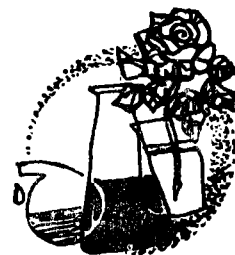


# 光化学光谱烧孔研究的新进展

王夺元 聂玉昕



光谱烧孔是激光与物质作用产生的一种非线性光学效应。当用二束高单色性可调谐激光束（一束较强的称激励光束，另一较弱的称探测光束）有选择地激发具有特定能级的分子时，会观察到在特定频率处的饱和吸收，即在吸收谱带上产生光谱孔，其谱线宽度取决于受激分子的衰变寿命。对于具有  $\mu\text{s}$  寿命的激发态分子，其自然线宽可达兆赫（MHz）。因此，光谱烧孔可构成一种高分辨率光谱技术。但是当激励光源停止后，光谱孔随之消失。如果激励光源能使受激分子进一步发生化学变化，则会产生永久性光谱孔。光化学光谱烧孔是指光反应性分子以分子状态分散在固体基质后，在可调谐激光诱导下发生选位光化学反应生成的多重度永久性光谱孔。这一现象的出现立刻在应用科学领域中引起重视，光化学光谱烧孔一个最引人注目的应用是超高密度频域光学存储，这是激光诱导的选位光化学在材料和信息领域的直接应用。如果把吸收光谱带上在不同频率处有孔和无孔同二进制数字技术相联系，则可实现频域光学存储。目前的光存储技术，不论是磁光盘，还是相变型光盘，其存储密度的上限都不超过  $10^4 \text{ bit/cm}^2$ ，这相当于 1 bit 所占空间大约含有  $10^6$  个分子。随着激光技术的发展，利用连续波泵浦的可调谐染料激光器已能产生线宽小于 1MHz 的辐射，用这种高分辨率的光谱技术已可分辨出含  $10^3$  甚至  $10^7$  个分子组合的能量状态。故利用光谱烧孔技术，可在通常记录 1bit 信息的光斑内，在保持原空间域的基础上，由于增加了一个频率维，从而大大提高了光信息存储容量，其存储密度可达  $10^{11}$ — $10^{12} \text{ bit/cm}^2$ 。这就是具有诱人前景的超高密度频域光学存储。

特别重要的是，增加了频率维可导致变化多样的选位光化学反应的发生，从而使材料科学的研究内容丰富多彩，从中选择适合于信息存储的光化学新体系大大增加。目前已经知道，光诱导的分子内质子互变异构、分子间氢键重排、光加成、光分解、光解离甚至光诱导的构象变化，都可用作光化学光谱烧孔。特别值得指出的是利用变化多样的有机给体-受体电子转移反应来实现光谱烧孔的方法，打开了选择光子选通型烧孔新材料的大门，这对于频域光学存储材料的发展具有重要意义。因此，从 80 年代中至今，以频域光存储的发展为动力，大大促进了光化学烧孔新材料的发展。本文重点评述近年来有关光化学光谱烧孔材料研

究的新进展。

## 1. 单光子烧孔材料

只用一种频率的激光诱导选位光化学反应而产生光谱烧孔现象的材料称单光子烧孔材料。自从 1974 年前苏联人首次在低温下观察到酞菁分子 ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) 内光诱导的质子异构化产生单光子永久性烧孔现象，为频域光学存储提供了第一个实例以来，寻找新型频域光学存储材料的工作不断深入。一个突出的进展是利用光诱导的二羟基蒽醌(DAQ)分子内与分子间氢键重排形成多重度光谱孔的实验。日本三菱电机公司中央研究所的吉村求等人对不同的 DAQ 衍生物以及不同的基质材料进行了研究，发现了一个多重度很高的烧孔体系，他们将 DAQ 分子分散在聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 中，在 8nm (572—580nm) 的波段、4.2K 条件下烧出 100 多个光谱孔。为了获得更大的多重度，将波长域大致相接的两种烧孔材料重合在一起，在 35 nm 波长范围内烧出 600 多个光谱孔，使材料的存储密度达到  $6 \times 10^{10} \text{ bit/cm}^2$ ，这从实验上证明了多重度光谱烧孔用于频域光学存储的可行性。随着工作进一步深入，在多重度光谱烧孔中还观察到光谱孔深度 ( $\Delta A$  或  $\Delta A/A$ ) 有明显的频率依赖性，即在相同的烧孔功率和时间条件下，光反应性分子吸收光谱峰值的长波方向可烧出较深的光谱孔，对于四苯基卟啉/酚氧树脂 (TPP/PhR) 体系，在 Q 带的低频端烧孔效率要比高频端高出 10 多倍；实验还表明，不论是何种光反应性分子，也不论选择何种基质材料，均表现出相同倾向，显示出普遍性。从实验中观察到在烧孔频率附近形成卫星孔，说明造成这种现象的原因与在低能量的

