

持久光谱烧孔动力学的理论模型和实验研究*

陈凌冰 李剑钊 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

摘 要 建立了单光子光化烧孔的三能级模型, 求解了反映质子转位变构机制的速率方程组, 推导了成孔过程的动力学特性, 获得了可与实验进行比较的解析解. 用时域和频域两种方法测量了 THP/PMMA 和 TMP/PMMA 薄膜样品光谱烧孔的动力学过程, 得到与理论分析一致的规律, 并测得了有效成孔速率和成孔时间等参数. 这些参数对于评价频域光存贮材料性能有一定意义.

关键词 持久光谱烧孔, 动力学, 自由基卟啉分子.

1 引 言

持久性光谱烧孔的实现, 开辟了高分辨光谱和高密度光信息存贮的新途径, 形成了普遍关注的研究热点^[1~3]. 深入研究有关的物理化学过程和规律是发展新技术、开发新材料的基础. 文献[4~6]已报道了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中掺杂卟啉分子 TMP(四对甲氧基苯基卟吩)和 THP(四对羟基苯基卟吩)的光谱烧孔特性, 实现了液氮温度下信息的写入、读出、长久保存和擦除. 本文报道这类单光子烧孔材料的成孔动力学的理论分析和实验测量. 通过建立和求解反映光谱烧孔的激发、弛豫和光化反应过程的速率方程组, 获得了可与实验进行比较的解析解. 实验采用频域和时域两种方法测量光谱烧孔的动态过程, 对所获数据进行最小二乘法拟合, 验证了理论分析的结论, 获得了有效成孔速率和成孔时间等参数. 这些参数可以作为频域光存贮材料的评价指标.

2 理论分析与模型

卟啉类分子 TMP 和 THP 的结构是在自由基卟吩 H_2P 的大环上, 接枝四个相同的取代基团(对 TMP 为对甲氧基苯基, 对 THP 为对羟基苯基). 大环上共轭电子的 (π, π^*) 跃迁, 导致了可见区的强烈吸收, 形成了非常相似的 4 峰特征光谱结构^[7]. 本文的光谱烧孔实验, 选择基态 S_0 到第一电子激发态 S_1 的 $Q_2(0,0)$ 谱带的跃迁, 对应于最长波的吸收带. 形成持久性光谱孔的机制, 可理解为激光诱导质子转位变构^[7], 也就是光激发促使共轭大环中心的两个质子转位, 分别与原先键连一对 N 原子脱离而跃变到与另一对 N 原子键连, 对应于两质子连线发

* 国家 863 计划和国家自然科学基金资助课题.

收稿日期: 1993 年 7 月 8 日; 收到修改稿日期: 1993 年 10 月 11 日

生 90° 旋转. 就单独的分子而言, 这两种构态等价并且无法分辨. 当分子掺入基质以后, 在远程无序、近程有序的非晶态基质环境中, 微观环境的各向异性使它们的能级发生分裂. 在室温条件下, 两种构态之间可以通过声助过程互相转换, 但在液氮温度 (4.2 K) 下则不可能, 因为实现质子转位需要克服很高的基态势垒. 基质结构的微观不均匀性, 还会引起掺杂分子跃迁谱线的非均匀加宽. 单色性很好的激光束只能激发与之共振的一个均匀加宽子集. 处于上能级分子, 一部分可发生质子转位变构, 永久性地移出了原来的光谱区域. 当激发停止之后, 原来的谱区仍留下一个永久性的反映体系均匀宽度的光谱孔.

上述物理过程, 可以用一个如图 1 所示的简化的三能级模型来描述. 图 1 中的 E_1 、 E_2 和 E_3 分别表示分子的基态、最低的电子激发态和变构产物的状态. 激光以泵浦速率 R 将一个子集从 E_1 激发到 E_2 . 到达 E_2 的分子一部分以速率常数 γ 弛豫回到基态, 其中包括了自发辐射和无辐射弛豫. 另一部分发生质子转位的光化反应, 进入产物态 E_3 , 其速率常数为 K . 这里有三点需要说明:

1) 质子转位可能发生在单重态 S_1 , 但更大的可能是先经系间交叉到达三重态 T_1 之后再转位^[8]. 本文的模型则将这两种效果均归入上能级 E_2 .

