

文章编号: 1002-2082 (2000) 03-0001-06

光致变色的研究进展

冯晓强¹, 陈烽², 侯洵²

(1. 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069; 中国科学院
西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

摘 要: 本文以几种有机材料和一种生物材料为例, 综述了目前光致变色材料在光信息存储领域的进展。

关键词: 光致变色; 光存储; 俘精酸酐; 吡啶啉苯并螺噻喃; 偶氮化合物; 细菌视紫红质 (bR)

中图分类号: TN104. 3-34

文献标识码: A

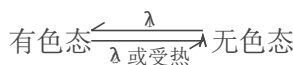
引言

早期的光存储技术主要用于激光视听盘方面^[1]。自 80 年代初第一张只读数字声盘 CD 问世到今天 DVD 商品化, 光存储技术得到很快应用, 在科技、民用产品中显示出巨大的应用前景。CD、VCD 以直径为 114mm 左右的特征形状存储数字信息, 一张直径 12cm 的 CD 盘片可存储 650Mbits, 其存储密度远高于磁存储密度。为了向更高存储密度发展, 研究人员正在开发多种存储介质。以前, 人们广泛研究的是碲、锗及其合金等材料^[2], 但这些材料强烈地吸收或反射各种波长的光, 长时间照射易龟裂, 而且需用真空蒸镀的方法成型, 制作难度大, 成本高; 而有机光存储材料存储密度高, 读取速度快, 成本低, 毒性小, 保存时间长, 吸收带窄, 吸收度低, 柔韧性好, 可用涂布法成型, 噪声干扰小, 信噪比大, 记录灵敏度高, 且材料的光学、热学性质可以通过改变分子结构来调整^[2]。于

是, 研究人员对于光存储材料不再局限于无机物, 尤其是有机光致变色材料和生物光致变色材料。

1 光致变色存储机理

光致变色指的是一些材料在一定的波长和强度的光作用下分子结构会发生变化, 从而导致其颜色或对光的吸收峰值也改变。对于有机物, 分子结构改变的方式有: 价键异构化; 键断裂; 多聚或氧化-还原等^[2]。但要作为光存储介质, 该材料必须能在某波长处有色和无色两状态间可逆地变化, 即不但能从无色态激发到有色态, 而且也能从有色态返回到无色态, 可表示为^[2]



如果在一定温度下光致变色材料不用光照就能从有色态返回到无色态, 则称为 T (Thermal) 型; 如果是在 λ 的光作用下实现,

收稿日期: 1999-09-09

基金项目: 国家攀登“九五”预选项目资助 (95-预-20)

作者简介: 冯晓强 (1974-), 男, 陕西宝鸡人, 西北大学光学与光子技术研究所硕士研究生。

则称之为 P (Photoactive) 型。T 型化合物受到激发后反应速度比较快，褪色速度也比较快。这类常温下光致变色化合物已应用于航天、激光、防强光辐射等科技领域及镜头调头调光、变色织物等民用方面；而 P 型化合物的消色过程是光化学过程，有较好的稳定性和变色选择性，可用于信息记录、保存、擦除。

光致变色过程的效率可用量子效率 Φ 来描述：若全部分子处于无色态的化合物经过 λ 光照后被激发到有色态的分子数为 n ，经其波长的 N 个光子照射后，则量子效率为

$$\Phi = \frac{n}{N}$$

抗疲劳性好的存储介质 Φ 值不随擦除/写入次数的增加发生太大的变化。

用光致变色材料记录数字信息时，首先要用 λ (或 λ) 的光照射该材料，使其分子都处于有色态 (或无色态)，称作擦除，此波长的光称擦除光。然后用被二进制编码信息调制的波长为 λ (或 λ) 的光照射介质，使部分介质由有色态返回到无色态 (或反之)。被调制的光称为写入光。于是，介质的某些部分处于无色态，其它部分处于有色态，它们就对应于二进制中的 “0” 和 “1”。信息读出时，既可以读折射率的变化。也可以读透射率的变化。前者利用波长不在两状态吸收峰波长的光照射，测量其折射率变化而读出信息；后者则利用其中一个状态吸收峰所处波长的光照射，测量其透射光强度而读出信息。

还有一些化合物，发生光致变色时，需要两束光的共同作用才能实现。这两束光的波长可以相同，也可以不相同。实际上，这类化合物分子同时吸收两个光子才能被激发，即双光子吸收。此类光致变色化合物在立体存储方面有重要的应用前景。

