

球形微粒样品室温永久光谱烧孔的动力学过程及多重性研究

王 艳 陈凌冰 潘永乐 李剑钊 赵有源 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

徐小军 府寿宽

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

摘 要 利用球粒表面形态共振, 实现室温下的永久光谱烧孔, 建立理论模型对动力学过程进行分析, 据此对实验结果进行拟合, 得到有效成孔速率等参数; 并对烧孔的多重性进行研究, 将这些结果应用于室温频域光信息存贮将有较好的前景。

关键词 尼罗蓝(Nile Blue)分子, 室温永久光谱烧孔。

近年来, 永久光谱烧孔(PSHB)受到越来越广泛的重视和研究。因为它有一个比较大的应用前景, 即光信息存贮。现有光盘的存贮密度由于受到激光聚焦光斑尺寸极限的限制而很难有较大提高, 如果将其和频率域的光信息存贮相结合, 则可以将存贮密度提高几个数量级。对液氮温度下永久光谱烧孔的研究已不断有报道, 但低温的限制却给其应用带来一定的困难。美国的 Arnold 小组对室温永久光谱烧孔已有研究^[1]。本文报道了利用球粒表面形态共振, 实现室温下的永久光谱烧孔的研究结果, 并将其与理论计算相结合, 得到一系列的参数。

1 理论分析

一个单分散的球形微粒集合, 球粒的共振频率随着粒径大小的变化而变化。体系的共振谱线的分布与不同直径的微粒数的分布一致, 都具有高斯型分布, 因而是非均匀加宽谱线。其非均匀宽度 λ_n 满足

$$\lambda_n = \sigma_a \langle \lambda \rangle / \langle a \rangle \quad (1)$$

其中 σ_a 为粒径的标准偏差, $\langle \lambda \rangle$ 为辐射场平均波长, $\langle a \rangle$ 为平均微粒半径。

Lorentz-Mie 散射理论证明, 当一束光波入射到球形微粒上时, 入射光将在某种直径的微粒腔内建立起共振驻波场, 这种共振驻波场可以记为 $x_{n,l}$, 其中 $x = 2\pi a / \lambda$ 称为微粒子的尺寸参数, a 为微粒半径, λ 为入射光波长, n 和 l 称为共振模的阶数, 其中 n 代表共振模能量分布沿角向 $0 \sim 180^\circ$ 的极大个数, 而 l 则为沿径向的极大个数^[2-4]。若将吸收中心分子掺入介质

小球, 则满足共振条件的球腔内的强驻波场将使腔内物质发生光致变色反应, 这种变色反应过程将直接导致荧光强度的减弱, 因此再探测该样品的荧光激发谱时就将在上述强激光波长的位置出现一个显示荧光强度减弱的凹陷孔, 其宽度 λ_h 由球腔的 Q 值决定, $\lambda_h = \langle \lambda \rangle / Q$ 。理想情况下, Q 值可以达到 $10^7 \sim 10^8$, λ_h 可以窄至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ nm, 引起这一线宽的机制对所有粒子是相同的, 故 λ_h 为均匀宽度。实验中小球的粒径具有微米量级, 非均匀加宽谱线的宽度一般可以达到几十纳米。由于非均匀宽度与均匀宽度均与温度无关(或极不敏感), 因而烧孔可以在室温下进行, 而且这两种宽度可以独立调整, 因而可以人为地控制烧孔的多重度。

可以用如图1所示的模型来描述烧孔过程。 E_1 、 E_2 分别为某一粒径的球形介质微粒内吸收中心分子的基态和激发态, 当激光与此粒径的微粒产生共振时, 激光将体系以速率 R 从 E_1 能级泵浦到 E_2 能级, 使激发态上有一定的分子布居数。到达 E_2 能级的分子一部分以速率 G 到达光色反应产物态 E_3 而不返回 E_1 态, 另一部分则弛豫回基态, 其速率为 γ , 这其中包括了无辐射弛豫和自发辐射。用来表征烧孔过程的荧光则是包含于自发辐射中的某两个确定能级间的跃迁或某些确定能级间跃迁的总和, 与上能级的布居成正比。

