

永久性光谱烧孔材料的成孔量子效率

李剑钊 陈凌冰 张瑞琳
赵有源 罗 晓 王国益 李富铭
(复旦大学物理系, 上海 200433)

提 要

分析了永久性光谱烧孔(PHB)材料成孔量子效率的测量原理,建立了相应的测试方法和装置.在液氮温度(4.2 K)下对聚合物基质 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)中掺杂 5, 10, 15, 20-四-对羟基苯基卟吩(THP)体系的成孔量子效率进行了测量计算.

关键词 永久性光谱烧孔(PHB), 量子效率, THP/PMMA.

1 引 言

自从 1974 年 Kharlamov 等发现^[1]某些特殊的固体基质掺杂体系具有永久性光谱烧孔现象以来,PHB 已成为人们在两大方面进行研究的工具. 1) 利用 PHB 的高分辨率光谱特性研究固体基质掺杂体系中的物理过程, 2) 进行频率域的光信息存贮研究^[2]. 后者因为具有和现有的磁盘、光盘等存贮方式相比更高的信息存贮密度而成为国内外研究人员关注的热点. 其中的主要工作则是寻找合适的 PHB 信息记录材料. 考虑到实际应用, 需要一个在这方面使不同研究人员可以对不同材料样品进行比较、评价的标准参数. 量子效率即是这样一个衡量不同材料 PHB 性能的实用标准参数^[3].

本文分析了量子效率的测量原理和方法,并建立了相应的测试实验装置.在 4.2 K 的液氮温度下对 THP/PMMA 体系的量子效率进行了测量计算,获得了该样品成孔性能的定量评价结果.在计算中使用了积分吸收系数以取代 Moerner 等所使用的跃迁偶极矩矢量^[4],后者在实验测定上比较困难.文中所叙述的基本方法可以普遍使用于其他单光子和光子选通型样品的情况.

2 测量原理和方法

固体基质中的掺杂分子由于局域环境的差异而出现能级的非均匀加宽.在单光子烧孔材料的永久性光化学烧孔中,烧孔光将非均匀加宽线内与烧孔波长对应的某一子集的杂质分子激发到上能级,使其发生光化学反应而成为不再吸收烧孔光的新的杂质分子或离子.相应地,杂质分子的吸收曲线在烧孔波长处就出现了一个表示吸收减少的凹陷孔.但在激发态上,总是会有一部分杂质分子不发生光化学反应而重新回到基态参加吸收.这样,成孔过程进行得快慢

就直接与杂质分子在激发态上发生光化学反应的效率有关. 于是可以这样定义成孔的量子效率 η : 单位时间内在烧孔光作用下发生化学反应而不再吸收烧孔光的杂质分子数与样品单位时间内所吸收的光子总数的比值. 显然, $1/\eta$ 则表示使一个杂质分子发生光化学反应所需的光子数. 由此写出如下的 η 计算式:

$$\eta = \frac{-\left.\frac{dN(t)}{dt}\right|_{t_0} V}{(P/h\nu)(1 - T_0 - R)} \quad (1)$$

式中 $N(t)$ 为烧孔激光频率均匀线宽内单位体积中的样品杂质分子数. V 为样品被激光辐照部分的总体积. P 为烧孔激光功率. T_0 为烧孔刚发生的瞬间 (t_0 时刻) 样品的透射率, R 为样品反射率. ν 为烧孔激光频率. 利用朗伯定律:

$$T(t) = e^{-\alpha(t)L} \quad (2)$$

式中 $T(t)$ 、 $\alpha(t)$ 为在烧孔频率 ν 处随时间而变化的样品透射率和吸收系数. L 为样品厚度. 上式两端在 t_0 时刻对时间求导并作变换, 有:

$$\left.\frac{d\alpha(t)}{dt}\right|_{t_0} = -\frac{1}{T_0 L} \left.\frac{dT(t)}{dt}\right|_{t_0} \quad (3)$$

$$\because \alpha(t) = \sigma N(t) \quad (4)$$

式中 σ 为烧孔频率 ν 处杂质分子的吸收跃迁截面. 将(3)、(4)式代入(1)式, 有:

$$\eta = \frac{\left.\frac{dT}{dt}\right|_{t_0}}{\sigma T_0 (I/h\nu)(1 - T_0 - R)} \quad (5)$$

式中 I 为烧孔激光的功率密度.