2) 产物分子也具有与反应物分子相似的能级结构, 只是位置略为错开而已. 变构后的产物分子将很快地弛豫回到它们的基态. 本文将产物全部归入 E_3 , 以便能着重研究光化反应.

3) 上述模型没有考虑由产物变回反应物分子的逆过程. 因为实验是在 4.2 K 低温下进行的, 此时基质声子模热激发可以忽略, 处于基态的产物分子无法通过声助隧道贯穿返回 E_1 . 这一点, 可以由光谱孔在 4.2 K 和黑暗环境中保存几个小时^[4,5]的实验结果得以证明.

由此, 可以列出与激光共振的分子子集在各能级的布居数速率方程:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -R(n_1 - n_2) + \gamma n_2, \\ \frac{dn_2}{dt} &= R(n_1 - n_2) - (\gamma + K)n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= Kn_2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

它可以归纳为一个三维的向量方程

$$\frac{dy}{dt} = Ay. \quad (2)$$

设

$$y = Qe^{\zeta t}, \quad (3)$$

其中 Q 为三维待定向量, ζ 为未知数. 通过求解特征方程, 可以得到 ζ 的三个根:

$$\zeta_1 = \frac{1}{2}[-b + (b^2 - 4c)^{1/2}], \quad \zeta_2 = \frac{1}{2}[-b - (b^2 - 4c)^{1/2}], \quad \zeta_3 = 0, \quad (4)$$

其中

$$b = 2R + \gamma + K, \quad c = RK, \quad (5)$$

将 ζ_1 代入 (3) 式, 求解 Q 的分量方程, 得到

$$Q_1 = (R + \gamma + K + \zeta_1)/R, \quad Q_2 = 1, \quad Q_3 = K/\zeta_1. \quad (6)$$

于是有 (2) 式的第一个特解

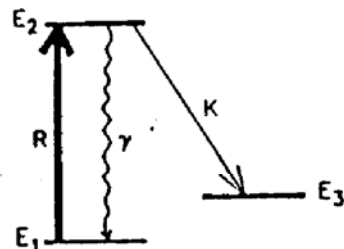


Fig. 1 Schematic diagram of three level model for persistent hole burning of free-base porphyrins

$$y_1 = \begin{pmatrix} R + \gamma + K + \zeta_1 \\ R \\ 1 \\ k/\zeta_1 \end{pmatrix} e^{\zeta_1 t}. \quad (7)$$

同理可得(2)式的另外两个特解

$$y_2 = \begin{pmatrix} R + \gamma + K + \zeta_1 \\ R \\ 1 \\ k/\zeta_2 \end{pmatrix} e^{\zeta_2 t}, \quad y_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

(2)式的通解为

$$y = c_1 y_1 + c_2 y_2 + c_3 y_3. \quad (9)$$

考虑到样品分子在室温时存在两种构态并达到平衡分布,而降温之后这种状况即行冻结,故烧孔的初始条件为:

$$n_1|_{t=0} = n_{10}, \quad n_2|_{t=0} = 0, \quad n_3|_{t=0} = n_{30}. \quad (10)$$

从上述初始条件即可定出(9)式中的常数:

$$c_1 = \frac{n_{10}R}{\zeta_1 - \zeta_2}, \quad c_2 = \frac{n_{10}R}{\zeta_2 - \zeta_1}, \quad c_3 = n_{10} + n_{30}. \quad (11)$$

最后得到在激光作用下各能级布居数的演化:

$$\begin{cases} n_1 = \frac{n_{10}}{z\zeta_1 - \zeta_2} [(R + \gamma + K + \zeta_1)e^{\zeta_1 t} - (R + \gamma + K + \zeta_2)e^{\zeta_2 t}], \\ n_2 = \frac{n_{10}R}{\zeta_1 - \zeta_2} (e^{\zeta_1 t} - e^{\zeta_2 t}), \\ n_3 = n_{30} + n_{10} \left(1 + \frac{\zeta_2 e^{\zeta_1 t} - \zeta_1 e^{\zeta_2 t}}{\zeta_1 - \zeta_2} \right). \end{cases} \quad (12)$$