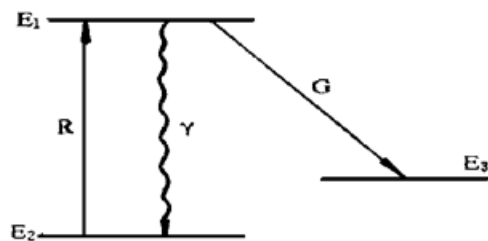


Fig. 1 A three-level model for microparticle-based persistent spectral hole burning at room temperature

令处于 E_1 、 E_2 、 E_3 上的分子布居数密度分别为 n_1 、 n_2 、 n_3 , 则它们随时间的变化满足

$$\frac{dn_1}{dt} = -R(n_1 - n_2) + \gamma n_2, \quad \frac{dn_2}{dt} = R(n_1 - n_2) - (\gamma + G)n_2, \quad \frac{dn_3}{dt} = Gn_2 \quad (2)$$

利用初始条件 $n_1|_{t=0} = n_{10}$, $n_2|_{t=0} = 0$, $n_3|_{t=0} = 0$, 解方程组得

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n_{10}}{\beta_1 - \beta_2} [(R + G + \gamma + \beta_1) \exp(\beta_1 t) - (R + G + \gamma + \beta_2) \exp(\beta_2 t)] \\ n_2 &= \frac{n_{10}R}{\beta_1 - \beta_2} [\exp(\beta_1 t) - \exp(\beta_2 t)], \quad n_3 = n_{10} \left[1 + \frac{\beta_2 \exp(\beta_1 t) - \beta_1 \exp(\beta_2 t)}{\beta_1 - \beta_2} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\beta_1 = [-b_1 + (b_1^2 - 4b_2)^{1/2}] / 2$, $\beta_2 = [-b_1 - (b_1^2 - 4b_2)^{1/2}] / 2$,
 $b_1 = 2R + G + \gamma$, $b_2 = RG$.

烧孔时, 接收到的荧光强度 I 与 E_2 能级的分子布居数密度成比例, 设比例系数为 α , 则

$$I = \alpha n_2 = [\alpha n_{10} R / (\beta_1 - \beta_2)] [\exp(\beta_1 t) - \exp(\beta_2 t)] \quad (4)$$

由 β_1 、 β_2 的表达式可知, β_1 、 β_2 均小于零, β_1 接近于零, $\beta_2 \ll \beta_1$ 。(4) 式的第一项衰减得比较缓慢, 而第二项迅速衰减至零, 则 I 的变化规律是从零迅速到达一个极大值, 再从此极大值慢慢衰减。迅速增长的过程在极短的时间 $t_0 = [1 / (\beta_1 - \beta_2)] \ln(\beta_2 / \beta_1)$ 时达到极大值 $I = -(\alpha n_{10} R / \beta_1) (\beta_2 / \beta_1)^{\beta_2 / (\beta_1 - \beta_2)}$, 此过程主要由 $\exp(\beta_2 t)$ 项决定。此后可认为此项为零, 接收到的荧光强度 I 的变化则主要由 $\exp(\beta_1 t)$ 项决定。实验是以 t_0 时刻为零点来测量烧孔过程中荧光强度的变化的, 因此 I 可以表示为

$$I = c_1 [1 + c_2 \exp(-c_3 t)] \quad (5)$$

其中 c_1 为由于激光的非选择性激发而产生的荧光本底强度, 这是由于激光与某一粒径的球粒发生共振时, 同时也会在与此粒径大小相近球粒中建立起有一定强度的光场, 从而使其中的吸收中心分子激发而发出荧光, $c_2 = \alpha n_{10} R / c_1 (\beta_1 - \beta_2)$, $c_3 = -\beta_1$ 。

可以看出, $c_1(1 + c_2)$ 表示烧孔开始时的荧光强度, c_1 表示烧孔饱和时的荧光强度, 即荧光本底强度, $1 - 1/(1 + c_2)$ 则显示了烧孔饱和时的相对孔深, c_3 反应了烧孔的快慢程度, 一