为了获得吸收截面 σ , 考虑介质和入射共振光的偶极相互作用. 采用量子力学方法得到介质的极化强度运动方程, 代入经典的麦克斯韦方程即可得到介质的复极化率, 进而不难得到介质围绕其共振频率 ν 的均匀加宽范围的吸收系数和吸收跃迁截面分布. 在共振频率 ν 处的 σ 为^[4~6]:

$$\sigma = \frac{16\pi^3 T_2 \bar{\nu}}{h} \frac{g}{n} \frac{|\mu|^2}{3} \quad (6)$$

$\bar{\nu}$ 为以波数 (cm^{-1}) 表示的共振频率 (此处即指烧孔频率). n 为折射率, $g = [(n^2 + 2)/3]^2$. h 为普朗克常数, μ 为相应能级的跃迁偶极矩矢量. T_2 为受激分子在上能级的消相时间

$$T_2 = 1/\pi c \Delta \bar{\nu}. \quad (7)$$

考虑上述吸收系数沿 $\bar{\nu}$ 的均匀加宽线的积分 S (积分吸收系数)^[4,6]:

$$S = \int \alpha(\bar{\nu}') d\bar{\nu}' = \frac{8\pi^3 \bar{\nu}}{ch} \frac{g}{n} \frac{|\mu|^2}{3} N \quad (8)$$

N 为单位体积中参与积分吸收的分子数.

比较(6)式与(8)式, 可得 σ 的另一等效表达式:

$$\sigma = 2CT_2 \left(\frac{S}{N} \right) \quad (9)$$

利用(5)、(7)、(9)式, 测得相应的物理量, 即可计算样品成孔的量子效率. 但 σ 、 T_0 以及 η 等均随测量所选子集的不同而有不同, 而且 S/N 仍然不容易从实验获得. 为此可以约定将烧孔频率 $\bar{\nu}$ 选在非均匀加宽吸收线的中心频率 $\bar{\nu}_0$ 附近, 即选用 $\bar{\nu}_0$ 分子子集作为考察 PHB 材料成孔性能的代表. 然后, 可将对一个子集定义的 S/N 代换成对整个非均匀加宽吸收线的 S_i/N_{tot} , S_i

和 N_{tot} 分别为沿非均匀加宽吸收线的积分吸收系数和单位体积中总的杂质分子数, 根据吸收系数和线型函数理论可以证明 $(S/N) \approx (S_I/N_{tot})$. 于是, 将(9)式改写为:

$$\sigma = 2cT_2 \left(\frac{S_I}{N_{tot}} \right) \quad (10)$$

实验中, T_2 计算式中的能级均匀宽度 $\Delta\bar{\nu}$ 可由烧孔的最窄孔宽 $\Delta\bar{\nu}_H$ 的测定获得, $\Delta\bar{\nu}_H$ 是 $\Delta\bar{\nu}$ 的两倍. 这是因为烧孔光使烧孔频率附近均匀加宽线内(宽度为 $\Delta\bar{\nu}$) 的杂质分子发生光化学反应, 发生反应的每个分子都带走一份围绕其各自频率均匀加宽(宽度也为 $\Delta\bar{\nu}$) 的吸收贡献. 这样, 探孔得出的孔形函数应为两个相同宽度的洛仑兹函数的卷积, 即仍为一均匀加宽型洛仑兹函数, 宽度则变为 $2\Delta\bar{\nu}$. 测量吸收系数随波长的分布, 并沿烧孔能级所处的非均匀加宽线积分, 即可求得积分吸收系数 S_I . $dT/dt|_{t_0}$ 则可通过计算样品成孔动力学曲线在 t_0 时刻的切线斜率得到. I 、 T_0 、 ν 和 R 也可由实验分别测定.

