

文章编号: 0258-7025(2004)12-1460-05

有机近场存储材料的合成及其应用

刘学东, 蒲守智, 张复实*

(清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 研究近场存储材料二芳基乙烯类化合物 1,2-双(2-甲基-5-(4-(2-(1,3-二氧戊环基))苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a)和 1,2-双(2-甲基-5-(4-醛基苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a')的合成、表征。将这两种二芳基乙烯类化合物分别与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)掺杂,并采用旋转涂膜的方法制备膜片,采用固体浸没透镜(SIL)进行近场存储,在有机小分子上存储并记录了小于 1 μm 的斑点。

关键词 材料;近场;光致变色;二芳基乙烯

中图分类号 TP 333.4⁺3 **文献标识码** A

Synthesis and Application of Organic Near-Field Storage Material

LIU Xue-dong, PU Shou-zhi, ZHANG Fu-shi

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education,
The Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The synthesis and character of novel organic photochromic diarylethenes, 1,2-bis (2-methyl-5-(4-(2-(1,3-dioxacyclohex)benzene) thiophen 3-yl) perfluorocyclopentene (1a) and 1,2-bis (2-methyl-5-(4-benzaldehyde) thiophen 3-yl) perfluorocyclopentene (1a') are studied. These two diarylethenes are mixed with polymethyl methacrylate (PMMA) respectively to coat the substrates by the spin-coating, and then applied to near-field recording by the solid immerse lens (SIL) as well. The size of recording spot is under 1 μm .

Key words materials; near-field; photochromism; diarylethene

1 引 言

信息社会的发展需要超大容量的信息载体,近年来无论是光存储,还是磁存储都在向高密度化方向发展。近场光学方法成像分辨率突破了衍射极限,达到了纳米甚至亚纳米级,为高密度光存储打下了基础^[1~8]。近场存储材料可以使用普通光学存储的记录介质。目前使用的记录材料有有机染料、相变材料、磁光材料。其中相变和磁光两种材料是目前近场存储中应用最多的。虽然近场存储使用了普通光学存储的记录材料,但是由于近场记录的特点,即光学头必须和记录材料保持在近场区域,使其记录盘片在膜层结构上与普通记录光盘的有所区别。

近场存储盘片上涂覆的保护层很薄,只有 20 nm 左右,而普通光盘上有 0.6 mm 或 1.2 mm 厚的聚碳酸酯基底。存储材料的研究是近场存储发展中的一个重要环节,发展适合近场记录的存储材料和盘片膜层结构是其中的两大任务。

有机光存储材料具有存储密度高、可实现分子记忆、热导性小、信噪比大、熔点及软化温度低、记录灵敏度高、分子结构的可调性大等优点,而且在分辨率、写入速度和符合记录能力等方面优于无机光热型记录材料。所以近场存储材料也由最初的无机磁光材料逐渐向有机光子型材料转化。有机光致变色材料是近几年来发展起来的有机存储材料,它综合

收稿日期:2003-08-18;收到修改稿日期:2003-11-24

基金项目:国家 863 计划(2003AA311130)和清华大学基础研究基金(JC2001048)资助项目。

作者简介:刘学东(1977—),男,清华大学化学系博士研究生,主要从事有机合成、光存储领域的研究。E-mail:liuxd02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通信联系人。E-mail:zhangfs@Tsinghua.edu.cn

了有机染料和无机材料的优点,并且能够实现可擦重写。有机光致变色的二芳烯类化合物具有作为存储介质的热稳定性和抗疲劳性的要求^[9~12],因此在近场研究中得到了快速推广。

文中设计合成了 1,2-双(2-甲基-5-(4-(2-(1,3-二氧戊环基))苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a)和 1,2-双(2-甲基-5-(4-醛基苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a'),与文献[13]报道有所差异,并研究了其作为存储材料的性质,由此制备了盘片且做了相应的近场存储实验。

2 材料的制备

合成路线如图 1 所示,具体合成步骤如下:

1) 3-溴-5-(4-(2-(1,3-二氧戊环基))苯基)-2-甲基噻吩(2):将 8.4 g(30 mmol)4-溴-5-甲基-2-噻吩甲醛,6 mL 乙二醇和 0.2 g 对甲基苯磺酸溶于 200 mL 苯溶液中,搅拌、回流 16 h。冷却至室温后,用 150 mL 3 mol/L NaOH 水溶液洗涤、分液,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,抽滤,脱溶。柱色谱分离提纯,得到无色晶状固体 8.8 g,产率为 90.2%。

