

文章编号: 0253-2239(2003)05-0616-03

## 吡咯俘精酸酐的图像光存储特性\*

王英利<sup>1</sup> 姚保利<sup>1\*</sup> 雷 铭<sup>1</sup> 门克内木乐<sup>1</sup> 郑 媛<sup>1</sup>  
韩 勇<sup>2</sup> 王聪敏<sup>2</sup> 陈 懿<sup>2</sup> 樊美公<sup>2</sup> 陈国夫<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 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, 西安 710068)  
(<sup>2</sup> 中国科学院物理化学技术研究所, 北京 100101)

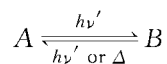
**摘要:** 对一种新型可用于可擦重写光存储的有机光致变色材料——吡咯俘精酸酐, 测定了它的光致变色双稳态吸收光谱, 呈色态的吸收峰在 635 nm, 无色态的吸收峰在 385 nm。利用其双稳态特性, 在吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜上实现了图像光存储。所存储的图像对比度高, 用普通相机在自然光下即可直接读出。在膜上存储的图像在室温下暗处保存 6 个月未见消退, 估计此条件下保存期可以年计。

**关键词:** 光电材料; 吡咯俘精酸酐; 光致变色; 双稳态; 图像光存储

中图分类号: TN204; O621.22 文献标识码: A

### 1 引 言

随着计算机技术的快速发展, 对高密度光信息记录材料的研究逐渐成为热点。有机光存储材料以其存储密度高、响应速度快、成本低等优点而倍受关注。对光存储材料的基本要求是具有双稳态特征。光致变色化合物是广泛研究并且具有良好应用前景的一类有机光信息记录材料。光致变色是指一种物质在适合的光子作用下发生化学反应导致结构的变化, 从而引起吸收光谱的变化, 这种变化在另一种光子或其他力(如热)的作用下, 又可返回到起始态, 如下式所示:



光致变色前后的两个态 A 和 B 经过材料设计, 可以实现不同时间的双稳态<sup>[1]</sup>。

在目前已知的有机光致变色材料中, 不同取代基的俘精酸酐因具有良好的抗疲劳性、热稳定性以及可擦重写特性, 成为一类性能优良的光存储材料<sup>[2,3]</sup>。目前对俘精酸酐化合物的研究主要在: 1) 合成不同取代基的俘精酸酐, 以寻找性能更优良的适于光存储的光致变色材料<sup>[3]</sup>; 2) 对其光化学和光物理行为的研究<sup>[4,5]</sup>; 3) 光致变色机理的研究<sup>[6,7]</sup>。

廖宁放等<sup>[8]</sup>、Kawata 等<sup>[9]</sup>应用光致变色材料和单光束双光子技术进行了多层数字记录特性研究。樊美公等<sup>[2]</sup>利用俘精酸酐制成光致变色光盘, 进行了静态循环寿命稳定性测试。Yokoyama 等<sup>[10]</sup>用吡咯类俘精酸酐制成光盘样盘, 利用消色反应的量子产率与波长之间的关系进行了非破坏性读出研究。本文用吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜实现了图像光存储, 所存储的图像对比度高, 置于室温下黑暗处保存 6 个月后, 图像对比度仍保持不变, 估计图像在这种条件下的保存期可以年计。本文还将这种新型材料与其它有机光致变色材料, 如偶氮类和细菌视紫红质(bacteriorhodopsin)进行了比较。结果表明, 它是一类具有良好热稳定性、抗疲劳性、可实现多次擦写、制备成本低, 并具有潜在应用前景的有机光存储材料。

### 2 实验和结果

实验材料为吡咯俘精酸酐, 将其均匀地溶解于 PMMA 的环己酮溶液中, 用甩胶涂布法制成厚度约为 10  $\mu\text{m}$  左右的吡咯俘精酸酐/PMMA 透明薄膜。样品呈色前略显淡黄色, 将样品放在紫外灯下照射数分钟, 样品逐渐变为蓝色的呈色体。这是由于吡咯俘精酸酐分子在紫外光照射下发生了环合反应, 由开环结构变成了闭环结构, 其光致变色光化学发生反应过程如图 1 所示。此类化合物在紫外光作用下, 生成具有大  $\pi$  共轭体系的稠环化合物——