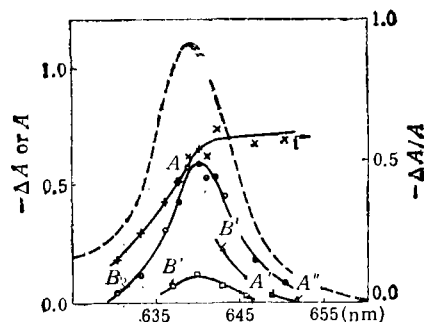


图1 TPPS/PVA 体系光谱烧孔的频率依赖性

Q带中存在着几种振动态能级有关,这种振动态对光谱孔的形成也有贡献。如图1所示:

对于磺化四苯基卟啉/聚乙烯醇(TPPS/PVA)体系,在639nm(A)处辐照时可形成较深的孔,并在646nm(A')和652nm(A'')处形成很浅的卫星孔,这表明639nm处形成的孔主要来自0-0吸收带的纯电子跃迁,而0-1或0-2的振动吸收带占很少份额;但在630nm(B)短波长处烧孔时却是0-2振动吸收带(B'')对形成孔的贡献大于0-0电子吸收带的贡献,故光谱孔生成效率下降,孔深变浅,这再次证明0-0吸收带的纯电子跃迁对光谱烧孔起主要作用。鉴于这种原因,将波长域可相接的多种成分相混合,使一种成分峰值长波段与另一种成分峰值短波段相叠加,可望增加短波长区域的烧孔效率,且有利于增加光反应性分子的有效非均匀线宽,从而有利于提高频域光存储能力。但从应用观点出发,必须克服只能在低温下才能观察光谱烧孔的固有缺点,这需弄清所选体系的均匀线宽( $\Gamma_H$ )的温度依赖性、光谱孔热稳定性等基本问题,从中获得相位移过程、温度因子(DW(T))、局域结构弛豫、光产物逆反应等微观过程变化的知识,并为在高温实现将光谱烧孔技术用作光学存储创造条件。这些均是近年来引起巨大研究兴趣的课题;其中一个大的进展是发现了可在液氮(77K)温度以上进行光谱烧孔的新材料体系。日本Toray公司的Sakoda, K等人将meso-四对磺酸钠基卟啉(TPPS)分散在聚乙烯醇(PVA)基质中,在80K温度下,用功率密度为 $0.6\text{mW}/\text{cm}^2$ 的连续激光(线宽小于 $1\text{cm}^{-1}$ )照射二分钟后,观察到孔宽为 $16\text{cm}^{-1}$ 的永久性光谱孔。在液氮温度以上烧出光谱孔是有实用意义的,但随着烧孔工作温度增高,光谱孔明显加宽,从而又降低了频域光存储密度。围绕这一挑战性的课题,一系列有关变温烧孔及通过温度循环实验评价光谱孔热稳定性的工作不断报道。代表性的工作有日本东京大学的Horie, K等人用TPP/PhR体系,系统研究了在不同烧孔温度(4—80K)下光谱孔宽的变化规律,获得了 $\Gamma_H(T)\propto T^{1.4}$ 的低指数规律,与TPPS/PVA体系给出的 $\Gamma_H(T)\propto T^{1.7}$ 相比显示出较小的温度系数,这表明改