强度为 I_0 的激光束通过样品时,透射光强度服从 Beer 定律

$$I = I_0 e^{-\alpha L}. \quad (13)$$

实验样品薄膜的典型厚度 L 为 0.1~0.5 mm,其中吸收中心分子的浓度仅为 10^{-6} mol/g 量级,因此可以满足光学薄近似

$$I = I_0 (1 - \alpha L), \quad (14)$$

其中 α 为吸收系数,它与布居差有关,可表示成:

$$\alpha = h\nu \frac{R}{I_0} (n_1 - n_2), \quad (15)$$

于是有
$$\alpha = h\nu \frac{R}{I_0} \frac{n_{10}}{\zeta_1 - \zeta_2} [(\zeta_1 + \gamma + K)e^{\zeta_1 t} - (\zeta_2 + \gamma + K)e^{\zeta_2 t}]. \quad (16)$$

不难看出上式方括号内两项的系数满足

$$(\zeta_1 + \gamma + K) > 0, \quad -(\zeta_2 + \gamma + K) > 0. \quad (17)$$

这说明,(16)式是两个指数函数之和.由(4)式可判断 ζ_1 和 ζ_2 皆负,而且 ζ_2 比 ζ_1 负得多, ζ_1 接近于 0.因此,在不太长的考察时间内,(16)式的后项是快变化的,对透射光强变化规律起主要作用的因素,前项则提供一个相当于常数的本底.为了得到一个比较直观的时间演化特性

图像,不妨作近似

$$\zeta_1 = 0, \quad \zeta_2 = -b = -(2R + \gamma + K). \quad (18)$$

于是有布居差:

$$n_1 - n_2 = \frac{n_{10}}{b} [(\gamma + K) + 2Re^{-\alpha}], \quad (19)$$

吸收系数:

$$\alpha = hv \frac{R}{I_0} \frac{n_{10}}{b} [(\gamma + K) + 2Re^{-\alpha}], \quad (20)$$

及透射光强随激光照射时间变化的规律:

$$I = I_0 \left\{ 1 - \frac{hv \cdot R \cdot n_{10} L}{I_0 b} [(\gamma + K) + 2Re^{-\alpha}] \right\}. \quad (21)$$

上式可以归结为:

$$I = b_1 (1 - b_2 e^{-b_3 t}), \quad (22)$$

$$b_1 = I_0 - \frac{hv R n_{10} L (\gamma + K)}{b}, \quad b_2 = \frac{2hv n_{10} L R^2}{I_0 b - hv R n_{10} L (\gamma + K)}, \quad b_3 = b. \quad (23)$$

上述结果预示:在光谱烧孔过程中,透射光强将以(22)式所示的规律单指数地增长.这里, b_1 为烧孔过程达到饱和时的透射光强, $b_1(1 - b_2)$ 为烧孔开始时刻的透射光强; b_3 反映了孔深饱和的快慢.对于光信息存贮,希望在尽可能短的时间内烧出一个可以检测的、有足够信噪比的光谱孔,即写入一个位(bit)的信息.因此,式中指数上的因子 b_3 具有特殊意义.通常可将它定义为有效成孔速率,其倒数称为成孔时间 t_s . b 和 t_s 是评价频域光存贮材料的重要参考指标.

3 测试方法和样品

分别用时域和频域两种方法,测量光谱烧孔的动力学特性.时域检测装置如图2所示. Ar^+ 激光泵浦的连续波可调谐Rh-B染料激光器(CR-599-21,实用线宽0.01 nm)输出的激光,被引入浸没在液氮杜瓦瓶内的样品薄膜上进行烧孔.透射光束经可变衰减器之后用光电倍增管接收.输出电信号经锁相放大器(SR510)放大后馈入计算机进行数据采集和处理,并由打印机输出实验曲线.在光电倍增管前加一宽带滤光片以滤去背景辐射.电子快门用来控制烧孔的曝光时间.