产物结构鉴定:¹HNMR(500 MHz, CDCl_3): δ 2.42(s,3H), δ 4.05 ~ 4.14(d,4H), δ 5.82(s,1H), δ 7.13(s,1H), δ 7.47 ~ 7.53(q,4H)。

2) 1,2-双(2-甲基-5-(4-(2-(1,3-二氧戊环基))苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a):在氮气保护以及 -78℃ 条件下,将 5.2 g(16 mmol)3-溴-5-(4-(2-(1,

3-二氧戊环基))苯基)-2-甲基噻吩溶于 120 mL THF。搅拌并滴加正丁基锂(1.7 mol/L, 16 mmol),保温反应 1 h 后滴加 1.09 mL(8 mmol)全氟环戊烯,继续低温反应 3 h,自然升至室温,加入适量水终止反应。分液,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥,抽滤,脱溶。柱色谱分离提纯,得到浅蓝色固体 5.1 g,产率为 47.9%。

产物结构鉴定:m. p. 171 ~ 172℃; MS $m/z(M^+)$: 665; ¹HNMR(500 MHz, CDCl_3): δ 1.96(s,6H), δ 4.06 ~ 4.14(d,8H), δ 5.83(s,2H), δ 7.28(s,2H), δ 7.50 ~ 7.56(q,8H); IR(KBr)(cm^{-1}): 815.6, 898.3, 986.1, 1054.8, 1083.0, 1105.2, 1187.6, 1271.7, 1333.9, 1392.9, 1613.3, 2890.5, 2958.3。

3) 1,2-双(2-甲基-5-(4-醛基苯基)噻吩-3-基)全氟环戊烯(1a'):2.2 g(3.3 mmol)二芳烯(1a)溶于 55 mL 丙酮,加入对甲基苯磺酸,搅拌,回流 16 h。冷至室温,加入适量水,乙醚萃取,有机相用盐水洗涤,无水 Na_2SO_4 干燥,抽滤,脱溶。柱色谱分离,得到淡蓝色晶状固体 1.9 g,产率为 99.8%。

产物结构鉴定:m. p. 195 ~ 197℃; MS $m/z(M^+)$ 577; ¹HNMR(500 MHz, CDCl_3): δ 2.02(s,6H), δ 7.43(s,2H), δ 7.69 ~ 7.91(q,8H), δ 10.01(s,2H); IR(KBr)(cm^{-1}): 821.4, 986.6, 1054.0, 1102.7, 1171.8, 1186.2, 1266.1, 1336.5, 1384.9, 1566.7, 1602.0, 1696.9, 2738.0, 2830.8。

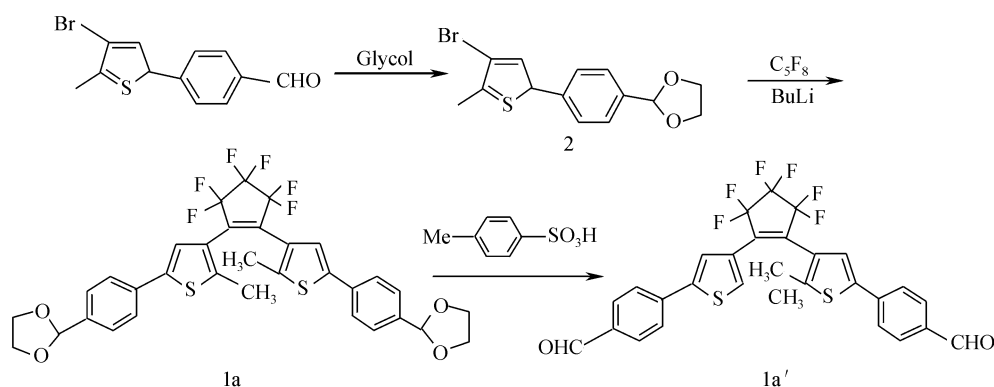


图 1 1a 和 1a' 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of 1a and 1a'

3 二芳基乙烯的存储性质

在适当波长的紫外光作用下,二芳基乙烯化合物发生光致变色的光环化反应,如图 2 所示,由开环态(a)转变为闭环态(b)。在适当波长的可见光作用

下,闭环态又会发生开环反应重新回到开环态。利用(a),(b)两态吸收波长的差异可以实现信息的记录和读取。由于这两态之间的转换是光子吸收过程,相应的存储方式为光子型存储。