值得注意的是, 上述 η 是对 t_0 时刻即烧孔刚开始的瞬间定义的. 这是从两方面考虑. 首先, 因为永久性光谱烧孔样品的成孔速率不是一个常数, 而是随时间而变的. 研究表明, 孔深随烧孔时间的增加而增加, 并逐渐趋向饱和. t_0 时刻孔深变化率最大, 相应于有最大的成孔速率. 因此, η 的定义选在 t_0 时刻既能反映样品的最大成孔速率, 又能便于不同研究者在测量点选择上的统一. 另外, 如引言所述, 量子效率是永久性光谱烧孔材料快速记录信息性能高低的评价参数. 在开始烧孔附近的极短时间内考虑样品成孔的量子效率正是这一评价功能的体现和要求.

3 样品和装置

3.1 样 品

本文研究的样品体系是 THP/PMMA. 卟啉类大分子 THP 的分子结构及在可见区的吸收光谱可参见文献[7]. THP 分子在可见区共出现四个吸收带(Soret Band 除外). 实验选择在 $S_1 \leftarrow S_0$ 电子跃迁的 Qx(0,0) 振动带的峰值(651 nm)附近进行. 样品含 THP 分子的浓度为 8×10^{-6} mol/g, 厚度为 0.61 mm.

3.2 装 置

图 1 所示装置用于样品的烧孔和探孔实验, 包括探测样品的成孔动力学曲线. Ar^+ 激光器(Coherent Inova 10)的 514.5 nm 单线(功率为 3.5 W)泵浦染料激光器(CR-599-21). Rh-B 染料激光(实用线宽 0.01 nm)进行烧孔和探孔, 其波长由步进电机驱动双折射滤光片进行调谐. 单色仪 1 用于监测染料激光波长. 可变衰减器(V. A.)用于控制烧孔和探孔光的功率. 烧孔时间由电子快门控制. 探孔时采用将染料激光功率作适当衰减后在烧孔波长附近连续扫描染料激光的办法, 测量样品透射光强度随波长的变化关系. 探孔信号经光电倍增管进入锁相放大器(SR510). 锁相放大器的输出信号一路进入计算机(AST P286)进行处理并由打印机打印出光谱, 另一路信号进入记录仪 Y_1 通道实时记录. 由 M_3 分出的光束经 F-P 标准具后由光电二极管接收, 送入记录仪 Y_2 通道同时记录. 该记录信号用于对 Y_1 通道下的光谱孔进行孔宽的定标测量.

THP 薄膜样品浸在杜瓦瓶内层 4.2 K 的液氮中. 杜瓦瓶外层充满液氮, 用于加液氮前的预冷和实验中的低温保护. 杜瓦瓶内外层均对开有光学窗口, 用于透射法探孔.

图 2 用于测量样品的吸收系数, 其中, 光源是 12 V/50 W 的卤钨灯. 单色仪 2 可在 350 nm 到 750 nm 范围内自动扫描. 分别测量无样品时的入射光强及样品存在时的透射光强, 经过计算机编程进行除法、取对数等处理, 可以计算出样品在低温或室温下的透射率、吸收系数

及积分吸收系数等量.