般定义为有效成孔速率。由 β_1 的表达式得

$$c_3 = -\beta_1 = RG/(2R + \gamma + G) \quad (6)$$

由于泵浦速率 R 与激光功率 I_0 及吸收分子的吸收截面 σ 有关, $R = \sigma I_0/h\nu$, 因此 c_3 随激光功率的增强而增大。

2 实验样品及装置

实验所用的烧孔微粒样品内掺入的发色团为尼罗蓝(Nile Blue)染料, 微粒材料是聚苯乙烯(Ps)。首先用分散聚合法制作聚苯乙烯小球粒, 再在球内掺入 Nile Blue(NB)得到染色的胶乳, 将胶乳涂抹在载玻片上, 风干后即为实验所用的微粒烧孔材料。微粒样品的平均半径及标准偏差为 $3 \mu\text{m}$ 和 $0.18 \mu\text{m}$, 分别由粒径分布仪和偏光光学显微镜测出。

实验使用 Ar^+ 激光泵浦的 Rh-B 可调谐染料激光器(线宽 0.01 nm), 其波长调谐范围 $590 \text{ nm} \sim 640 \text{ nm}$ 属于 NB 吸收较大的区域, 提供了烧孔实验的前提条件。以染料激光来激发 NB/Ps 样品的荧光, 发现其荧光占据较广的谱区。为使激光不致影响荧光的接收, 且能收到较强的荧光, 避开激光的波长, 将荧光激发谱的接收波长定在激光波长红侧 660 nm 处。

实验装置如图2所示。 Ar^+ 激光泵浦染料激光后聚焦在样品上, 前向荧光再聚焦到单色仪的光缝上。信号经光电倍增管、锁相放大后由计算机进行数据采集和处理。烧孔时固定染料激光的波长。探孔采用相同的光路, 但激光强度比烧孔时作适当衰减, 扫描染料激光, 使其经过烧孔光波长, 同时在 660 nm 接收荧光, 测得的即为荧光激发谱。

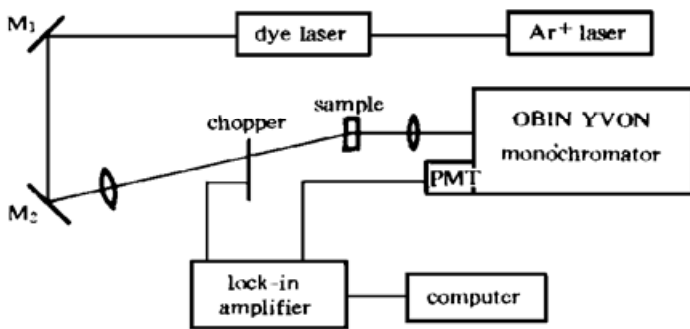


Fig. 2 Experimental setup for room-temperature microparticle-based hole-burning and detection

3 实验结果及讨论

实验首先测量的是烧孔的动力学过程。以较强的稳定功率的 610 nm 染料激光照射在样品上, 同时接收样品的荧光, 可以看到荧光强度在极短的时间内从零迅速升至一最大值, 然后缓慢衰减直至趋于某一极限饱和值, 这与理论分析相符。这即是由于激光与某一粒径的微粒发生共振, 先使其中的分子激发态布居数达到极大, 然后发生光色反应, 消耗了激发态的分子布居数所致, 而饱和值则主要是激光的非选择性激发而产生的荧光本底。此曲线即显示了烧孔的动力学过程。选择曲线的极大值点对应的时刻作为时间零点进行分析。

图3为 150 mW 激光辐照下的烧孔动力学曲线, 由图可见, 烧孔时间越长, 接收到的荧光越弱, 荧光强度的减弱在激发谱的探测中即显示了孔的加深。也即烧孔时间越长, 孔越深。烧孔进行了30秒时, 其孔深已有31%, 继续烧较长时间而使孔趋于饱和时, 孔深可达71%。此时扫描激光的波长, 探测样品的荧光激发谱, 可以在与烧孔激光波长对应处观测到明显的孔, 但深度只有36%, 这是由于探孔时检测光束在波长调谐过程中的广谱烧孔效应使读出的孔深有所下降。根据理论分析, 对此曲线进行形式如(6)式的指数拟合, 可得, $c_1 = 1.390 \times 10^{-2}$, $c_2 = 1.618$, $c_3 = 6.676 \times 10^{-3}$, 其中最具理论意义的参数为有效成孔速率 c_3 。表1列