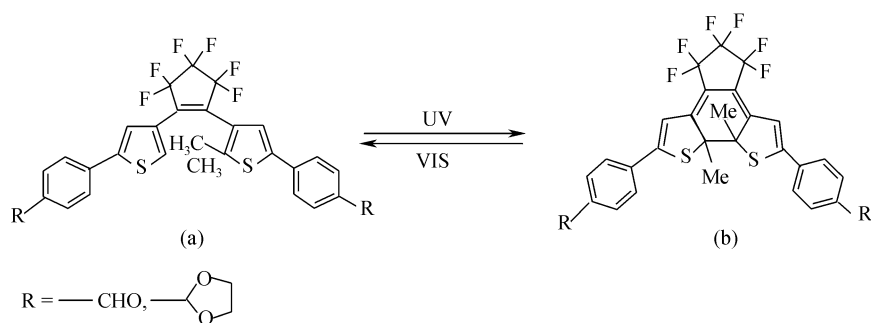


图2 二芳基乙烯的光致变色示意图

(a) 开环态; (b) 闭环态

Fig. 2 Photochromic effect of diarylethene

(a) open-ring; (b) closed-ring

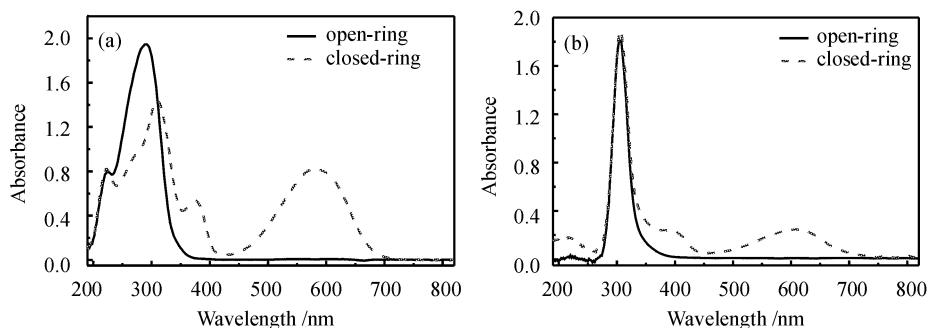


图3 二芳基乙烯在正己烷溶液中的光致变色效应

(a) 1a 正己烷, $C = 4.1 \times 10^{-5}$ mol/L; (b) 1a' 正己烷, $C = 2.6 \times 10^{-5}$ mol/L

Fig. 3 Photochromic effect of diarylethene in n-hexane

(a) 1a, $C = 4.1 \times 10^{-5}$ mol/L; (b) 1a', $C = 2.6 \times 10^{-5}$ mol/L

这两种化合物在正己烷溶液中的紫外-可见吸收光谱如图3所示。图中的实线为开环态的吸收光谱,虚线为闭环态的吸收光谱。1a和1a'在正己烷溶液中的浓度分别为 4.1×10^{-5} mol/L和 2.6×10^{-5} mol/L。1a在254 nm紫外灯的照射下,无色的开环态溶液变成红色,并在500~650 nm波长区域出现一个很强的宽吸收光谱峰,其最大吸收波长为580 nm,对应闭环态的生成。在波长大于450 nm的可见光作用下,溶液颜色又逐渐从红色变为无色,同时闭环态在500~650 nm处的宽吸收峰也完全消失,闭环态重新返回到开环态,其最大吸收波长为238 nm;1a'在365 nm的紫外灯照射下,无色开环态正己烷溶液变成蓝色,并在500~700 nm波长区域出现一个很强的宽吸收光谱峰,其最大吸收波长为614 nm,对应1a'的闭环态的生成。开环态的最大吸收波长在316 nm,当在波长大于550 nm的可见光作用下,溶液的颜色又逐渐从蓝色变成无色,同时闭环态在500~700 nm处的宽吸收峰也完全消失,闭环态重新回到开环态,其最大吸收波长为316 nm。

