔波长附近以 0.8 nm/min 的速度进行扫描并同时记录透射光强。图中可清晰地看到, 在烧孔波长处透射率明显增加, 形成了尖锐的峰。透射率曲线上的峰即对应于吸收率曲线上的“孔”(下面称之为孔)。图中虚线代表非均匀加宽谱线的轮廓。

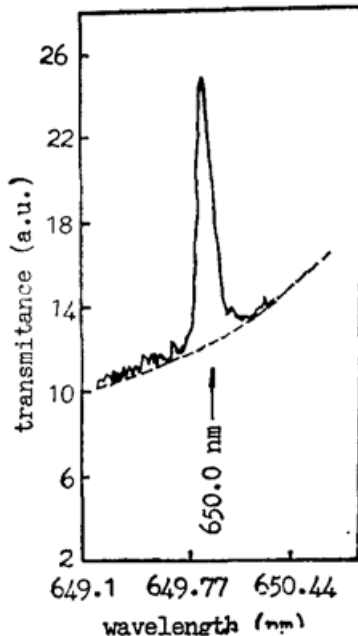


Fig. 3 Transmission spectrum of THP/PMMA at 4.2 K revealing a hole at 650 nm after burning at the same wavelength

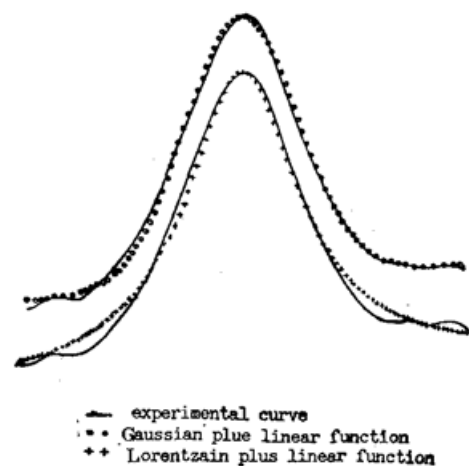


Fig. 4 A spectrally expanded contour for the firstly detected hole in Fig. 3 together with the theoretical simulation curves

图 4 为图 3 的光谱展宽曲线。经计算, 可得其孔深(以透射率的相对变化  $\Delta T/T$  表征)为 92%, 孔宽(半最大值全宽度)为 0.095 nm。作者对其孔形采用高斯函数和洛伦茨函数进行了轮廓拟合, 并考虑到基础透射率随波长的变化(在小波长范围内假定是线性的), 所获结果一并显示在图 4 中。从所得结果来看, 孔形介于二者之间, 但与高斯函数符合较好, 与洛伦茨函数则偏离较大。若与 THP/PMMA 体系在低温下的非均匀线宽相比, 孔的宽度要窄得多, 仅占非均匀宽度的百分之一。而且这个孔宽显然还没有达到体系均匀宽度的极限, 孔形偏离洛伦茨线型就从一个侧面证明了这一点。在本文的实验中, 影响孔宽和孔形的因素主要有仪器宽度(以单色仪缝宽影响为主)、激光线宽和功率饱和效应等。其中激光和单色仪构成的加宽为 0.027 nm。

## 2. 曝光时间对孔的影响

图 5 为 THP/PMMA 体系样品在 4.2 K 温度下, 以波长为 651.9 nm, 功率为 2.5 mW 的激光, 分别曝光 180, 30, 20 和 2s 所获得的透射谱。从图 5 中可以看出, 孔深和孔宽随曝光时间的缩短而减小。其中, 最窄的孔宽 0.066 nm 对应的曝光时间为 2s。由此可见, 为了获得窄的烧孔光谱, 必须采用尽可能短的烧孔时间和尽可能低的烧孔功率。通过改进测试条件并将测试结果推向零功率、零曝光时间的极限, 才有可能获得体系的均匀线宽。

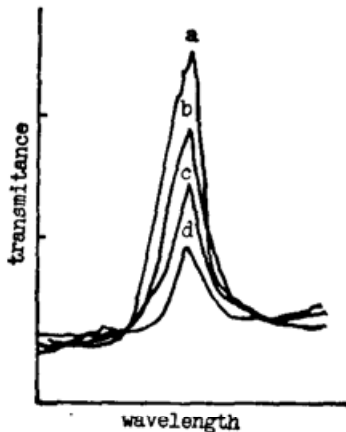


Fig. 5 Relation of hole depths and hole widths to burning time. Burning wavelength was 6519 Å and burning laser power was 2.5 mW for the sample area 7 mm<sup>2</sup>. The burning time, hole width and relative hole depth are: a. 180s, 0.93Å, 100; b. 30s, 0.93Å, 80; c. 20s, 0.80Å, 56; d. 2s, 0.66Å, 33