但是，要真正作为存储介质，光致变色特性还应满足一些基本条件^[2,3]。首先，由于目前光存储所用光源为 Ga-Al-As 小型半导

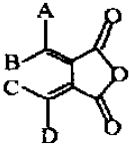
体激光器，其输出波长为 780~840nm，所以材料的变色波长要落在此变色波长范围之内。然而随着半导体激光技术的成熟及非线性光学元件的开发利用，此波长范围会不断扩大。其次，依透射率变化读出信息时，读出光太强会破坏记录的数据，太弱又会降低读出灵敏度，甚至不能正确读出，故读出光波长不能选得太靠近擦除光波长及写入光波长，或者介质的光致变色有阈值，读出光强低于阈值时不会有变色反应或擦除反应。还有，介质在室温时应有较好的稳定性，不会因为温度的变化或化学性质的不稳定或随时间的推移而丢失信息。对于可擦除介质，不但要能保存信息，而且还要能保持光致变色性质和较高的量子效率，有较多的循环次数。

2 几种光致变色材料

目前正在研究的光致变色材料比较多，有些吸收波长比较小，可配置氩离子激光器或倍频二极管激光器记录、读出，如偶氮染料、酞染料、荧光素、二乙氧基硫醚等；也有些吸收波长比较大，可用 He-Ne 激光器或半导体激光器记录、读出，如酞菁络合物、菁染料等。由于小功率半导体激光器体积可以做得非常小，外围设备也比较简单，能方便地应用于光数据读写系统中，所以开发对红光敏感的光致变色材料有更重的意义。在此以几种有机材料和一种生物材料为例，介绍光致材料的研究进展。

2.1 俘精酸酐

俘精酸酐是芳取代的二亚甲基丁二酸酐化合物的统称，其分子通式可表示为



其中 A、B、C、D 4 个取代基中至少有 1 个是芳香环，最常见的是芳杂环。可以看出，整个分子由酸酐部分和芳杂环部分构成，杂

环上富含电子，酸酐部分缺少电子，分子其实是电子给予体和受体的 6π 体系。当俘精酸酐受到紫外光照射后，发生光环化反应： $6\pi \rightarrow 2\sigma + 4\pi$ 成为共轭有色体。该有色体在可见光照射下发生逆反应而顺旋开环，又生成无色体。反应过程中伴随着热对旋开环、氢迁移等副反应。变色前后分子结构如图 1 所示。

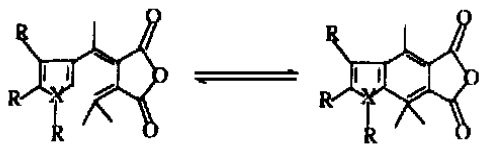


图 1 俘精酸酐变色前后分子结构式

为了能在半导体激光器输出波长 780nm 处有足够的吸收，友田等人研究了杂环取代基与有色体吸收光谱之间的关系。他认为，取代基斥电子能力越强，有色体最大吸收波长红移越多。对于相同杂环，环上斥电子基也会使得有色体吸收波长红移。樊美公等人发现吡咯取代的俘精酸酐与四氰基对苯醌二甲烷基态所形成的络合物在 $\lambda=460\text{nm}$ 光作用下发生电子转移反应，得到的自由基离子在 $780\sim 840\text{nm}$ 范围内有最大吸收，且在 840nm 光照下又可形成俘精酸酐和对苯醌二甲烷。反复测试多次后写入和擦除态仍有较好的对比度。友田的工作还表明，杂环上有斥电子基时，消色反应 Φ 值会大大减小。他认为这是由于受激发的有色体的势能变化所致。用 5-二甲基胺吡咯取代俘精酸酐，有色体最大吸收波长明显红移至 673nm 。但该化合物在可见光下很难回复到开环体， Φ 值接近 0，但是实现了非破坏性读出，可保证所存信息不被破坏，作为只读型介质有较大发展前途。

俘精酸酐有良好的热稳定性和抗疲劳性，室温下循环次数可达 3 万次。70 年代末 Heller 等人的试验表明俘精酸酐有很长的有色态稳定时间及很高的反复擦写次数。但是，对这类化合物结构与动力学关系目前还不是很清楚，作为可擦除式光盘记录材料还需深入研究。

俘精酸酐主要通过 Stobbe 缩合反应制成。由于反应中伴随着酮-酯缩合、酯-酯缩合、酮-酮缩合等副反应，反应比较复杂，目标化合物的收率较低 ($5\sim 30\%$)。

2.2 吡啶苯并螺噻喃

与苯并螺噻喃制备方法及光致变色机理相似的化合物还有螺吡喃、螺噻吩等化合物^[2]。吡啶螺噻喃的合成是 2-亚甲基吡啶 (Fischer 碱) 与 5-硝基硫代水杨酸缩合，其产率可达 80% 以上。由于吡啶苯并螺噻喃有色态最大吸收，比相同结构的螺吡喃长 70nm 以上，比螺噻吩也要长，更接近半导体激光波长，故研究比较多的是吡啶苯并螺噻喃。