4 盘片的制备

采用旋涂法(spin-coating),将80 mg聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于1 mL三氯甲烷中,称取适量二芳基乙烯化合物(5~100 mg)溶解到该溶液中成均相胶液。旋涂过程在KW-4型台式匀胶机上进行。将镀有反射层的基片置于匀胶机上,向基片中心注入一滴二芳基乙烯胶液(0.05~0.10 mL)。调节转速为500 r/min,设置时间3 s;然后将转速增至3000 r/min,设置时间50 s。滴在基片中心的胶液在离心力的作用下铺展成薄膜,获得厚度为约2~3 μm 的均匀薄膜。在溶液中加入聚甲基丙烯酸甲酯的作用也是防止二芳基乙烯化合物的聚集和结晶,这样制备出来的记录层是一层均匀的薄膜。经紫外光充分发色后,避光保存待用。

5 在近场中的应用

实验所用的固体浸没透镜(SIL)近场记录系统

结构如图 4 所示。

光源采用输出功率为 30 mW, 波长为 633 nm 的氦氖激光器。偏振分光棱镜、四分之一波片和光电探测器组成了读出系统。激光经过格兰-泰勒偏振棱镜产生线性偏振光, 然后经过一个偏振分光棱镜和一个四分之一波片。经过一个反射镜, 再被扩束, 使用滤波器来减少光束的像差, 得到强度均匀分布的光束。光束通过分光棱镜反射, 并被物镜聚焦到固体浸没透镜的底面。从记录介质反射的光既可以被光电探测器收集, 也可以通过 CCD 采集或用目测。

实验系统使用了一台观察和调整都比较方便的 Leica 倒置显微镜, 系统携带一个长工作距离的显微

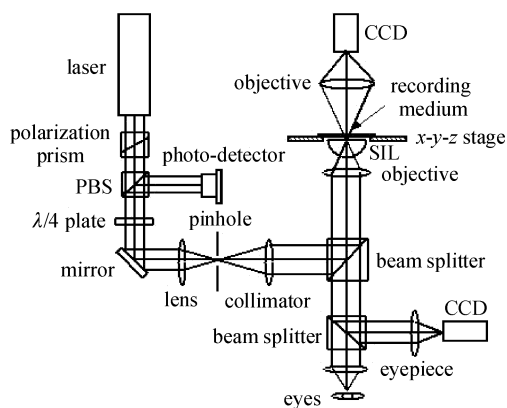


图 4 固体浸没透镜近场记录系统光路示意图

Fig. 4 Schematic diagram of SIL near-field recording

物镜, 数值孔径为 0.8; 固体浸没透镜为半球形, 其材料的折射率为 1.8, 半径为 1.5 mm。记录介质被放置于一个三维的扫描台上, 扫描范围为 $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$, 其扫描精度可以达到纳米量级, 这样就能保证记录介质的精密移动和固体浸没透镜系统中严格的间距控制的要求。实验前, 采用由光轴失调导致的像散最小方法对聚焦物镜和固体浸没透镜光轴的调整。

根据近场光存储对材料的要求, 采用旋涂法制备的用于近场光存储的存储膜片如表 1 所示。

表 1 用于近场光信息存储的存储膜片

Table 1 Recording film of near-field

Film number	Media of recording	Appliment
1	1a	Applied in the near-field recording of
2	1a'	633 nm laser beam

在存储膜片上, 用固体浸没透镜近场记录系统分别进行记录点的写入, 记录激光波长为 633 nm。然后, 用近场光学显微镜观测调整后, 通过 CCD 拍摄记录点的照片, 结果分别如图 5(a) 和 (b) 所示, 各记录点的放大倍数均为 1000 倍, 所记录的近场光斑的尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 。各图片上的亮点即为在近场记录方式下获得的记录光斑, 暗点是由于所制膜片的记录层表面粗糙和受到尘埃污染所致。

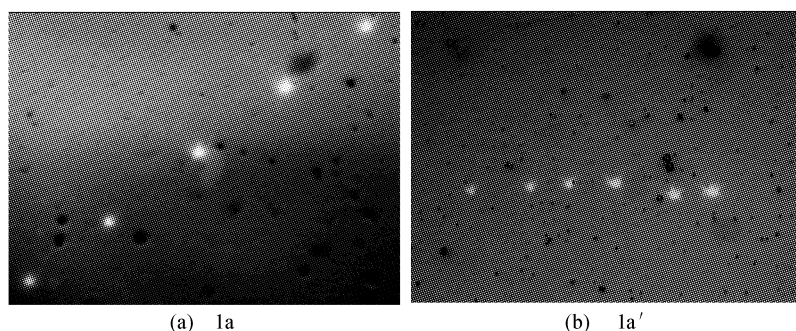


图 5 二芳基乙烯作为近场记录介质时的记录光斑

Fig. 5 Recording spot of diarylethene in near-field storage

6 结 论

实验结果表明, 采用二芳基乙烯作为近场光存储介质, 当在适当波长的激光照射下, 被辐照区域有色的闭环态分子立即发生开环反应生成无色开环态分子, 未被辐照区域的分子依然保持其结构和颜色, 从而留下具有较高对比度的近场记录光斑。由于制