频域检测装置如文献[4]所述.在用上述染料激光器进行烧孔之后,用卤钨灯(12 V/50 W)配合可编程扫描的高分辨单色仪(JOBIN YVON HR-1500)检测样品的透射光谱.用放置在单色仪出射缝上的光电倍增管接收信号、输入计算机进行数据采集和光谱打印.

第一种方法的优点,是可以直接记录烧孔过程中透射光强的实时变化,也就是孔深变化

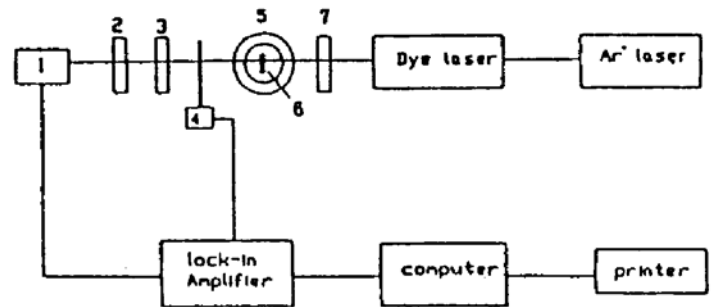


Fig. 2 Experimental setup for the measurement of hole burning dynamics

1-photo-multiplier; 2-filter; 3-variable attenuator; 4-chopper; 5-cryostat; 6-sample; 7-shutter

的过程比较直观. 只是没能看见光谱上的孔形. 第二种方法在设定的烧孔波长和烧孔光功率下, 选择不同的曝光时间进行烧孔, 然后驱动扫描单色仪, 在微弱的白光照射下测量样品的透射光谱, 得到一系列的烧孔光谱曲线. 从中采取光谱孔的峰值强度对烧孔时间作图, 便能得到孔深增长的规律. 这种方法的特点是每次都能看到频域连续的烧孔光谱, 但比较费时, 只能测量有限的数据点.

被测样品为掺杂 TMP 或 THP 的聚合物 PMMA 薄膜, 由上海交通大学应用化学系提供. 其厚度、吸收中心分子浓度以及所测得的 $Q_x(0, 0)$ 谱带的中心波长和非均匀宽度列于表 1 中.

Table 1

sample	thickness (mm)	concentration of absorbing molecule (mol/g)	peak wavelength of $Q_x(0, 0)$ band (nm)	inhomogeneous line width (RT/4.2 K) (nm)
TMP/PMMA	0.50	5×10^{-6}	648.4	15.7/14.5
THP/PMMA	0.61	8×10^{-6}	651.0	24.9/22.5

4 结果和讨论

分别用上述的两种方法探测成孔的动力学过程, 得到了相同的规律, 并与理论分析的结果相符. 经过最小二乘法拟合, 得到了具有物理意义的常数. 下面举例说明.

图 3 是使用时域检测装置测量 THP/PMMA 体系所获得的结果. 烧孔波长为 647.6 nm, 曝光功率密度为 0.4 mW/cm^2 . 曲线 a 描绘了上述条件下透过样品的激光强度随烧孔曝光时间而变化的过程. 尽管由于杜瓦瓶内的液氮受热对流和汽化带来了测量的噪声, 但还是能够从中看到确定无疑的孔深增长规律. 曲线 b 是对数据点按理论公式(22)进行的最小二乘法拟合曲线. 拟合计算给出了三个常数: $b_1 = 0.3128 \times 10^{-4} \text{ (a.u.)}$, $b_2 = 0.3437$, $b_3 = 0.01453 \text{ s}^{-1}$. 因此, 在该实验条件下的有效成孔速率 b 为 0.01453 s^{-1} , 成孔时间 t_c 为 68.8 s .