\* 国家重点研究计划“973”项目(G1999033005)、国家自然科学基金重点项目(29832030)资助课题。

\* \* E-mail: yaobl@opt.ac.cn

收稿日期: 2002-03-28; 收到修改稿日期: 2002-05-13

7,7a-二氢吡啉衍生物(呈色体, II)。呈色体在可见光作用下又可进行开环反应回到起始物(无色体,

I)。I 和 II 构成该类化合物的两种光学双稳态,其中以呈色体 II 为擦除态, I 为写入态。

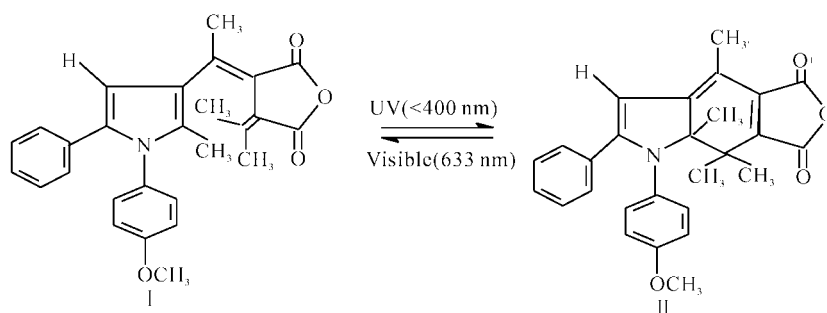


Fig. 1 Photochromism of pyrrol fulgide

图 2 是在日本岛津 UV-3101PC 型紫外-可见-红外分光光度计上测量样品呈色前及呈色后的吸收光谱。根据呈色体吸收峰波长处于 635 nm, 无色体吸收峰处于 385 nm, 选择 He-Ne 激光作写入光源 (3 mW), 用紫外灯作擦除光源 (10 mW)。由 He-Ne 激光器发出的光束经扩束和准直, 照射于有图像的透明胶片上, 然后经过透镜将图像成像于呈色后样品薄膜上, 照射 5 min 后, 图像信息被稳定记录。由于记录的图像是在蓝色背景上的淡黄色, 对比度很高, 在自然光下用普通相机直接对样品拍照即可读取。图像信息擦除时用紫外灯照射数分钟直至样品完全变为蓝色。实验证明样品经多次擦写后, 存储的图像质量无显著变化。樊美公<sup>[2]</sup>等人曾测量出经 450 次写-擦循环后, 写入态和擦除态的对比度无明显变化。图 3 是在吡咯俘精酸酐/PMMA 薄膜上

存储的图像。将存有该图像的样品置于室温下黑暗处保存, 每隔一段时间定期观察。6 个月后图像的对比如无显著变化。估计在此条件下, 图像保持期可以年计。

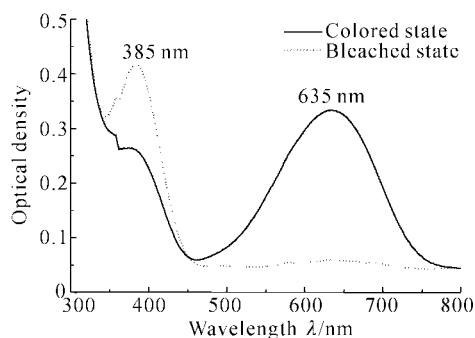


Fig. 2 Absorption spectra of the bistability of pyrrol fulgide

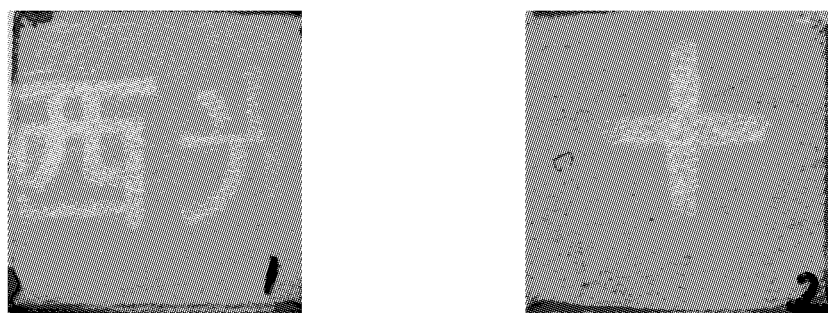


Fig. 3 The images recorded on the pyrrol fulgide/PMMA films

**讨论** 通过对吡咯俘精酸酐图像的光存储实验, 证明该类化合物具有以下优点: 1) 具有光学双稳态并且具有良好的热稳定性; 2) 双稳态之间的吸收峰值差别大; 3) 可实现多次可擦重写操作; 4) 可与目前的激光器波长匹配; 5) 样品制备成本低。将其与另外两种目前研究得比较热门的有机光致变色材料作一比较。如偶氮染料, 虽然样品制备成本很低, 但是样

