

# 光子选通多重光谱烧孔中的光致填孔机制

潘永乐 赵有源 尹 榆 陈凌冰 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

**摘 要** 报道了给体-受体电子转移型材料 zinc-tetraphenylbenzoporhrin - zinc-tetraphenyl benzotribenzoporhrin \phydroxybenzaldehyde \poly (methyl) methacrylate 的光子选通多重烧孔过程。结果表明要获得高质量的多重光谱孔, 从短波往长波的逐次烧孔更为有效。其影响来自与波长有关的光致填孔现象。造成该填孔的主要机制是声子边带的作用。理论拟合与实验结果相符。

**关键词** 多重光谱烧孔 光致填孔, 声子边带。

## 1 引 言

作为一种特殊的高分辨激光光谱技术和可能的高密度频域光信息存储手段, 近年来光谱烧孔引起了国内外科学家的极大兴趣。若要完全实用化, 这仍然有许多难点需要攻克。如增加多重光谱烧孔度, 增快成孔时间和实现室温烧孔<sup>[1]</sup>。而这些都与光致填孔 (Laser-induced hole filling) 密切相关<sup>[1~3]</sup>。因而弄清多重光谱烧孔中的光致填孔机制是非常有意义的。虽然已有人对单光子烧孔材料中的填孔现象作出过解释<sup>[2~7]</sup>, 但其机制并未完全清楚。Furusawa 等人认为这是材料的结构弛豫引起的<sup>[3]</sup>, Ferarey 等人则认为这是主、客体材料的两能级系统间的能量转移引起<sup>[4]</sup>。但这两者根本无法解释光致填孔为什么与波长有关。Berg 等人认为填孔是与形成光致产物相反的逆光化学反应过程<sup>[5]</sup>, 但在一些光子选通烧孔系统中, 产物的吸收谱远离烧孔所在的  $Q$  吸收带<sup>[8]</sup>。Shu 等人测量了填孔效率与填孔激光和原来的烧孔激光的频率差之间的关系, 并得出反孔的存在是光致填孔的主要机制<sup>[6]</sup>。Murase 等人则推测非选择性激发是形成光致填孔的主要原因<sup>[7]</sup>。

近来, 给体-受体电子转移型光子选通烧孔材料引起了大家的关注, 原因是其克服了单光子材料中的破坏性读孔问题和实现了较快的成孔速度<sup>[8]</sup>。在这类材料中光致填孔的机制和相应现象又如何呢? 本文就此报道了给体-受体电子转移型材料 zinc-tetraphenylbenzoporhrin (ZnTPBP) + zinc-tetraphenylbenzotribenzoporhrin (ZnTPBTP) \phydroxybenzaldehyde (PHBA) \poly (methyl) methacrylate (PMMA) 的光子选通多重烧孔过程。形成的多重光谱孔的质量与烧孔顺序密切相关。声子边带在这类光子选通烧孔材料的光致填孔中起着重要的作用。结果表明, 光致填孔不仅是一简单的填孔现象, 更多的是一原孔加深的过程。据此数值拟合了相应的多重烧孔过程, 理论计算与实验结果相符。

## 2 实验结果

实验样品  $ZnTPBP+ZnTPBTP\backslash PHBA\backslash PMMA$  由中国科学院长春物理所提供。样品中的电子给体采用两种相近的材料混合起来是为了加宽其非均匀展宽的吸收宽度，从而达到提高多重光谱烧孔的目的。图 1 给出了该样品的低温 (4 K) 吸收谱。其由极强的 Q 吸收带和 Soret 吸收带共同组成。其相应的四能级结构示意于图 1 的右上角。