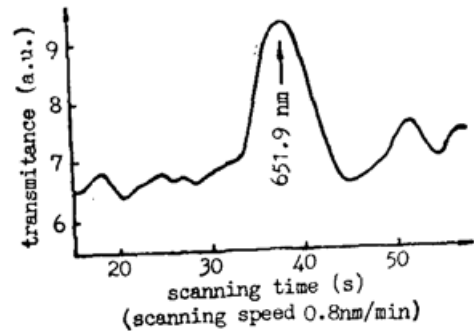


Fig. 6 The hole detected 215 minutes after burning at 6519 Å. Burning laser power was 3 mW for the sample area of 7 mm<sup>2</sup>

## 3. 温度对孔的寿命影响

最后还对孔的长时间保存特性进行了测试。图 6 为 THP/PMMA 样品以波长为 651.9 nm, 功率为 3 mW 的激光照射 20 s 后, 继续放置在 4.2 K 的黑暗环境中, 经过 215 min 之后再行探孔所获的光谱。可以看到, 该孔仍然存在 (孔深 39%, 孔宽 0.084 nm)。这表明, 在低温和黑暗环境中, 孔是相当稳定的, 或者说是“永久的”。至少在液氮温度下, 孔的寿命已达 3.5 hr.。由于实验条件的限制 (液氮杜瓦瓶容量有限), 未能进行更多的测试。作者相信, 更长的存放寿命还是可以实现的。

## 4. 擦孔效应

烧孔之后, 将样品升温至室温, 然后再降温至 4.2 K 进行探测, 发现: 原有的孔完全消失了。这说明, 升温可以擦孔。擦除之后可再烧孔, 样品性能不变。除了升温擦孔以外, 还发现, 光照也可以擦孔。实验中若以较强的白光进行照射, 几分钟之后孔便消失。因此, 在白光探孔的实验条件下, 由于在探孔测量的同时照射白光, 测得的孔深将随着测量时间的延续而逐渐变浅。图 7 为在 650.0 nm 以功率为 3 mW 的激光烧孔 3 min 之后进行的测量。入射到样品上的白光功率为 5 mW。探测时单色仪反复扫描了 3 次, 每次历时 1 min。从中可明显看出测得的孔深逐渐变浅的趋势。两次扫描之间出现的较低的次峰, 是单色仪以 10 nm/min 速度快速回扫, 经过烧孔波长时所形成的。在光存贮应用中孔的可擦除性是一项重要指标, 但在不需要擦除的时候又要求存贮的信息有足够的可读次数, 这就要求避免

探孔过程中的擦除。若在光路的安排上稍加改进,使白光光经过单色仪分光后再照射到样品上进行透射光谱探测,或者利用衰减后的染料激光进行扫描,直接接收透过功率的方法,均有可能减少探孔过程中的擦除效应。本文用后一种方法进行的测试得到了肯定的结论。但是在原则上,单光子烧孔在探孔的过程中或多或少都存在擦孔效应。显然,它不利于稳定的信息存贮,因而促使人们近年来进一步探索更为有利的双光子烧孔(光子选通)方案。这方面的工作我们也在进行中。

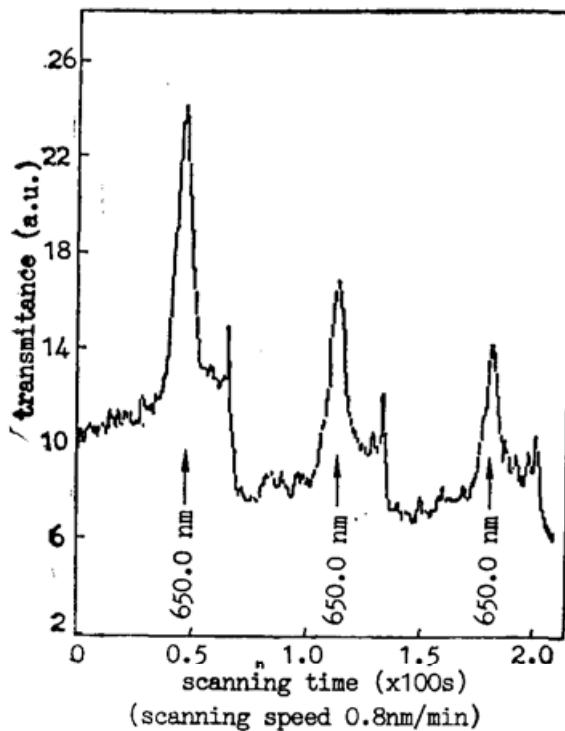


Fig. 7 A hole burned at the wavelength  $\cdot 650$  nm, monochromator scanning was performed three times within  $0.8$  nm around the wavelength