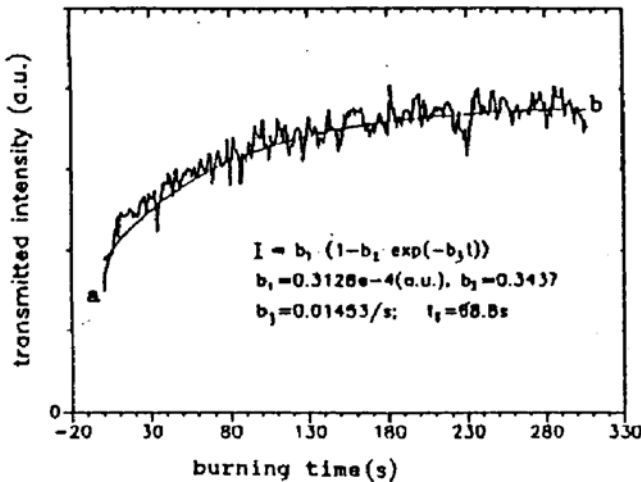


Fig. 3 (a) Process of hole growing for THP/PMMA at 4.2 K measured with the experimental setup in Fig. 2. (b) A least square fit of the data to equation (22)

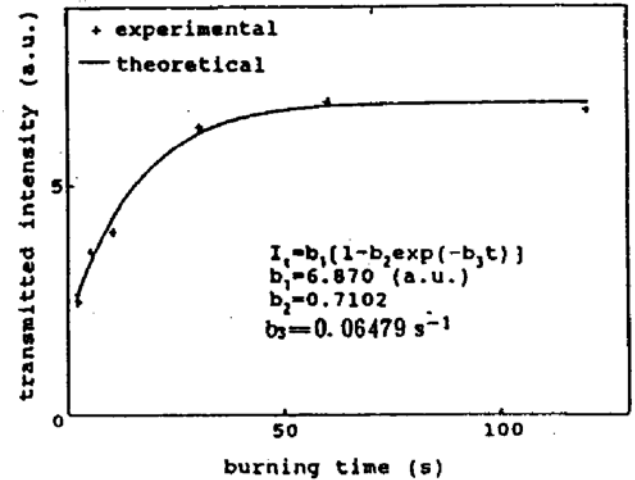


Fig. 4 Process of hole growing for TMP/PMMA at 4.2 K. Experimental data were obtained from the previously measured hole spectra. The solid curve shows the result of a least square fit of the data

图 4 是对 TMP/PMMA 体系用频域检测方法测量的结果. 选定烧孔波长 649.9 nm, 以功率密度为 28 mW/cm² 的激光束进行曝光. 烧孔时间分别选择 2、5、10、30、60 和 120 s. 每次烧孔之后均在相同的探测条件下用可编程单色仪扫描, 测量透射谱, 得到一条烧孔光谱曲线. 光谱孔在透射谱中表现为与烧孔波长相应的透射峰, 从中读取峰值透射强度, 并以此对烧孔时间作图, 便得到图中的一系列数据点. 曲线是对数据点按照理论公式(22)进行最小二乘法拟合的结果. 由此获得的常数为: $b_1 = 6.870$ (a. u.), $b_2 = 0.7102$, $b_3 = 6.479 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. 对应的有效成孔速率 $b = 6.479 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 成孔时间 $t_c = 15.4 \text{ s}$. 值得一提的是: 这类实验中的烧孔波长是固定的, 因此两次烧孔测量之间必须对已烧好的孔进行彻底的光擦除, 以保证相同的初始条件. 实验发现, 反复烧孔的擦除并不降低该体系的成孔性能. 这是由这类体系的成孔机制所决定的.

两种测试方法在物理上的微小差别是: 时域检测是边烧边测, 得到的动力学曲线显然包含了瞬态孔的贡献, 也就是说, 被激发到上能级而不发生变构的那部分粒子对透射率的增加也有贡献; 频域测量则是在烧孔停止之后进行的, 如果忽略微弱探测光引起的激发, 则不包含瞬态孔的贡献.