变光反应性分子和基质材料的化学结构可改善烧孔材料的性能。实验证明,光谱孔随温度增高而加宽还与光反应性分子的局域弛豫过程有关,故有人通过形成氢键或交联的网状结构改变基质材料微观有序性来抑制局域结构的弛豫速度而减低孔宽的增加。此外,人们对热或激光诱导的光谱扩散和填孔作用对高于液氮温度烧孔的影响也作了很好的研究。表1列出了影响高温烧孔的诸多因素及其伴随的表观现象。

从表中所列影响因素可知,随着烧孔温度增加,均匀线宽化及DW(T)因子变小具有可逆性,显示出烧孔过程固有的特征不随体系性质变化,但在热或激光诱导下发生的光谱孔不可逆的变化却与体系性质密切相关,这为提高频域光存储能力、选择合适的材料体系提供了可能性。但从信息存储实用角度分析,单光子烧孔过程存在二个缺点,即很难实现快速烧孔和光谱孔的读出破坏作用。例如,酞菁或卟啉自由碱的光互变异构化,由于经历激发三重态中间体,故生成光谱孔的速度被三重态的寿命限制,即所谓三重态瓶颈效应,从而大大降低了光谱孔生成效率。对酞菁分子,三重态寿命约为 $450\mu\text{s}$ ,故在低于 $100\mu\text{s}$ 的时间内烧出的光谱孔,用常规方法很难检测,这对于实用上仅需几十纳秒(ns)来烧孔的频域光学存储是一个很大的障碍,即用单光子过程很难实现快速光谱烧孔。此外,由于单光子烧孔是没有反应阈值的烧孔过程,故在光谱孔检测过程中,无论读出光多么弱,它总以同样的方式引起光化学反应,因而已记录的信息在多次重复读出后会受到破坏,这也限制了该方法的实际应用。

## 2. 双光子烧孔材料

用二种频率的激光诱导的选位光化学反应而产生光谱烧孔现象的材料,称双光子烧孔材料或称光子选通材料。这是针对单光子烧孔材料存在破坏读出而开发的一类新型烧孔材料,在频域光学存储技术中具有里程碑的意义。1985年美国IBM公司Macfarlane等人首先在 $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 晶体中,用双光束( $\lambda_1, \lambda_2$ )观察到通过稀土离子亚稳态的氧化还原作用发生的光子选通光谱烧孔,图2示出了该过程的作用机理。

表1 影响高温光谱烧孔的因素及现象

影响因素	表观现象
均匀线宽化	光谱孔可逆增宽
DW(T)因子变化	光谱孔面积可逆性改变
热诱导光谱扩散	温度循环后光谱孔不可逆增宽
激光诱导的光谱扩散	激光照射后光谱孔不可逆增宽
热活化填孔	结构弛豫和逆反应引起光谱孔面积不可逆变化
激光诱导填孔	同上