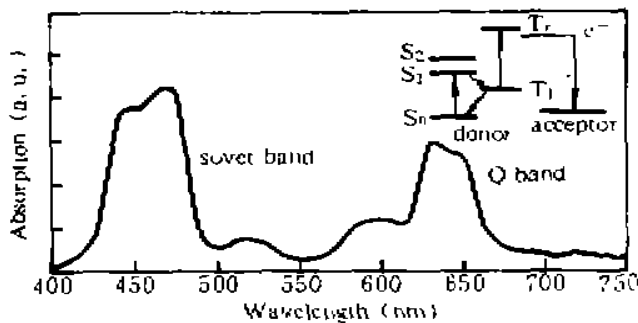


Fig. 1 Low temperature (4.2 K) absorption spectrum of  $ZnTPBP+ZnTPBTP\backslash PHBA\backslash PMMA$

被用来作为烧孔和探测光源。入射到样品上的光强由两个可变衰减器调节。样品直接浸在装有液氮的杜瓦瓶中以保持 4 K 的低温，其厚度大约 1 mm。烧孔时间的长短由声光调制器控制。烧孔的频率位置由步进电机定位，并由波长计实时监测。这三者由一台微机统一控制和显示。烧孔结果用光电倍增管探测，经锁相放大器处理后用另一台微机记录。由这一系统实现了样品 Q 带吸收峰附近的多重自动编码光子选通烧孔实验。

实验装置如图 2 所示。氩离子激光器 514.5 nm 单线的部分输出被用来作为选通光源。由氩离子激光器泵浦的连续可调谐染料激光器 (CR-599, 线宽 0.01 nm, 染料为若丹明 B) 的输出则

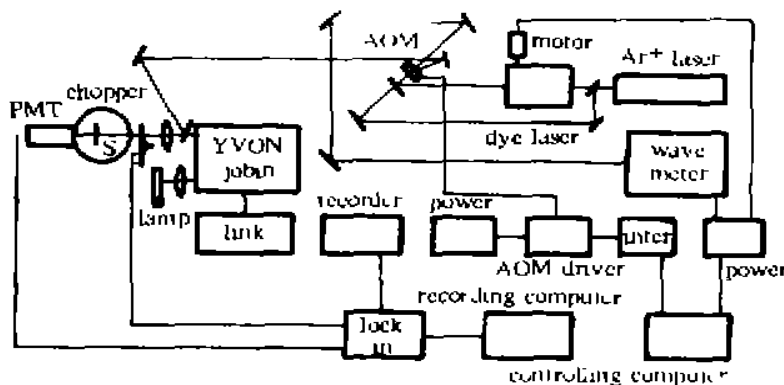


Fig. 2 Experimental arrangement for multiple photon-gated persistent spectral hole burning. Gating laser;  $Ar^+$  laser (514.5 nm). Burning and reading laser; CW RhB dye laser

图 3 给出了一个单孔的线型。其成孔条件是：烧孔波长 630.75 nm，烧孔时间 80 s，选通光和烧孔光功率密度分别为  $30 \text{ mW/cm}^2$  和  $12 \text{ mW/cm}^2$ ，读孔光则低于  $1 \text{ mW/cm}^2$ 。从图中可看出该孔由一尖锐的零声子线 (630.75 nm 处) 和相应的声子边带组成。处于零声子线短波一侧的是弱的真实声子边带；而处于零声子线长波一侧则明显地存在着较强的赝声子边带，峰值为 631.65 nm，与零声子线相距 0.90 nm。真实声子边带产生于烧孔光对零声子能级到声子能级吸收的漂白；而赝声子边带则是源于烧孔光导致的声子能级到零声子能级吸收的减少，所以其总是处于零声子线的长波一侧<sup>[9, 10]</sup>。图 4 给出了在 624~636 nm 范围内的多重烧孔结果。各孔的成孔条件与前相同，彼此相距 1.5 nm。图中虚线表示烧孔前的透射光谱。图 4(a)和(b)唯一不同的是两者的成孔顺序。(a)中的 7 个孔是逐次由短波往长波烧孔而成；而(b)恰相反。很明显若要获得高质量的多重光谱孔，从短波往长波的逐次烧孔更为有效。光致填孔现象在光子选通烧孔材料中也与波长有关，且填孔光在原孔的短波一侧时影响更大。