出了不同烧孔功率下拟合的 c_3 值, 可见, 烧孔光功率越强, c_3 越大, 即功率越强, 烧孔过程进行得越快, 相同条件下所烧的孔深越深, 这与理论分析的结果一致。表1同样列出了不同烧孔激光功率下饱和孔的深度, 可见, 激光功率越强, 所能达到的饱和孔的深度越深。

Table 1.

intensity of laser (mW)	c_3 (10^{-3} s^{-1})	depth of saturated hole
150	6.676	71%
50	4.039	63%
20	3.721	55%

对不同激光功率和烧孔时间下所烧的孔进行探测后发现, 烧孔光功率的增强及烧孔时间的增长都是使孔增宽的因素。根据动力学过程的测量与分析, 可以选择较适当的烧孔功率与时间, 获得具有一定深度且较窄的孔, 以提高烧孔的多重度。采用较适当的实验条件, 进行多重烧孔研究。图4为604 nm、612 nm、620 nm 激光分别照射样品30 s后探测的荧光激发谱, 激光功率分别为85 mW、100 mW、93 mW。可见, 在与激光波长相对应的位置上出现了三个光谱孔, 孔宽约1 nm (FWHM), 与非均匀加宽谱线相比, 可继续增加烧孔的多重度。

如图5所示, 曲线(a)、(b)分别为激光照射前、后所探测到的激发谱, 烧孔光的波长分别为603 nm、609 nm、615 nm、621 nm, 功率分别为85 mW, 100 mW, 95 mW, 92 mW, 烧孔时间为30 s。由于激光的功率随波长的有一定的分布, 并且需要知道孔的相对深度, 因此曲线需要进行归一化处理, 即将曲线 b 减去曲线 a 并除以曲线 a。图6为归一化后的激发谱, 所烧四个孔的深度分别是: 20%、24%、25%、24%, 这些孔具有一定的深度, 但不如相同条件下烧单个孔的孔深。这是由于后继孔对已有的孔具有较微弱的擦除作用, 这种作用属于非共振激光的非选择性漂白作用。

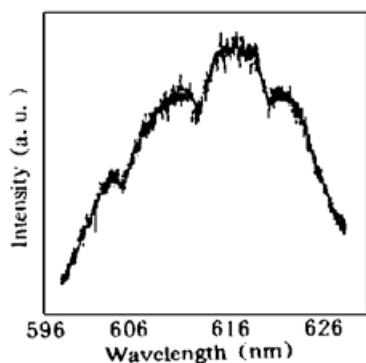


Fig. 4 Three holes burned for 30 s each at 604 nm, 612 nm, 620 nm with laser power 85 mW, 100 mW, 93 mW respectively

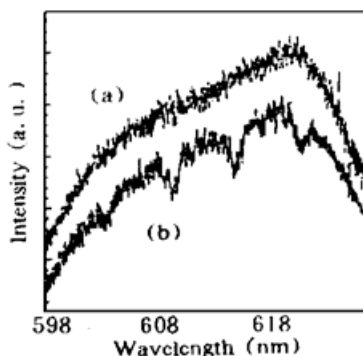


Fig. 5 (a) Fluorescence excitation spectrum before hole burning, (b) Fluorescence excitation spectrum with four holes burned for 30 s

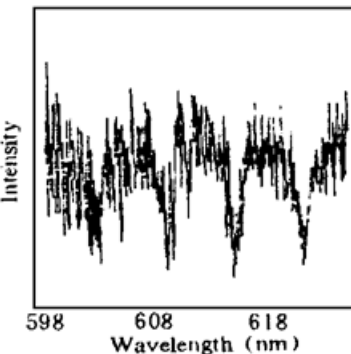


Fig. 6 Fig. 5 (b) normalized with Fig. 5 (a)

