

有机光致变色材料及其在光信息处理中的应用

陈利菊 刘巍 张卫岗

自 1867 年研究人员首次发现具有光致变色性能的二硝基甲烷钾盐以来,光致变色材料的研究与应用就有了长足发展,人们研制出多种有机和无机类光致变色材料。有机光致变色材料是一种新型功能材料,不仅可广泛用于日常生活,如防晒霜、装饰涂料、新奇印刷、防伪和鉴伪等,还可用于光信息存储、光转换器件和光开关等前沿领域。作为信息存储材料,具有分辨率高、噪声干扰小、读取速度快、成本低、毒性小、保存时间长和存储量大等特点。

有机光致变色材料的变色机理

变色性是指在外界激发源的作用下,一种物质或一个体系发生颜色明显变化的现象。外界激发源可以是热(热致变色性)、电(电致变色性)、光(光致变色性)和压力(压致变色性)等。光致变色现象是指一个化合物 A 在受到一定波长的光辐照下,可进行特定的化学反应,获得产物 B,由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显变化(颜色发生变化),而在另一种波长的光照射下或热的作用下,又能恢复到原来的形式。这种在光的作用下能够发生可逆颜色变化的化合物,称为光致变色化合物。比如日常配戴的太阳镜就应用了光致变色材料的变色原理。光致变色材料的变色机理可以由光物理效应或光化学反应引起。在光物理效应中,物质吸收光子后,内部电子从分子的一个能级跃迁到另一个能级,或者固体中的离子从一个位置移到另一个位置并改变它的价态,使其呈现不同的光谱,从而导致光致变色。在光化学反应中,化合物或缺陷中心吸收光子后电子由基态跃迁到激发态,在该激发态可能并不引起吸收,但随后引起的光解化学反应的产物则可能引起吸收光谱的变化,从而导致光致变色。

几种有机光致变色材料

有机光致变色材料种类繁多,反应机理也不尽相同,有机光致变色化合物从结构上可分为以下几类:细菌视紫红质、偶氮染料、俘精酸酐、二芳基乙烯化合物等。

细菌视紫红质 细菌视紫红质是在盐沼中发现的一种嗜盐菌上的膜蛋白,它是一种视色素类蛋白,其色素团的结构与高级动物视网膜上的视色素——

视紫红质相同,被认为是最简单的一种能量转换的生物装置。菌紫质受到光照时,首先因其分子中含有能吸收紫外到可见光波段的光而产生电子跃迁结构的基团,进而发生快速光致变色反应。然后质子从膜内泵到膜外,称为光驱动质子泵,在这个过程中,蛋白质结构经历一系列变化,吸收光谱随之发生变化,同时还将产生可探测的电信号。目前在超高密度信息存储的研究中,信息存储点大小已经减小到 0.6 纳米,点与点的间距在 1 纳米左右,并可进行信息点的擦除。经过长期自然选择和进化,菌紫质拥有光合作用的机制较为简单,反应时间非常短,可以达到几百飞秒量级,而其分子的尺寸为纳米量级,因而理论上可以利用菌紫质实现单分子信息存储。另外,菌紫质还具有良好的非线性光学性能、奇特和优良的光学及光电性质,已成为最有应用前景的生物分子功能材料之一。

俘精酸酐 俘精酸酐是丁二酸酐的二亚甲基衍生物。当俘精酸酐受到紫外光照射后,其分子结构发生变化成为有颜色的物体,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,其吸收光谱也发生变化。俘精酸酐可用作各种记录方式的记录材料,如作为打点记录、图像记录、全息记录、偏振记录等材料。俘精酸酐有良好的热稳定性和抗疲劳性,因而作为光盘等可擦重写光存储材料的研究是近些年来光致变色领域的研究热点之一。

偶氮化合物 偶氮化合物利用化合键在空间的不同排列方式发生变化实现光致变色。虽然一般的偶氮化合物吸收波长较短,不能与目前的激光器相匹配,并且变色前后的吸收光谱变化较小,热稳定性差,但是偶氮化合物具有明显的光偏振效应,用一束偏振光就可通过双折射将信息写入、读出、擦除、重写,而且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、非破坏性读出特性,以及较短的开关时间等特点,是很有发展前途的光学记录介质。

二芳基乙烯光致变色聚合物 二芳基材料有两种不同形态的化合物,一种为开环状态,另一种为闭环状态;两种形态可以在不同波长光的作用下相互转化,并且吸收频谱、折射率、介电常数、氧化还原等

物理和化学性质都同时发生变化。对比其他光致色变材料,这类材料具有热稳定性好、易于保存,对可见光波段敏感、化学反应谱段大,光敏感性高,化学反应速率快等特点。这些优点也使二芳烯材料在光存储技术中具有很广阔的应用前景。