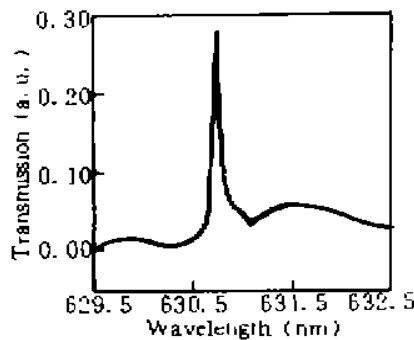


Fig. 3 A typical photon-gated photochemical hole in ZnTPBP + ZnTPBTP\PHBA\PMMA at 4.2 K via donor-acceptor electron transfer. burning power: 12 mW/cm<sup>2</sup>; gating power: 30 mW/cm<sup>2</sup>; irradiating time: 80 sec

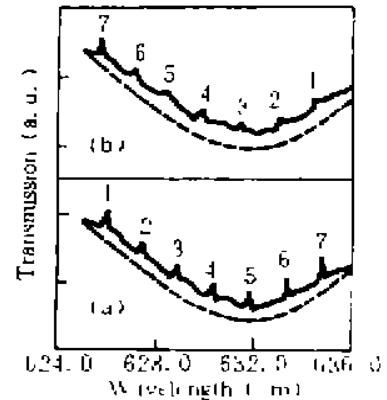


Fig. 4 Multiple holes burnt over the inhomogeneously broadened absorption band of ZnTPBP - ZnTPBTP\PHBA\PMMA at 4.2 K. burning power: 12 mW/cm<sup>2</sup>; gating power: 30 mW/cm<sup>2</sup>; irradiating time: 80 sec

(a) burnt successively from the shorter wavelength part to the longer part, (b) burnt successively from the longer wavelength part to the shorter part

事实上, 孔被填是指孔与周围的透射谱相比较其孔深变浅了, 而孔的绝对深度应由零声子孔所在频率处的透射谱强度与烧孔前该点的透射谱强度的差值来表示, 前者所谓的孔深实际是相对孔深。这儿需要强调的还有一点是各孔在受填孔影响前的绝对孔深应与最后形成的一孔“7”的相对孔深相近。因而仔细观察图 4 的多重孔结果可发现, 尽管原来各孔的相对孔深都变浅了, 但其绝对孔深不但没有变浅(被填孔)反而是略有加深。也就是说, 光致填孔不仅是一简单的填孔现象, 更多的是原孔加深的过程。相对孔深看起来变浅(被填孔)的原因是在多重光谱孔形成的区域内, 整个非均匀展宽吸收带(非零声子孔所在处)也被部分地漂白了(即透射增强)。样品在这些非烧孔光频率处的吸收漂白源于非选择性激发。从图 3 的单孔线型中可看出, 该样品在本实验条件下能形成较强吸收漂白的非选择性激发主要是零声子带。在样品发生光致化学变化的过程中, 由于漂白速率随着漂白程度的加深而加速减少, 因而在新孔的形成过程中其非选择性激发将在原已存在的孔周围导致比已存在的零声子孔所在处更多的漂白, 从而形成观察到的光致填孔现象。又由于其总是处于零声子线的长波一侧, 从而使得新烧孔光(填孔光)长波一侧的原有孔比短波一侧的原有孔更易受填孔的影响。当然在这过程中也不能完全排除一些导致“真正”填孔的因素, 如电子复合、结构弛豫和产物的逆光化学反应等。下面的理论拟合将更清楚地证实这一推论。

### 3 理论拟合

实验中, 仔细地观测了该样品的成孔动力学过程。在选通光不是太强的前提下, 孔深随烧孔时间的变化完全遵循与单光子成孔相同的指数关系; 从图 3 知, 该系统烧孔形成的光谱孔型与单光子材料系统的孔型<sup>[9, 10]</sup>也非常接近, 因而可采用 Friedrich 和 Haarer 给出的模型<sup>[9]</sup>来描述本文的多重光子选通烧孔过程。