螺噻喃化合物的光致变色是由于键的异裂。在紫外光照射下，其闭环体由无色的螺环化合物发生 C-S 键或 C-O 键的裂解生成开环体。该开环体在可见光区有强吸收而呈现颜色。闭环体和开环体有不同的吸收光谱，闭环体在可见光照射下或避光情况下又可重新关环而形成闭环体。这几种化合物光照前后结构如图 2 所示。

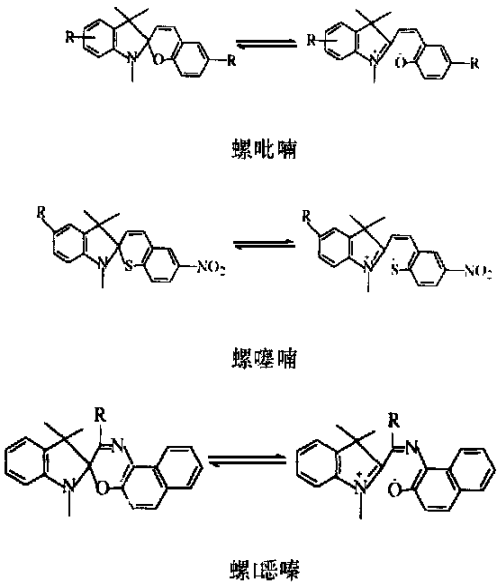


图 2 几种材料变色前后的结构式

螺噻喃化合物开环体的最大吸收在 $600\text{nm} - 800\text{nm}$ 之间。若在苯并噻喃环上 6

位引入不同的取代基，其吸收光谱会受较大影响^[3]：取代基吸电子能力和给电子能力影响开环体吸收光谱的红移和蓝移；吡啶啉环上取代基给电子性影响开环体的稳定性；苯并噻喃环上取代基吸电子性也影响开环体稳定性。同时，有色开环体的稳定性还依赖于添加剂和溶剂的极性。很多公司在研制过程中用不同的取代基或引入不同的取代基，使发色态的稳定性提高许多，而且使吸收峰更接近半导体激光器输出波长。

要作为可擦除光盘记录介质，吡啶啉苯并噻喃的一些性质还需通过修饰其分子结构或其它途径来进一步提高，如抗疲劳性差，反复开环、闭环几十次后性能明显下降；热稳定性也不够理想，常温下有色态会逐渐变为无色态。

2.3 偶氮化合物

偶氮化合物的光致变色性基于分子中的 $-N=N-$ 顺-反异构化。顺-反异构体都有不同的吸收峰，虽两者差值不大，但摩尔消光系数相差很大，对-乙酰胺基-顺-偶氮苯的吸收峰为 320nm，反式异构体最大吸收峰在 360nm 处^[2]。另外，偶氮化合物还有明显的光偏振效应，即 Δn 的变化与光的偏振态有关。这种非线性响应与分子的激发态寿命以及分子的光异构化有关。用一束偏振光就可通过双折射将信息写入、读出、擦去、重写。

为了与目前激光器相匹配，王凤奇等人设计了一种新型偶氮化合物^[4]。该化合物有两个活性基团：偶氮基和酞基。它们形成一个较大共轭体系，其顺式吸收光谱明显红移至近 660nm 处。其分子结构如图 3 所示。

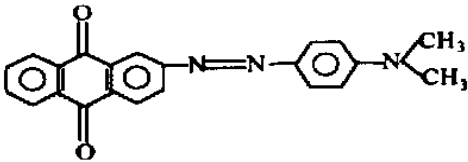
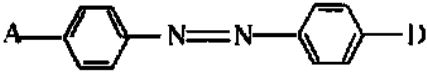


图 3 新型偶氮化合物分子结构式

偶氮苯是常见的偶氮类化合物，它有相对较慢的顺-反热异构化速率，但若用氨基取代偶氮苯，热异构化成反式的速率相对较快，

具有推拉型取代结构的偶氮苯更是如此。然而，由于偶氮苯基团中推拉电子基团的强度对顺-反异构体所占的比例有影响，因此也就影响了整个写入速度。王江洪等人通过改变偶氮苯基团中推拉电子基团改进了材料的存储性能^[5]。

推拉型偶氮化合物结构简式为



实验时将其掺在高分子聚合物（如 PMMA，PS 等）中。试验表明，该材料有较好的非线性光学特性。魏振乾等人已利用其非线性及简并 4 波混频系统（DFWM）获得了 3 重永久存储信息和 3 重实时存储信息^[6]。