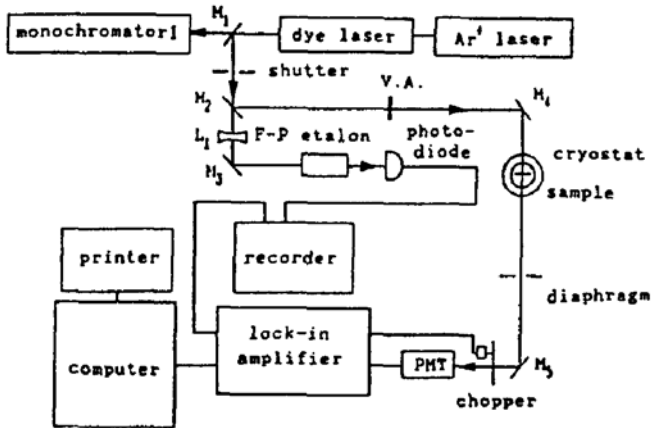


Fig. 1 Experimental setup for hole burning and detection

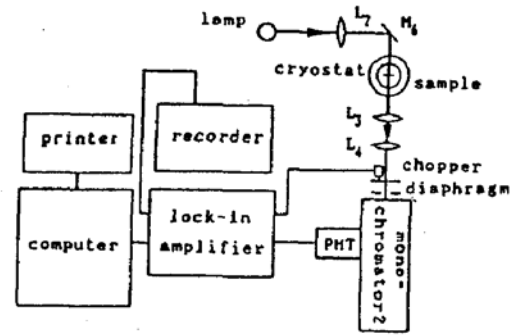


Fig. 2 Experimental setup for measurement of absorption

4 实验结果

图 3 是用图 1 所示装置得到的成孔动力学曲线等实验结果. t_A 时刻计算机与锁相放大器连通, 开始接收经过杜瓦瓶中样品后的透射信号. 此时电子快门关闭, 信号为零. 选择可变衰减器位置使其透光能力较弱. t_B 时刻将快门打开, 同时从某一起始波长开始往长波方向扫描调谐染料激光. 到 t_0 时刻扫描停止, 用此扫描终点处波长的激光对样品烧孔, 同时探测记录烧孔光经样品后的透射光强信号随时间的变化关系. 伴随着时间的推移, 不断有样品杂质分子发生光化学反应参与成孔, 因此样品对烧孔波长激光的吸收将逐渐减少, 相应地, 透射率逐渐增加, 这就是成孔动力学曲线的形成原因. t_1 时刻快门关闭, 同时提高样品固定杆. 然后在 t_c 时刻再次打开快门, 测量不经过样品的入射烧孔光强度信号. 前面的透射光强度信号与之进行除法运算即可定出样品的透射率. 上面的测量中进入光电倍增管 PMT 的信号都先经过一孔径稍小于样品通光部分直径的光阑. 这是因为激光束的孔径大于样品通光部分孔径, 采用此光阑才能保证用于透射率计算中的入射光强和透射光强是对同样的通光面积而言. 另外, 前面对动力学曲线的探测我们不是直接在 t_A 时刻打开快门就开始进行的, 而是先经过了从 t_A 到 t_0 的一段扫描过程. 这是因为按照前者的做法难以准确定出烧孔开始瞬间的透射光强信号, 从而也无法准确绘制该点的切线以计算初始透射率变化率. 采用后一办法则可克服这一困难. 实验中还有一点值得注意. 在实验测量的 $dT/dt|_{t_0}$. 当中不可避免地包含了已被激发至上能级而又并不发生光化学反应的那部分杂质分子的作用, 而这部分分子实际上只构成瞬态孔, 对永久烧孔不发生贡献. 当烧孔激光减弱时, 这部分分子所占的比例会相应减小, 因此实验中在保证能探测到透射光信号的前提下总是选用尽可能小的烧孔激光功率密度.

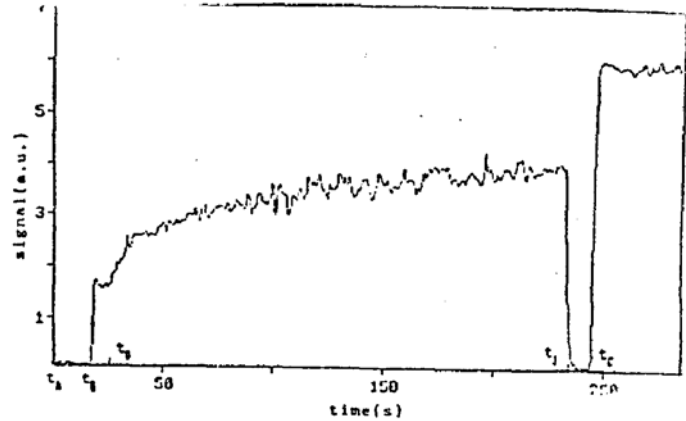


Fig. 3 Signal behind the cryostat. Curve from t_0 to t_1 revealed the hole growth dynamics of THP/PMMA. See the text for details

将图 3 中读出的 t_0 时刻的透射光强除以入射光强即得 T_0 , 在 t_0 时刻作动力学曲线的切线, 计算其斜率得到 $(dT/dt)_{t_0}$. 结果分别为: $T_0 = 0.28$; $(dT/dt)_{t_0} = 0.011/\text{sec}$.