通过求解烧孔激光停止之后的速率方程, 可以求得白光检测时的布居数和吸收系数, 进而得到透射光强度与烧孔辐射时间的关系. 研究发现, 那部分本来对瞬态孔有贡献而在白光探测时已经回到基态的分子, 其作用是使吸收有所增加. 但吸收系数 α 的表式仍然如(16)式那样, 可以表示成两个指数项之和, 只是它们的系数有些变化而已. 重要的是, 指数部分的因子仍然是 ζ_1 和 ζ_2 . 因此, 前面第 2 节理论分析的结论(包括近似规律)对频域测量方法同样适用, 而且有效成孔速率和饱和时间的表达式都没有变化.

在有效成孔速率的表达式(5)中, 激发速率 R 与烧孔激光的功率密度 I_0 及共振子集的吸收截面 σ 有关. 按 σ 的定义, 可以导出

$$R = \frac{\sigma I_0}{h\nu}.$$

因此, (5)式可以改写为

$$b = \frac{2\sigma I_0}{h\nu} + \gamma + K,$$

这表明, 有效成孔速率与烧孔激光功率密度及共振子集的吸收截面均成线性关系. 相应地, 成孔时间 t_c 也会因烧孔光功率的加强或吸收截面的增大而减小. 如将上述关系代入(21)式, 还可以求得在固定烧孔时间条件下, 孔深 $\Delta T/T$ 随烧孔功率密度 I_0 的增加而增加并趋向饱和的规律

$$\Delta T/T = d_1(1 - d_2 I_0 e^{-d_3 t_c}),$$

其中 d_1 、 d_2 、 d_3 均为常数. 有关孔深的功率饱和效应的实验结果, 已在参考文献[5]中给出.

总之, 实验测量给出了与理论分析一致的规律. 说明微观上由体系的激发、弛豫和光化反应等各种参数决定的成孔动力学, 综合地表现为透射强度按(22)式指数式增长的非线性过程. 在实验考察时间内没有观察到明显的双指数过程, 这也与理论分析相符. 实验数据通过本文的理论模型进行最小二乘法拟合, 可得到有效成孔速率、成孔时间等有意义的参数.

参 考 文 献

- [1] W. E. Moerner, *Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications*. (Springer, Berlin, 1988)
- [2] G. Carstro, D. Haarer, R. M. Macfarlane *et al.*, Frequency selective optical data storage system. *U. S. Patent*, 1978, 101(4): 976
- [3] R. I. Personov, Site selection spectroscopy of complex molecules in solutions and its applications. *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, edited by V. M. Agranovich and R. M. Hochtrasser, North-Holland, Amsterdam, 1983: 588~593
- [4] 陈凌冰, 赵有源, 李富铭等, 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
- [5] 陈凌冰, 赵有源, 李富铭等, 聚合物基质中 TMP 分子的光谱烧孔特性研究. *中国激光*, 1993, 20(6): 447~452
- [6] 李剑钊, 陈凌冰, 李富铭等, 永久性光谱烧孔材料的成孔量子效率. *光学学报*, 1993, 13(12): 1133~1138
- [7] M. Gouterman, Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. *The porphyrins*, 3, ed, D. Dolphin Academic press, Inc, New York, 1978, : 11~16
- [8] S. Völker, High-resolution spectroscopy of organic solids; hole-burning in molecular crystals and amorphous systems at low temperature. *Excited State Spectroscopy in Solids*. Soc. Italiana di Fisica, Bologna, 1987: 369~374

Dynamics of Persistent Spectral Hole Burning: Theoretical Model and Experimental Measurements

Chen Lingbing Li Jianzhao Li Fuming
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)
(Received 8 July 1993)

Abstract An analytical model for single-photon spectral hole burning was presented. Rate equations were solved and the dynamical properties for the hole formation was derived. Experimental measurement were performed for the hole-growing process by methods both in frequency domain and in time domain. The results were in agreement with the theoretical analysis. Effective hole-growing rate and the time of hole formation were obtained by a least square fit with the model.

Key words persistent spectral hole burning, dynamics, free-base porphyrins.