激光在频率  $\omega_1$  处烧孔  $\tau_1$  时间后, 原来的吸收谱将在  $\omega_1$  处形成一凹陷, 其孔型可近似地用下面的式子表达,

$$L(\omega, \tau_1) = ZZ(\omega, \tau_1) + ZP(\omega, \tau_1) + PZ(\omega, \tau_1) + PP(\omega, \tau_1). \quad (1)$$

其中  $ZZ(\omega, \tau_1)$ 、 $ZP(\omega, \tau_1)$ 、 $PZ(\omega, \tau_1)$  和  $PP(\omega, \tau_1)$  分别表示零声子线、声子伴孔、膺声子边带和声子-声子相互作用项。可由下面四式表示，

$$ZZ(\omega, \tau_1) = \sigma\alpha\rho(\omega_1, 0) \left\{ 1 - \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(\alpha\sigma\Phi\tau_1 I/h\omega_1) Z(\omega_1 - \omega')] Z(\omega - \omega') d\omega' \right\}, \quad (2)$$

$$ZP(\omega, \tau_1) = \sigma(1 - \alpha)\rho(\omega_1, 0)P(\omega - \omega_1 - \Delta)[1 - \exp(-\alpha\sigma\Phi\tau_1 I/h\omega_1\gamma_h)], \quad (3)$$

$$PZ(\omega, \tau_1) = \sigma\alpha\rho(\omega_1, 0)\{1 - \exp[-\sigma(1 - \alpha)(\Phi\tau_1 I/h\omega_1)P(\omega_1 - \omega - \Delta)]\}, \quad (4)$$

$$PP(\omega, \tau_1) = \sigma(1 - \alpha) \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega', 0)\{1 - \exp[-\sigma(1 - \alpha)(\Phi\tau_1 I/h\omega_1)P(\omega_1 - \omega' - \Delta)]\} \\ \times P(\omega - \omega' - \Delta) d\omega'. \quad (5)$$

式中  $Z(\omega)$  和  $P(\omega)$  分别为零声子线和声子边带的线型， $\sigma$  为杂质分子的吸收截面， $I/h\omega_1$  为单位时间和面积内的入射光子数， $\alpha$  为 Debye-Waller 因子， $\Delta$  为声子边带与零声子线之间的频率间隔， $\Phi$  为光化学反应的量子效率， $\rho$  为分子密度分布函数， $\gamma_h$  为均匀吸收线宽。在较弱的电声相互作用（即  $\alpha$  较大）下， $PP$  影响极小。因为在(5)式的积分和指数表达式中均含有系数  $(1 - \alpha)$ 。 $PZ$  与  $ZZ$  项具有相同的漂白时间常数  $(h\omega_1\gamma_h/\alpha\sigma\Phi)$ ，且保持恒定的面积比  $[(1 - \alpha)/\alpha]$ ，因而也较小并且难在实验中被明显地观测到。对处于长波一侧的膺声子边带  $PZ$ ，在积分式中含有与零声子线相同的系数  $(\sigma\alpha\rho)$ ，但伴有较长的漂白时间，因而随烧孔时间的增长和光强的增大， $PZ$  的相对强度将逐渐增强，并在光致填孔中起重要作用。

在此基础上，激光在频率  $\omega_2$  处再烧孔  $\tau_2$  时间后，在  $\omega_2$  附近形成的光谱孔型不能简单地以  $\omega_2, \tau_2$  代替(1)至(5)式中的  $\omega_1, \tau_1$  来表示。因为在该孔形成之前的杂质分子密度分布函数已是  $\rho(\omega, \tau_1)$ ，不再是最初的  $\rho(\omega, 0)$ 。两者的关系为，

$$\rho(\omega, \tau_1) = \rho(\omega, 0) \exp\{-\sigma I/h\omega_1[aZ(\omega_1 - \omega) + (1 - \alpha)P(\omega_1 - \omega - \Delta)]\Phi\tau_1\}. \quad (6)$$