单色仪 1 测得上面的烧孔激光波长为 647.6 nm. 杜瓦瓶外的激光束圆斑直径为 0.4 cm (面积 $A = 0.13 \text{ cm}^2$), 功率为 0.1 mW. 考虑到杜瓦瓶内外层共八个玻璃面的反射, 实际到达样品表面的功率为 $P = 0.1 \times (1 - 4\%)^8 = 5.2 \times 10^{-5} \text{ W}$. 因此, 烧孔激光的功率密度 I 为: $I = P/A = 4 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$. 为了计算 T_2 , 采用了几种不同烧孔功率和烧孔时间的组合进行了烧孔和探孔实验并测量了相应的孔宽, 获得的孔宽最小值为 0.067 nm ($\Delta \bar{\nu}_H = 1.6 \text{ cm}^{-1}$), 如图 4 所示. 其烧孔波长位于 646.9 nm, 烧孔功率 26 mW (杜瓦瓶外), 烧孔时间为 1 s. 由 (8) 式 (并考虑 $\Delta \bar{\nu}_H = 2\Delta \bar{\nu}$) 计算出, $T_2 = 1.3 \times 10^{-11} \text{ sec}$.

图 5 是计算机记录下的用图 2 的实验装置测得的 4.2 K 温度下的样品透射谱和光源光强谱. 它是分别在入射光通过样品以及提高样品使入射光不经过样品的情况下, 通过扫描单色仪 2 而记录下的光谱信号. 扫描范围包括了 $Q_2(0,0)$ 带的整个非均匀加宽区域. 经过计算机编程, 对以上两信号进行除法、取对数等处理, 可以得到上述非均匀加宽区域的吸收系数分布. 对其进行积分, 得到积分吸收系数: $S_I = 4.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

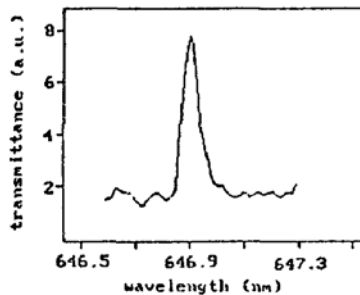


Fig. 4 Detected narrow hole burned at 646.9 nm for 1 s with burning power of 26 mW. The hole width was 0.067 nm

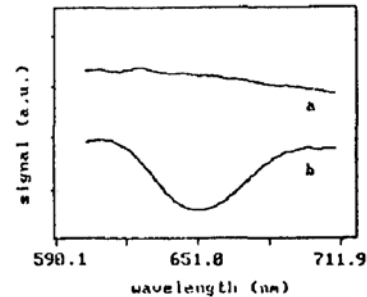


Fig. 5 Emission-spectral signal of the lamp (a) and transmission-spectral signal of THP/PMMA (b)

通过测量样品质量和体积, 将样品浓度换算为 $N_{tot} = 4.6 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. 根据 (11) 式有, $\sigma = 7.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. 考虑到 $R \ll T_0$, 在计算 η 时对 R 略去不计是可行的. 利用上面一系列结果及 (5) 式, 计算出 THP/PMMA 样品体系的成孔量子效率为 $\eta = 6 \times 10^{-3}$.

本实验中影响 η 测量结果精度的因素主要有两个. 1) 烧孔光束通过杜瓦瓶的柱面玻璃窗口到达样品表面时的微小发散, 这使得实际测量的烧孔光功率密度 I 偏大; 2) 孔宽存在功率加宽效应 (在孔宽达到饱和以前), 实验中测定的孔宽难以达到其理论的极限值, 这导致所测 σ 偏小. 这两个微小偏差导致相反的 η 测量误差.