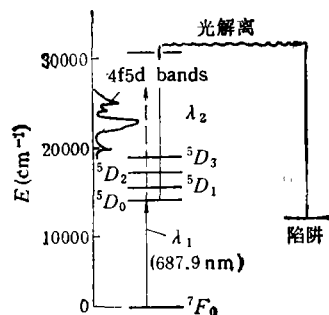


图2  $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{2+}$ 体系的光子选通光谱烧孔机理示意图

图中示出  $\text{BaFCl}_2:\text{Sm}^{2+}$  的能级状态,其中  ${}^1F_0$  为  $\text{Sm}^{2+}$  的基态能级,三个最低的激发态  ${}^3D_0, {}^3D_1, {}^3D_2$  为亚稳态,它们具有 ms 级的寿命,是光谱烧孔的工作能级,位于较高能量的增宽吸收带是由于  $4f^25d$  态跃迁引起的。在 2K 低温下通过二步光吸收过程,即利用可调谐的选频激光束  $\lambda_1$  使  ${}^1F_0 \rightarrow {}^3D_0$  或  ${}^1F_0 \rightarrow {}^3D_1$  形成亚稳态,随即用  $\text{Ar}^+$  激光器引入选通光  $\lambda_2$ , 使处于激发态的  $\text{Sm}^{2+}$  光解离,逸出的电子被陷阱 ( $\text{Sm}^{2+}$ ) 捕获,则可在上述的电子吸收谱线内形成光子选通光谱孔,孔宽约为几十 MHz, 其非均匀线宽为 13GHz, 而陷阱处又生成  $\text{Sm}^{2+}$  成为新的发光中心。这种光谱孔在用低强度的  $\lambda_1$  检测时,由于阈值限制不会引起光谱孔的退化,即不再出现读出破坏现象,这赋予频域光存储材料一个重要的性质。但当烧孔温度提高到 77K 时,该体系的均匀线宽急剧增加到其非均匀线宽的一半,致使高密度光学存储失去意义。虞家琪等人在  $\text{BaFCl}_2:\text{Sm}^{2+}$  体系中用适量的  $\text{Br}^-$  取代  $\text{Cl}^-$  的格位,构成了一种混晶材料,对于组成为  $\text{BaFCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Sm}^{2+}$  的体系,非均匀线宽增加到  $40\text{cm}^{-1}$ ,从而在 77K 可烧出 40 多个光谱孔。这类材料的缺点是很难制成薄膜,且要求较高的烧孔功率和较长的烧孔时间。1987 年 IBM 公司的 Moerner 等人报道了由有机分子组成的双光子烧孔材料,并用聚焦到  $200\mu\text{m}$  的选频激光斑,在 30 ns 时间内获得了可检测的永久性光子选通光谱孔。他们选择 meso-对甲基-四苯并吡啶 (TZT) 为电子给体 (D), 氯代甲烷为电子受体 (A), 分散在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中形成薄膜,通过电子转移 (ET) 反应机理在 1.4 K 进行了光子选通光谱烧孔实验,实现了快速光谱烧孔,并使材料制备工艺大大简化,拓宽了选择新材料体系的途径。表 2 中所列各种 DA-ET 新体系均是在该工作基础上的新发展。

表 2 用于光子选通烧孔的 DA-ET 新体系

新体系	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\Gamma_i$ (GHz)	$\Gamma_H$ (MHz)	烧孔温度 (K)
TZT/CHCl <sub>3</sub> / PMMA	630	488	9 000	1 850	1.4
RZT/AC/ pMMA	630	488	11,700	3 500	4.2
ZnTBP/CA/ phR	630	514.5	11,520	37 200	20.0
ZnTBP/pHBA/ pMMA	630	514.5	21,000	4 050	4.2
TPP/Cl-An/ Copolymer	645	514.5	10,500	8 050	4.9

上表 RZT/AC/pMMA 体系中,用芳腈 (AC) 取代易挥发的卤代烷后,明显改善了多重度光谱烧孔的性能,在  $\lambda_1 = 630.764\text{nm}$ ,  $P_1 = 16\mu\text{W}/\text{cm}^2$  和  $\lambda_2 = 488\text{nm}$ ,  $P_2 = 136\text{mW}/\text{cm}^2$ , 照射 6s 后形成 7.0 GHz

(0.09 Å) 的光谱孔,这相当于在上述非均匀线宽内可产生近二千个光谱孔。日本 NTT 公司的 Suzuki 等人,用四苯基吡啶 (TPP) 作电子给体,卤代芳烃作受体在亚纳秒时间内观察到 DA-ET 反应控制的光子选通光谱烧孔,他们将受体分子接枝到 PMMA 主链后大大提高了烧孔效率和光谱孔的热稳定性,进一步为 DA-ET 体系可快速烧孔提供了证据。最近有人报道,将光敏性分子 TZT 通过溶剂与聚乙二醇高分子 (GAP) 基质混合,制成薄膜,在 20K、用  $\lambda_1 = 630\text{nm}$  和  $\lambda_2 = 488$  或  $514\text{nm}$  双光束作用下,观察到光子选通型光谱孔,并用三重态-三重态能量转移的机理解释了烧孔现象。这表明通过不同的反应机理寻找光子选通型烧孔材料的工作在不断深入。