膜工艺的不完善和实验条件的限制, 所制的膜片太厚, 不能充分满足近场光学记录的要求, 致使近场记录光斑的尺寸过大 ($< 1 \mu\text{m}$), 远没有体现出近场光记录的优势和特点。只有改善制膜工艺, 使得记录膜片的厚度在几十至数百纳米量级, 并且膜片的表面必须非常光滑、平整, 具有很好的几何光学质量, 才能实现纳米量级大小光斑的近场记录。

参 考 文 献

- 1 Wei Jingsong, Zhang Yuepin, Yuan Hao *et al.*. Near-field optical recording and its recent progress [J]. *Progress in Physics*, 2002, **22**(2):188~197
魏劲松,张约品,阮 昊等. 近场光存储及其研究进展[J]. *物理学进展*, 2002, **22**(2):188~197
- 2 Ge Huayong. Scanning near-field optical microscopy and its applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2002, **39**(6):8~12
葛华勇. 近场光学显微镜及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2002, **39**(6):8~12
- 3 Hong Tao, Wang Jia, Li Dacheng. The application of near-field optics in high density data storage [J]. *Optical Technique*, 2001, **27**(3):255~259
洪 涛,王 佳,李达成. 近场光学在高密度存储中的应用[J]. *光学技术*, 2001, **27**(3):255~259
- 4 Sun Liqun, Zhang Enyao, Wang Jia *et al.*. Advances in high density optical data storage based on near-field optical super resolution [J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2002, **12**(6):646~652
孙利群,章恩耀,王 佳等. 基于近场光学超分辨力的高密度光存储[J]. *光电子 • 激光*, 2002, **12**(6):646~652
- 5 Li Jinyan, Ruan Hao, Gan Fuxi. Calculation and analysis of multilayers for phase-change super-resolution optical disks [J]. *Acta Optical Sinica*, 2002, **22**(1):30~35
李进延,阮 昊,干福熹. 超分辨相变光盘的膜层计算与分析[J]. *光学学报*, 2002, **22**(1):30~35
- 6 Li Jinyan, Ruan Hao, Gan Fuxi. Calculation and analysis of multilayers for the read-only super-resolution optical disks [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(4):366~370
李进延,阮 昊,干福熹. 只读式超分辨光盘的膜层设计和分析[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(4):366~370
- 7 Lu Yonghua, Wang Pei, Zhang Jiangying *et al.*. Investigation on near-field optical data storage using solid immersion lens [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(2):145~149
鲁拥华,王 沛,章江英等. 利用固体浸没透镜的近场光学存储研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(2):145~149
- 8 Phan Ngoc Minh, Takahito Ono, Shuji Tanaka *et al.*. Near-field recording with high optical throughput aperture array [J]. *Sensor and Actuators A: Physical*, 2002, **95**(2):168~174
- 9 Masahiro Irie. Diarylethenes for memories and switches [J]. *Chem. Rev.*, 2000, **100**(5):1685~1714
- 10 Tsuyoshi Kawai, Myeong-suk Kim, Takatoshi Sasaki *et al.*. Fluorescence switching of photochromic diarylethenes [J]. *Optical Material*, 2002, **21**(2):275~278
- 11 Shou-Zhi Pu, Fu-shi Zhang, Fan Sun *et al.*. The allomorphism of a photochromic diarylethene [J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**(6):1011~1014
- 12 S. Y. Cho, M. Yoo, H.-W. Shin *et al.*. Preparation of diarylethene copolymers and their photoinduced refractive index change [J]. *Optical Material*, 2002, **21**(2):279~284
- 13 Satoshi Yamamoto, Kenji Matsuda, Masahiro Irie. Absolute asymmetric photocyclization of a photochromic diarylethene derivative in single crystals [P]. *Angew. Chem.*, 2003, **42**(6):1636~1639

本 刊 增 页 启 事

为了缩短论文发表周期,经上级批准,从 2005 年第 1 期起,本刊将从 128 页增至 144 页。欢迎专家学者踊跃投稿。

中国激光编辑部
2004 年 12 月