偶氮化合物作为一种新型光信息存储材料具有超高密度存储和非破坏性读出特性。但是，一般偶氮化合物吸收波长较短，不能与目前半导体激光器相匹配；且其两种状态吸收光谱差别较小，室温下存储稳定性较低，可反复记录百多次。

2.4 细菌视紫红质

细菌视紫红质是嗜盐菌的紫膜中唯一的蛋白质，每个分子由 248 个氨基酸和 1 个生色团——视黄醛组成。当 bR 受光照时，分子中生色团迅速发生了从全反到 13 顺的光异构化，先后形成一系列中间产物。它们都有不同的吸收光谱、寿命及独特的热稳定性，并且部分中间体在其对应的吸收峰波长的光激励下能可逆地通过光化学反应直接返回到 bR 基态。在一定条件下可利用中间态和基态做光双稳开关和存储介质。其光循环过程如图 4 所示^[7]。其中，M 态化学、物理性质非常稳定，吸收峰与基态吸收峰差值大，寿命相对较长^[8]，很适合做光存储器及其他光学元件^[7]。在 -60℃ 下，K 中间态为长寿命态，适合做只读型存储器。

细菌视紫红质具有的光敏特性和光循环特性使得它在膜生物学和光存储领域有很大

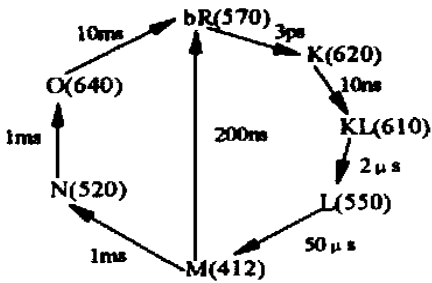


图 4 bR 光循环示意图

潜力, 高分辨率 (5000lines/mm)、高光敏度 (10^{-3}J/cm^2)、高循环次数 (10^6 次) 等独特性质使得它在光学信息存储及处理方面有广泛的应用前景, 并且在某些方面已取得很大进展。随着基因工程和生化技术的提高和成熟, 优化设计变种菌紫质, 改善其物理和化学性质, 并将其应用于信号的存储和处理中已逐步实现。基因工程主要改变 bR 单肽链上的氨基酸从而改变其性质。L^{93T} 变种, 是将野生 bR 单肽链第 93 位置上的白氨酸 (Leucine) 用苏氨酸 (Threonine) 替换所得。此变种 bR 在 O 态寿命最长, 其吸收峰为 610nm, 比 M 态红移 200nm, 可以利用白光中丰富的红光成分进行光存储。近年来, 在一些变种 D^{85N} 及 D^{96N} 等材料中发现有光循环过程中 O 态和 bR 态间出现一个新的循环分支: $O \rightarrow P \rightarrow Q \rightarrow bR$, 如图 5 所示。在室温下 P 态为长寿命态, 可长时间稳定地保持, 其吸收峰为 490nm, M 态寿命由野生 bR 的毫秒量级增至数十秒。

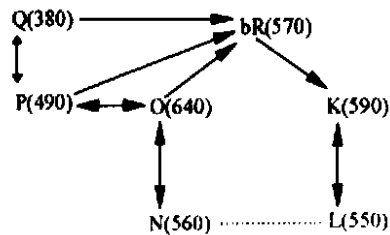


图 5 bR 变种 D^{85N} 光循环示意图

目前已出现了很多变种 bR, 它们的光学性质与野生 bR 已有较大变化, 如存储寿命、吸收峰、衍射效率等。

另外, 还有很多化合物具有光致变色性,

可用于光存储。二芳基乙烯类有机物热稳定性较好, 抗疲劳性较强, 其光致变色是基于顺-反异构化, 但顺-反异构化反应和环化反应在光激发后同时进行, 异构化反应只有微量产物; 反应前后吸收光谱变化比较小, 甚至相互重叠; 闭环体吸收波长一般小于 700nm, 与半导体激光器输出波长不相匹配。再如醌类染料, 它是醌型稠环芳香化合物, 其吸收峰与半导体激光器输出波长很接近, 但溶解性差, 需用真空镀膜方法制备, 生产成本比较高。