有机光致变色材料在光信息处理中的应用

有机光致变色材料可以实现光学模拟信号的处理。有机光致变色材料在光激发下具有光致变色特性和光致各向异性,其吸收和折射率也发生改变,因而可用于光信息处理中。光信息处理包括模拟信号处理和数字信号处理。近几年光学数字信号处理方法发展很快,比如光传感器网络、光信息处理中的开关网络以及一些通信传输分站中已用到的光纤布布里-珀罗干涉仪、联合信号调节器等。光学模拟信号处理方法包括傅立叶变换处理方法和非傅立叶变换处理方法。其中基于材料光致各向异性特性的处理方法有非傅立叶变换光信息处理方法和傅立叶变换光信息处理方法。已有研究人员分别利用菌紫质的非线性光致各向异性特性实现了图像的边缘增强、高频滤波以及模式识别等傅立叶变换光信息处理功能,即利用波长为 532 纳米的激光将图像记录在菌紫质材料上,白光光源通过单色仪选出单色光作为图像读出光,观察菌紫质膜所记录图像对比度随读出光波长变化的趋势,读出光在 470~620 纳米波长范围内读出为正像,460 纳米波长附近图像消失;380~450 纳米波长范围内,图像出现反转。

有机光致变色材料可以用来防伪。防伪技术有两种方法,一是通过直接观察获得,另一种是通过对防伪标示的检查而验证产品的真实性。水印、全息照片、显微印刷属于第一种技术,而有机光致变色材料的光致各向异性用于防伪系统,属于第二种技术。德国研究人员利用菌紫质分子的激光诱导永久偏振特性已制成具有安全防伪功能的身份证卡。

有机光致变色材料可以作为光开关用于光通信。为解决目前互联网的“交通堵塞”问题,就要在同一根光纤中,同时让两个或者两个以上的光信号通过,不同信号各自传输自己的信息,也就是波分复用技术。波分复用光纤通信技术是建立在光器件的基础上,其中包括光传输器件和光交换器件两大类。对于光交换器件,又包括光交叉连接器和光分插复用器及光开关。光开关在光通信中的作用有三类:其一是将某一光纤通道的光信号切断或开通;其二

是将某波长光信号由一光纤通道转换到另一光纤通道去;其三是在同一光纤通道中将一种波长的光信号转换为另一波长的光信号(波长转换器)。利用有机光致变色材料的变色特性,用不同频率的光照射有机材料,各种光之间有互相抑制的作用,因而在光纤中利用有机光致变色材料可以实现光信息从一个通道转到另一通道中,或者将某一光信号开通或切断,完成以光来控制光的操作,因而有机光致变色材料可以作为光开关用于光通信中。

经过许多科学工作者几十年的潜心研究,对有机光致变色材料的结构、性能已经了解得比较清楚,目前,人们正在进一步研究其在光信息处理领域的应用。在不久的将来,有机光致变色材料将在光信息处理等领域发挥更加巨大的作用。

(陈利菊,陕西省西安通信学院基础部数理教研室 710106;刘巍,陕西省西安空军工程大学电讯工程学院五系 710077;张卫岗,陕西省西安市凤城五路西安中学 710021)

科苑快讯

应用纳米技术的 古代染发剂配方

纳米技术一般被视为前沿科技领域的尖端技术。然而科研人员最近发现,一种从希腊罗马时代一直沿用至今、能使头发变黑的铅基染发剂使用的就是纳米微晶,纳米技术竟然出现在 2000 年前。

法国国家科学研究中心博物馆研究与文物修复部的菲利普·沃尔特(Philippe Walter)和同事以现代显微镜技术研究了这种含有铅盐的古代染发剂配方。这种铅盐主要与头发柱状皮层中的氨基酸反应,生成黑色晶体——硫化铅(PbS),达到染黑头发的效果。研究者利用简单混合的熟石灰(氢氧化钙)和氧化铅(PbO)对白发起持续浸染 72 小时。发丝截面的光学显微照片显示,发丝颜色从表面向中心不断加深,电子显微镜和光谱学技术表明铅元素浓度也随之增加。通过电子显微镜进一步仔细观察可以发现,构成头发柱状皮层的巨原纤维周围有很多微细硫化铅晶体的沉积物。这些出自廉价古法的晶体平均只有 5 纳米大小,与现代材料学方法合成的硫化铅量子点类似。研究者正在研究如何用头发作为其他金属离子的“纳米反应器”,他们说“这可能会为研制纳米复合材料开辟新的途径”。(高凌云编译)

现代物理知识