并实现变构,永久性地转移到光谱坐标的另一个位置上去,从而在原有构态的光谱曲线上形成一个孔。变成第二构态的那一小群分子随即弛豫到自己的基态,在低温下由于基态势垒的阻挡不能回复到原先的状态,致使烧孔得以长期保存。升温擦孔可理解为基态的声助隧道贯穿;光照擦孔可认为是在适当光谱成分激发下烧孔过程的逆循环,总的效果都是使第二构态的分子再回到第一构态,从而将孔填没。

### 5. 永久性光谱烧孔的机制

这是各国学者所关心的一个热点,目前还有许多问题有待澄清。作者认为,THP永久性光谱烧孔的机制可以理解为激光诱导质子转位变构。这是一种光化学反应,其具体过程是窄带激光束将属于一种构态的一小群共振分子激发到上能级

自己的基态,在低温下由于基态势垒的阻挡不能

### 参 考 文 献

- [1] B. M. Kharlamov, R. I. Personov *et al.*; *Opt. Commun.*, 1974, **12**, No. 2, 191.
- [2] 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.
- [3] R. I. Personov, in: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, eds. V. M. Agranovich & R. M. Hochstrasser (North-Holland, Amsterdam, 1983), 588~593.
- [4] W. E. Moerner; *J. Mol. Electron.*, 1985, **1**, No. 1, 55.
- [5] B. Dick; *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **143**, No. 2, 186.
- [6] N. Kishii, N. Asai *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**, No. 1, 16.
- [7] K. A. Littau, Y. S. Bai *et al.*; *Chem. Phys.*, 1989, **159**, No. 1, 1.
- [8] W. P. Ambrose, W. E. Moerner; *Chem. Phys.*, 1990, **144**, No. 1, 71~79.
- [9] M. Gouterman; in: *The Porphyrins, III, Part A, Physical Chemistry*, ed, D. Dolphin, 11~16.

## Persistent spectral hole-burning of the organic system THP/PMMA

CHEN LINGBING, ZHAO YOUYUAN AND LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

LI JUN, PAN DAOHENG AND ZHANG HEKANG

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

(Received 12 February 1991; revised 29 May 1991)

### Abstract

One-photon persistent spectral hole-burning was reported for the organic guest molecule 5, 10, 15, 20-tetra-(p-hydroxyphenyl) porphyrin (THP) doped into a poly (methylmethacrylate) (PMMA) amorphous matrix at liquid helium temperature. Hole properties and conditions for hole formation were investigated. Laser induced tautomerization was believed responsible for the hole burning. Stability of the holes was demonstrated longer than hours. Hole erasing and repeatable hole burning were realized.

**Key words:** persistent spectral hole-burning, THP/PMMA, laser induced tautomerization.

## 中国科协在北京举办科技期刊编排格式标准研讨会

中国科协委托中国科学技术期刊编辑学会举办的科技期刊编排格式研讨会(第一期)于1991年12月7日~13日在北京召开,中国科协所属各学会71家科技期刊编辑部的同志出席。

实施科技期刊编辑出版工作的标准化、规范化,将有助于我国科技期刊以高质量的学术水平,加速在国际范围内实现信息交换和科技文献资源的共享,推动我国科技事业的迅速发展。

会议以讲习的形式进行,聘请有关专家和有关标准起草人作专题授课,中心论题是各有关的国家标准的推广和实施。会议主持人强调,执行“科技期刊编排格式国家标准”是评选全国优秀科技期刊的主要依据。

中宣部出版局、国家科委情报司、新闻出版署期刊司和技术发展司、中国科协学会部、全国情报文献工作标准化技术委员会的有关领导出席了会议开幕式并作了讲话,他们勉励与会同志认真研讨有关的国家标准,刻苦钻研、勇于实践,把我国科技期刊的标准化工作做好。

有消息说,中国科学院系统的科技期刊已于1991年11月初在合肥就有关的国家标准如何实施召开了会议。

(沈士璠)