同时在计算中还应考虑发生光化学反应的量子效率将随漂白程度的加深而急速减小这一因素。只有当  $I_1\tau_1$  较小时，除零声子线以外的各点的漂白程度都将很小，此时前者对第二个零声子孔的形成影响不大。但对于其它非选择性激发来说，由于在  $\omega_1$  处已存在尖锐的零声子线，因而对其的漂白程度将远小于对其周围的影响，从而出现原有零声子孔的绝对孔深虽略有增加但相对孔深却急剧减小的填孔现象。假设原来在  $\omega_1$  处的零声子孔深为  $\Delta A/A = 80\%$ ，由于在  $\omega_2$  处烧孔的非选择性激发使  $\omega_1$  附近的漂白增加  $\Delta A/A = 50\%$ ，那么原有零声子线的绝对孔深将增加  $\Delta A/A = 50\% \times (1 - 80\%) = 10\%$ ，即增加至  $\Delta A/A = 80\% + 10\% = 90\%$ 。但相对孔深却由  $80\%$  降为  $90\% - 50\% = 40\%$  了。在此还未考虑量子效率随漂白程度的加深而急速减小的影响，否则变化将更大。该机制表明，光致填孔不仅是简单的填孔现象，更多的是原孔加深的过程。当激光在  $\omega_3, \omega_4, \dots$  等处的多重烧孔不断进行时，原有孔的绝对孔深将不断加深；但每次的变化量将越来越小；而其周围各处的漂白程度也将不断增强，尽管其变化量也是越来越小，但总大于零声子线处的变化，因而将出现逐渐减慢的填孔现象。且激光功率越强，烧孔时间越长，光致填孔现象将越明显，此与实验观察到的结果恰一致。由前面的分析可知非选择性激发中影响最大的主要是处于零声子线长波一侧的膺声子伴孔，因而对处于新孔长波一侧的原孔的填孔现象将更为明显，这也与实验结果吻合。

根据上面的分析和相应关系式，拟合了多重烧孔过程。为简化计算，孔型中只取零声子

线和声子边带两项。 $Z(\omega)$  和  $P(\omega)$  的线型均取高斯线型。其它有关参数是:  $Z(\omega)$  的线宽为  $\gamma_4$ ;  $P(\omega)$  的线宽为  $15\gamma_4$ ; 非均匀吸收线宽为  $200\gamma_4$ ; 声子边带与零声子线的间距为  $12\gamma_4$ ; Debye-Waller 因子  $\alpha = 0.75^{[11]}$ ; 各孔的烧孔时间为  $5h\omega_i\gamma_4/a\sigma\Phi I$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) 单位, 整个拟合结果示于图 5。虚线和实线分别表示烧孔前和烧孔后的透射光谱。其中图 5(a) 的成孔顺序是逐次由短波往长波而成, 并与实验结果图 4(a) 相对应; 而图 5(b) 的成孔顺序恰相反, 其与实验结果图 4(b) 相对应。从上面的比较可看出两者相符较好, 从而说明上面的分析和拟合可较合理地解释给体-受体电子转移型光子选通烧孔材料中的光致填孔现象。

## 4 结 论

本文在实验和理论上初步探讨了给体-受体电子转移型材料 ZnTPBP+ZnTPBTP\PHBA\PMMA 的光子选通多重烧孔过程。阐明了声子边带在光致填孔中起的重要作用。结果表明, 要获得高质量的多重光谱孔, 从短波往长波的逐次烧孔更为有效。由于非选择性激发特别是声子边带的存在, 其将在新孔形成的同时在其周围特别是长波方向导致比原有孔更多的漂白, 从而表现出光致填孔。因而光致填孔不仅是一简单的填孔现象, 更多的是一原孔加深的过程。据此拟合的多重烧孔过程, 与实验结果相符。