将基于形态共振的永久光谱烧孔与普通永久光谱烧孔稍作比较。普通光谱烧孔中的均匀加宽谱线是与吸收中心分子的电子态相联系的吸收谱线, 非均匀加宽是由于分子局域环境的

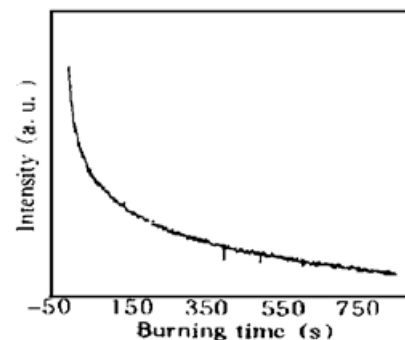


Fig. 3 Time evolution of hole depth of NB/Ps particle sample with laser power 150 mW

不同而使分子能级发生不同位移叠加后形成的。均匀宽度随温度的升高迅速增大,在常温下已达到甚至超过非均匀加宽谱线的宽度,因此普通光谱烧孔往往只能在深低温下进行;基于形态共振的球粒烧孔对应的均匀加宽谱线是球形微腔的光学共振线,非均匀加宽是这种共振频率因球径变化而移动所形成的,这两种线宽固有地与温度无关(或极不敏感)并可独立控制,以致使烧孔可以在室温实现。

两种烧孔无疑都涉及固体基质中发色团分子的光化学反应,因而在某些方面有类似的现象,如两种烧孔中表征动力学过程的有效成孔速率均随烧孔光功率的增强而增大,孔深亦随烧孔时间的增长而加深。只是在普通的低温烧孔中单色激光只诱导线宽极窄的一个分子子集反应,而在球粒室温烧孔中发生反应的分子谱线很宽(甚至涉及多种微观环境中的分子),但只有特定球集内的分子被选择而有此反应,这里起限制孔宽作用的就是球形腔的谐振线宽了。由于球内掺杂分子的吸收,在谐振腔逃逸损耗之外又增加了一项吸收损耗,使谐振腔的 Q 值比理想情况低,因此测得的孔宽比理论预言的要宽。当然功率加宽也起有一定作用。

总之,作者在室温下实现了永久光谱烧孔,并对烧孔的动力学过程进行了理论分析和实验研究,得到孔的参数与激光功率、烧孔时间等条件的关系,并将室温与低温下的永久光谱烧孔作了简单的比较;在室温多重烧孔研究方面,选择适当的实验条件,已经实现在室温下烧四个具有一定深度的光谱孔,将其应用到频率域光信息存贮,具有可观的前景。

参 考 文 献

- [1] S. Arnold, C. T. Lin, W. B. Whitten *et al.*, Room-temperature microparticle-based persistent spectral hole burning memory. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(6) ·420~ 422
- [2] S. Arnold, J. Comunale, W. B. Whitten *et al.*, Room-temperature microparticle-based persistent hole-burning spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9**(5) ·819~ 824
- [3] H. B. Lin, J. D. Eversole, A. J. Campillo, Spectral properties of lasing microdroplets. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9**(1) ·43~ 50
- [4] S. Hill, R. E. Benner, Morphology-dependent resonances, in: *Optical Effects Associated with Small Particles*, ed: P. W. Barber, P. K. Chang, Singapore, New Jersey, Hong Kong, World Scientific, 1988 ·1 ~ 61

Dynamics and Multiplicity of Microparticle-Based Persistent Spectral Hole Burning at Room Temperature

Wang Yan Chen Lingbing Pan Yongle Li Jianzhao
Zhao Youyuan Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Xu Xiaojun Fu Shoukuan

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 2 December 1995; revised 11 March 1996)

Abstract Persistent spectral hole burning was realized at room temperature based on morphology-dependent resonances. Rate equations were solved to analyze dynamics of hole burning. According to the solutions and experimental results, effective hole-growing rate at different laser power were obtained. Furthermore, multiplicity of hole burning was studied. This technique may be promising in the development of frequency domain optical-storage at room temperature in the future.

Key words Nile blue molecules, persistent spectral hole burning at room temperature.