目前, 我们尚未见到有关 THP/PMMA 体系成孔量子效率的报道. 从国外已测过的其它卟啉类分子体系的量子效率来看^[8] (η 值处在从 10^{-5} 到 10^{-2} 的数量级范围), 本文得到的值是合理的, 同时也看出 THP/PMMA 体系有较好的成孔性能.

结束语 本文详细分析了单光子光化学烧孔材料成孔量子效率的测量原理和方法, 给出了相应建立的测试装置以及 THP/PMMA 体系成孔量子效率的测量、计算过程和结果.

近年来, 光子选通型烧孔材料的 PHB 以其具有的非破坏性读出等实用性优点而越来越受到重视^[9,10], 成孔效率及其对温度、浓度等因素的依赖关系是重要的研究内容. 由于光子选通型烧孔也有类似于单光子光化学烧孔的过程, 即电子首先到达某一激发态, 然后发生导致烧孔的变化. 因此, 本文所述的基本方法也可以使用于光子选通型材料的情况. 同理, 对于单光子非

光化学烧孔材料,本文所述的原理和方法经过推广也是适用的.

感谢上海交通大学应用化学系房建华、潘道成同志提供了样品,也感谢钱红声同志在实验中提供的帮助.

参 考 文 献

- [1] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, L. A. Bykovskaya, Stable "gap" in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation. *Opt. Commun.* 1974, 12(2): 191~193
- [2] W. E. Moerner *et al.*, *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, Springer, Berlin(1988), 251~298
- [3] W. E. Moerner, M. Gehrtz, A. L. Huston, Measurement of quantum efficiency for persistent spectral hole burning. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88(25): 6459~6460
- [4] W. E. Moerner, A. R. Chraplyvy *et al.*, Persistent nonphotochemical spectral hole dynamics for an infrared vibrational mode in alkali halide crystals. *Phys. Rev. (B)*, 1983, 28(12): 7244~7259; *Phys. Rev. (B)*, 1984, 29: 7244
- [5] A. J. Sievers, Far-infrared resonance states in silver-activated potassium halide crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 13(5): 310~312
- [6] R. H. Pantell, H. E. Puthoff, *Fundamentals of Quantum Electronics*, Wiley, New York (1969), 55~100
- [7] 陈凌冰, 赵有源, 李富铭, 卟啉类有机体系 THP/PMMA 的永久性光谱烧孔. *光学学报*, 1992, 12(4): 336~341
- [8] N. Kishii, N. Asai *et al.*, Photochemical hole burning of tetraphenylporphine derivatives. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52(1): 16~17
- [9] W. P. Ambrose, W. E. Moerner, Temperature dependence of photon-gated persistent spectral hole-burning for the meso-tetra-p-tolyl-Zn-tetrabenzoporphyrin/chloroformsystem in poly (methyl methacrylate). *Chem. Phys.*, 1990, 144(1): 71~79
- [10] H. Suzuki, T. Shimada, H. Hiratsuka, Photon-gated persistent spectral hole burning by donor-acceptor electron transfer in tetraphenylporphine/halogenated anthracene systems. *J. Appl. Phys.*, 1992, 70(9): 4671~4678

Quantum efficiency of hole formation for persistent spectral hole-burning materials

LI Jianzhao CHEN Lingbing ZHANG Ruilin ZHAO Youyuan
LUO Xiao WANG Guoyi LI Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 27 July 1992; revised 16 December 1992)

Abstract

Theory and method for the determination of quantum efficiency for photochemical hole burning (PHB) are given in detail. For the organic impurity center tetrahydroxyphenylporphin (THP) imbedded in poly (methylmethacrylate) (PMMA) amorphous matrix, the quantum efficiency is calculated according to the parameters measured at liquid helium temperature. Integrated absorption coefficient instead of dipole moment is used in the calculation.

Key words photochemical hole burning, quantum efficiency, impurity center, integrated absorption coefficient.