## 参 考 文 献

- [1] W. E. Moerner, W. Lenth, G. C. Bjorklund, *Persistent Spectral Hole-Burning, Science and Applications*, edited by W. E. Moerner, topics curr. phys., Vol. 44, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988, chap. 7, P. 251~303
- [2] N. Murase, K. Horie, Thermal excitation of dyes doped in amorphous materials investigated by laser-induced hole-filling in photochemical hole burning. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(5B): L734~L737
- [3] A. Furusawa, K. Horie, High-temperature photochemical hole burning and laser-induced hole-filling in dye-doped polymer systems. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(1): 80~85
- [4] B. L. Fearey, T. P. Carter, G. J. Small, New studies of nonphotochemical holes of dyes and rear-earth ions in polymers. II. Laser-induced hole filling. *Chem. Phys.*, 1986, **101**(2): 279~287
- [5] R. van den Berg, S. Volker, Site-selection spectroscopy and hole-burning of ionic dyes in amorphous hosts at low temperature. *Chem. Phys.*, 1988, **128**(2): 257~273
- [6] L. Shu, G. J. Small, Laser-induced hole-filling; cresyl violet in polyvinyl alcohol films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9**(5): 738~745
- [7] N. Murase, K. Horie, Mechanism of Laser-induced hole-filling in photo-chemical hole burning. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **209**(1, 2): 42~46
- [8] T. P. Carter, C. Brauchle, V. Y. Lee *et al.*, Mechanism of photon-gated persistent spectral hole-burning in metal-tetrabenzoporphyrin/halomethane systems; donor-acceptor electron transfer. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(15): 3998~4004
- [9] J. Friedrich, D. Haarer, Photo-chemical hole burning; a spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**(1): 113~140
- [10] J. Friedrich, J. D. Swalen, D. Haarer, Electron-phonon coupling in amorphous organic host materials as investigated by photochemical hole burning. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**(2): 705~711

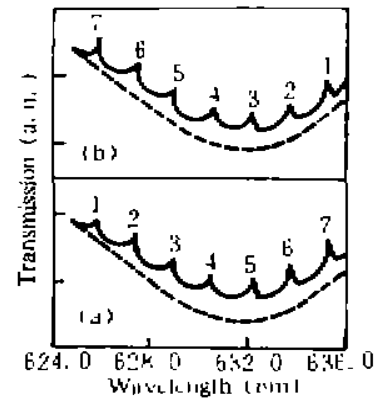


Fig. 5 Simulated multiple holes in ZnTPBP+ZnTPBTP\PHBA\PMMA  
(a) burnt successively from the shorter wavelength part to the longer part, (b) burnt successively from the longer wavelength part to the shorter part

- [11] B. Luo, P. Galaup, Photon-gated spectral hole-burning in polymers doped with a mixture of several Zn-benzoporphrin derivatives. *Technical Digest Series (Optical Society of America)*, 1994, 15 : 142~145

## Mechanism of Laser-Induced Hole Filling in Photon-Gated Multiple Spectral Hole-Burning

Pan Yongle      Zhao Youyuan      Yin Yu      Chen Lingbing      Li Fuming

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 15 December 1994; revised 27 March 1995)

**Abstract** Photon-gated multiple spectral hole burning processes have been studied in a donor-acceptor electron transfer system. The electron donors of this system are zinc-tetraphenylbenzoporphrin and zinc-tetraphenylbenzotribenzoporphrin, the acceptor is phydroxybenzaldehyde, and they are doped in the matrix poly(methyl)methacrylate. It is more effective to form high quality multiple holes by successively burning from the shorter wavelength side to the longer side. It is affected by the wavelength dependent phenomenon of laser induced hole filling. The main mechanism of this phenomenon is the exist of pseudo-phonon side band. The theoretical simulation shows fairly good agreement with the experimental results.

**Key words** multiple spectral hole-burning, hole filling, pseudo-phonon side band.