### 3. 室温光谱烧孔材料

在液氮温度以上的变温烧孔均属高温烧孔,而室温光谱烧孔是追求的更高目标。在上述讨论的高温光谱烧孔过程中已清楚了解到,随着烧孔工作温度增高,光谱孔的宽度不可避免地增宽;欲提高频域光存储能力,尚需设法抑制光谱孔的增宽和继续增加材料的非均匀线宽。研究的焦点是改变基质材料的结构和性能以及抑制光反应性分子与基质材料的电-声偶合作用,以期获得尽可能高的烧孔多重度。一个重要的进展是 Bräuchie 等人成功地在 80K 观察到将 DAQ 分子化学吸附在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面的永久性光谱烧孔现象,在形成的  $1000\text{cm}^{-1}$  的非均匀吸收带上获得了孔宽为  $15\text{cm}^{-1}$  的光谱孔,使烧孔多重度 ( $\Gamma_i/\Gamma_H$ ) 达到 133。通常 DAQ 分子在有机高分子基质中 (PVA 或 PMMA) 在 20K 以上很难产生光谱孔,而选用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为基质后可以很容易在高于液氮温度获得较窄的光谱孔,这与 DAQ 分子在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面形成很强的化学吸附键有关,从而使零声子带与声子边带有较大分离,使光反应性分子与环境的线性电-声偶合作用减弱,使 DW(T) 因子对温度变化不敏感。上述体系恰恰在改变基质材料结构及其特性方面作出了有创新意义的结果,从而获得了在高温烧孔方面多重度很高的新材料。此外,他们还报道了在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上 90K 时,八乙基吡啶 (OEP) 经物理吸附的高温烧孔结果 ( $\lambda = 612.8\text{nm}$ ,  $P = 3.7\text{mW}/\text{cm}^2$ ;  $t = 900\text{s}$ ), 但光谱孔宽增宽到  $54\text{cm}^{-1}$ 。这进一步表明改变光反应性分子与基质材料的作用性质直接影响烧孔结果。在更高温度进行光谱烧孔的工作,更多选择无机材料体系,例如瑞士的 Wild 小组利用  $\text{BaFCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Sm}^{2+}$  粉晶在 133K 观察到永久性光谱孔,在进一步增大材料组成的格位无序程度,诸如在  $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$  晶体中在室温下观察到永久性光谱烧孔,在 300K 时  ${}^1F_0 \rightarrow {}^3D_1$  的  $20\text{Å}$  的非均匀线宽上,用  $5\text{mW}$  的光照时 10 分钟,得到了  $200\text{GHz}$  ( $2.7\text{Å}$ ) 的窄光谱孔,使烧孔的多重度达到 15。在这种条件下,若不能大幅度增加材料的非均匀

# 最大和最小的和谐统一

## ——夸克-胶子等离子体

叶云秀

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

物质除固态、液态和气态外,还有第四态叫等离子体。通常所说的等离子体是电-等离子体。我们这里要介绍的夸克-胶子等离子体,是不同于电-等离子体的。理论上,夸克和胶子存在于强子物质中,在强子内部,它们几乎是自由的。实验上,虽说有迹象表明它们的存在,但是至今尚未在大于强子的尺度上见到夸克和胶子。如果在大于强子的尺度上,夸克和胶子自由地存在,而在整体上它们又是色中性的,那么这样一团粘乎乎的东西就称之为夸克-胶子等离子体。

为什么要研究夸克-胶子等离子体?它们可能存在于何处?用什么手段来人为地产生和研究它们?它们将有什么样的性质和行为?这就是我们要介绍的。

### 一、为什么要研究夸克-胶子等离子体?

天体物理学家、宇宙物理学家孜孜不倦地研究宇宙的起源及演化。他们的研究成果,确信宇宙的起源来自一团炽热的火球的爆炸——大爆炸。在大爆炸的早期,即大爆炸后约  $10^{-6}$  秒以前,宇宙间充满着夸克和轻子;大爆炸后  $10^{-6}$  秒伊始,这些夸克和轻子开始构成强子;约 3 分钟后强子合成原子核,轻元素开始出现;约三百万年后,星系开始形成;  $1.5 \times 10^{10}$  年后,宇宙始变成现在这个样子。