品双稳态的吸收光谱变化小, 这对于写入及擦除或读出均为不利。顺式偶氮染料的热稳定性差, 在室温下会很快自动恢复为反式异构体。样品的吸收波长较短, 不能与目前的激光器匹配<sup>[11]</sup>。对另一种生物分子光致变色材料——细菌视紫红质来说, 虽然它的可擦重写次数和量子效率很高, 但它所利用的 M 态的寿命很短, 即使经过化学修饰或基因改性后也只能达到数小时, 很难在室温下形成双稳态。利

用 Q 态在室温下可以实现双稳态,但其量子效率太低(0.02%),而且样品的培养和制备成本很高<sup>[12]</sup>。

通过以上比较我们认为,吡咯俘精酸酐作为一种可擦重写有机光致变色存储材料具有优良的性能和应用前景。本文将其应用于图像光存储,这种材料在可擦重写高密度光存储的理论研究和应用开发方面具有重要的意义。

### 参 考 文 献

- 1 Fan Meigong. Photo-mode optical storage and photochromic materials. *Progress in Chemistry*(化学进展), 1997, **9**(2):170~178 (in Chinese)
- 2 Yu Lianhe, Ming Yangfu, Fan Meigong *et al.*. Synthesis and applications of photochromic fulgides in optical storage. *Science in China (Series B)* (中国科学)(B 辑), 1995, **25**(8):799~803 (in Chinese)
- 3 Yu Lianhe, Ming Yangfu, Fan Meigong. Study on electron transfer reaction between fulgide and TCNQ. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1993, **38**(7):613~616 (in Chinese)
- 4 Yu L H, Ming Y F, Zhao W L *et al.*. Absorption spectra and photoisomerization kinetics of photochromic pyrrol fulgides. *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, 1992, **68**(3):309~317
- 5 Yu L H, Ming Y F, Zhao W L *et al.*. Nanosecond laser photolysis studies of photochromic processes in pyrrol fulgides. *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, 1993, **74**(1):37~41
- 6 Yu Lianhe, Fan Meigong, Ming Yangfu. Photochromic reaction of pyrrol substituted fulgide and fulgimide. *Science in China (Series B)* (中国科学)(B 辑), 1996, **26**(1):15~20 (in Chinese)
- 7 Fan Meigong, Ming Yangfu, Yu Lianhe. Photochromic fulgides and spirooxazines; Mechanism and substitute effect on photoreactions. *Science in China (Series B)* (中国科学)(B 辑), 1995, **25**(10):1009~1015 (in Chinese)
- 8 Liao Ningfang, Gong Mali, Xu Duanyi *et al.*. Single-beam two-photon three-dimensional optical storage in a pyrrol-substituted fulgide photochromic material. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2001, **46**(22):1856~1859
- 9 Kawata S. Photorefractive optical in three-dimensional digital memory. *Proc. IEEE*, 1999, **87**(12):2009~2020
- 10 Matsui F, Taniguchi H, Yokoyama Y *et al.*. Application of photochromic 5-dimethylaminoindolylfulgide to photo-mode erasable optical media with non-destructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quantum yield. *Chem. Lett.*, 1994, (10):1869~1872
- 11 Li Ying, Xie Minggui. The recent advance in the organic photochromic storage materials. *J. Functional Materials*(功能材料), 1998, **29**(2):113~119 (in Chinese)
- 12 Hampp N. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories. *Chem. Rev.*, 2000, **100**(5):1755~1776

## Optical Image Storage Using Pyrrol Fulgide

Wang Yingli<sup>1</sup> Yao Baoli<sup>1</sup> Lei Ming<sup>1</sup> Menke Neimule<sup>1</sup> Zheng Yuan<sup>1</sup> Han Yong<sup>2</sup>  
Wang Congmin<sup>2</sup> Chen Yi<sup>2</sup> Fan Meigong<sup>2</sup> Chen Guofu<sup>1</sup>

{ 1 State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068  
2 Technical Institute of Physics and Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101 }

(Received 28 March 2002; revised 13 May 2002)

**Abstract:** Pyrrol fulgide is a new type of organic photochromic material which can be used in EDRAW (Erase Direct Read After Write) optical memory. The absorption spectra of the bistability of the pyrrol fulgide are measured. The maximum absorption of the colored state is centered at 635 nm, the peak absorption of the bleached state is at 385nm. With the thermal stable states, optical images are steadily recorded on the pyrrol fulgide/PMMA film. The contrast of the recorded images is high enough, so it can be easily read out directly by a usual camera. The images on the film have been kept for six months without any degeneration. The storage period is estimated to be as years in dark at room temperature.

**Key words:** optoelectronic material; pyrrol fulgide; photochromism; bistability; optical image storage