3 结束语

经过几十年的研究与开发, 对作为记录媒体之一的光致变色存储材料的研究已取得很大进展, 目前正在实现实用化。随着计算机技术、通讯技术的发展, 迫切需要存储密度更高、性能更稳定、读取速度更快的材料。于是, 人们设计出了各种各样的光存储方式以满足需要。立体存储, 即三维存储^[9], 将存储介质分为很多层, 每一层对某一波长光敏感。但这对激光光源提出了非常严格的要求, 所以实际上常用的是双光束三维存储。两束光以不同角度照射介质, 一束为地址光, 另一束为被调制的写入光, 只有在两束光的共同作用区才进行数据读写。全息存储能存储和显示三维图像。若采用图像和数字化分层和扫描技术形成空间复用, 很可能实现高密度光存储; 与近场光学技术相结合, 分辨率会突破瑞利衍射极限, 可大大增加存储密度, 其理论极限为 $10^{12} - 10^{13}\text{Bits/cm}^2$ 。所有这些存储技术的利用都对存储介质提出了更高的要求。对于光致变色材料, 不但要求具有很好的稳定性、抗疲劳性, 而且还需光致变色空间小 (分子量级); 吸收光谱能很好地与半导体激光光源相匹配; 介质必须有很高的数据保存率而且没有缺陷。

然而必须看到, 虽然对很多光存储材料结构、性能比较清楚, 但将其作为实用化可擦写光盘还必须做大量的工作。光致变色材

料的稳定性、抗疲劳性及读取速度方面有待于进一步提高。开发新的光致变色存储介质还有赖于微电子学、激光技术、有机化学甚至生物学等相关学科的发展。尽管如此, 新型实用光致变色光存储材料已在光信息处理中显示出了强大的生命力。

参考文献

[1] 李军, 陈萍, 有机光存储材料及其进展 [J] . 功能材料, 1996, 27 (1) : 1-6

[2] 李瑛, 谢明贵 . 有机光致变色存储材料进展 [J] . 功能材料, 1998, 29 (2) : 113-120 .

[3] 姚祖光 . 吡啶咪唑并螺噻喃用于可擦光盘存储材料的研究概况 [J] . 感光材料, 1994, (6) : 8-11 .

[4] 王凤奇等人 . 新型偶氮化合物光致变色的研究 [J] . 感光科学与光化学, 1996, 14 (1) : 1-3 .

[5] 王江洪等人 . 一种含嘧啶、偶氮苯取代丁二烯衍生物的可逆光存储特性 [J] . 功能材料, 1998, 29 (5) : 546-549 .

[6] 魏振乾等人 . 推拉型有机材料的多重存储特性研究 [J] . 光学学报, 1999, 19 (2) : 186-190 .

[7] Q Wang Song, *et al* . Chemically enhanced bacteriorhodopsin thin-film spatial light modulator [J] . Opt Lett, 1993, 18(16) : 1373-1375 .

[8] M Bacon, *et al* . , Nanosecond optical excitation dynamics of long M-state lifetime bacteriorhodopsin films [J] . Opt Commun, 1996, 124: 175-183 .

[9] A Toriumi *et al* . , Reflection confocal microscope readout system for three dimensional photochromic optical data storage [J] . Opt Lett . 1998, 23 (24) : 1924-1926 .

RECENT ADVANCES OF PHOTOCHROMISM

FENG Xiao-qiang¹, CHEN Feng², Hou Xun²

(¹ Northwest University, Xi'an 710069, China; ² Institute of Photonics & Photon Technology, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, Academic Sinica, Xi'an 710068, China)

Abstract: The recent advances of photochromism in optical storage field are summarized with the examples of organic and biological materials.

Keywords: photochromism; optical storage; Fulgide; Indoline benzospirothiopyran; Azo-compounds; bacteriorhodopsin (bR)

(上接第 46 页)

-ssion [J] . Phys Rev, 1979, B19: 3004-3005 .

[8] Cacer J L, *et al* . Proximating x-ray lithography of polymer films [J] . J Appl Phys. 1969, 40: 2775-2776 .

[9] Fraser G W . The characterization of soft x-ray photocathodes [J] . Nuclear Instruments and Methods. 1983, 205: 251-263 .

THEORETICAL DESCRIPTION OF X-RAY PHOTOCATHODE MATERIAL

KANG Xiang-ning, GAO Yao-long, HOU Xun

(¹ Northwest University, Xi'an 710069, Chian; ² Xi'an Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia of Science, Xi'an 710068, China)

ABSTRACT: The character of X-ray photoemission was studied. The mechanism of photo-Auger electrons and the secondary electron yield is discussed. From the "free-atom" model of the absorbing medium, a detailed theoretical model of X-ray photoemission is presented. Some paraments of affecting the quantum yield are disscused. At last, a new photocathode material model for hard X-ray is provided on the basis of this theory.

Keywords: photoeletic emission; secondary emission; Auger effect; quantum field