如果能产生出大爆炸后约  $10^{-6}$  秒之内的物质态,并研究它的性质、它的状态方程、它的演化过程……,那就可能为宇宙的起源和演化提供佐证,也可以说我们回到了差不多  $1.5 \times 10^{10}$  年以前。

粒子物理中有两个谜:破缺的对称性和看不见的夸克。我们知道,当今描述自然界的四类相互作用的理论是:描述强相互作用的量子色动力学(QCD);描述电-弱相互作用的  $SU(2) \otimes U(1)$  模型理论;描述引

线宽,则频域光存储潜在能力仍难发挥。最近日本京都大学的 Hiraio 等人成功地将  $Sm^{2+}$  掺杂在氟钨酸盐玻璃中,由于玻璃基质的无定形特性,使  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_0$  的非均匀线宽达到  $71cm^{-1}$ , 这比  $BaFCl_2:Br_{1-x}Sm^{2+}$  体系的非均匀线宽进一步增大,并在 140K 获得了孔宽为  $10cm^{-1}$  ( $4.7 \text{ \AA}$ ) 的光谱孔,当在室温下用 230mW 的强光照射 900s 后也观察到了光谱孔的生成,但孔宽已达  $25cm^{-1}$  ( $11.8 \text{ \AA}$ )。最近他们进一步改进基质材料的结构和组成,在硼酸玻璃基质中,在室温下获得了孔宽为  $8cm^{-1}$  ( $3.8 \text{ \AA}$ ) 的较窄的光谱孔,它的  ${}^3D_0 \leftarrow {}^7F_0$ 。

力相互作用的广义相对论。它们在描述现实世界的自然规律中获得了巨大的成功。但是,在这些应用中,需要 17 个独立的参数,如质量,而且不知道它们的出处。所以说目前的理论大厦是不够完善的。这个问题从理论框架本身无法得到解决。于是人们猜想,这些独立参数可能隐藏在理论上未解决的两个谜中。

### a. 破缺的对称性

现在的理论都是基于对称性基础上的,可是不少对称量子却不守恒。它应该对应于一个新类型的基本力,即对应于对称性破缺的力。对于这个力,理论界认为它确实存在,可知道得甚少。

通常我们认为,物理规律仍然是对称的,它由系统的拉氏函数决定;而当物质所处基态的物理真空不对称时,整个系统的对称性就发生破缺。现代量子场论认为,真空不是空无一物,而是量子场的基态。量子场之间的相互作用,包括自作用,决定量子场最低状态。

由此可知,这个谜与物理真空的结构有关。通过研究真空的对称性,可以进一步研究物理世界的对称性;物理真空的激发也许导致希格斯一类粒子的发现;同时,由于在理论框架中粒子的质量破坏了这些对称性,所以对对称性破缺的了解将导致对粒子质量起源的了解。

### b. 看不见的夸克

我们知道所有强子都是由夸克组成的,但从未见道过单个的夸克的存在。与磁体相比,到目前为止,也还没有见到过磁单极子。一种可能性是:磁单极子本身就是人类虚构的物体,因此永远看不到;另一种可能是:它是一个真实的物体,但是它的质量极其重,在我们现在所能达到的能量范围内还无法产生和发现它。

的非均匀线宽为  $96cm^{-1}$  ( $45.4 \text{ \AA}$ ), 故该材料的烧孔多重度可达 24, 这可以说是当今室温烧孔多重度最高的体系。该体系的特点是  $4f^{67}F_0 \rightarrow 4f^{65}d$  跃迁谱带可同  $4f^{65}D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 。烧孔谱带很好地分离,保证了在室温下获得较窄的光谱孔,但很高的烧孔功率( $600mW/mm^2$ )和颇长的烧孔时间(900s)却是应进一步改进的。这一新的结果已引起光盘制造商的关注。很显然,在这种无定形基质中若能进一步增大  $Sm^{2+}$  的吸收谱线的非均匀线宽,并减少光谱孔宽,将会为光谱烧孔材料的实用化带来更光明的前景。(参考文献略)