

双光子诱导有机光致变色材料的研究进展

范丛斌^{1,3}, 章洛汗², 蒲守智¹, 王筱梅³

(1. 江西科技师范学院江西省有机功能分子重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 江西护理职业技术学院公共学部, 江西 南昌 330029; 3. 苏州大学材料与化学化工学院, 江苏 苏州 215123)

摘要: 在介绍双光子诱导有机光致变色材料性能的基础上, 重点介绍双光子诱导光致变色材料种类、光致变色原理及在三维信息存储、生物技术和荧光共振能量转移方面的应用。最后对双光子诱导有机光致变色材料的研究趋势做了展望。

关键词: 双光子吸收; 光致变色; 三维光存储; 荧光共振能量转移

中图分类号: TQ59

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0031-06

Advances in research of two-photon-induced organic photochromic materials

FAN Cong-bin^{1,3}, ZHANG Luo-han², PU Shou-zhi¹, WANG Xiao-mei³

(1. Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China; 2. Public Institute, Jiangxi Care Vocational and Technical College, Nanchang 330029, China; 3. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Based on summarizing diversified performance of two-photo-induced organic photochromic materials, the main types of two-photo-induced organic photochromic materials, photochromic mechanism, their application in three-dimensional data storage, biotechnology research and fluorescent resonance energy transfer are introduced. Finally, some future research topics of two-photo-induced photochromic materials are prospected.

Key words: two-photo absorption; photochromic material; three-dimensional optical storage; fluorescent resonance energy transfer

在 20 世纪人们很容易实验验证和理解一般物质的单光子激发和发射过程, 即分子或原子吸收一个光子由低能态跃迁到高能态, 再由高能态回落到低能态发射光子的过程。然而一个粒子受激发发生双光子吸收的概率是很小的, 对于光子吸收和光子发射不能完全与经典图像对应, 而应该是态的变化, 吸收或发射一个光子对应着粒子的一个态的变化, 此处的态应该是量子力学中某种耦合下的态, 至于能否发生吸收过程则与基态和激发态之间的重叠大小有关。

有关双光子吸收的研究, 早在 1931 年 Göppert-Mayer 就提出双光子吸收的概念, 他从量子理论角度预言同时吸收 2 个光子, 能把原子或分子从低能态经过虚拟的中间态而跃迁到高能态。但是中间虚拟态在当时技术水平很难用常规的测试手段验证, 然而经过 30 年以后, 这一预言终于在第一台激光出现的第 2 年 (1961 年), 通过 Kaiser 和 Garrett^[1] 首次报道了用红宝石激光通过双光子诱导无机 $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$

晶体的荧光频率上转换实验得以实验验证。到 1963 年, Peticola 和 Rieckhoff^[2] 观察到有机化合物在溶液中的双光子吸收现象, 至此人们对双光子吸收的研究进入一个崭新的时代。当今各类学者已在双光子荧光上转换^[3]、光限幅性^[4]、双光子三维数据存储^[5]、双光子医学细胞成像^[6]、双光子聚焦显微^[7]、双光子微加工^[8-9] 等方面做了大量的研究, 特别是双光子诱导光致变色在三维信息存储、生物技术研究等方面应用前景广阔。本文着重报道双光子诱导光致变色方面的最新研究进展。

1 发展过程

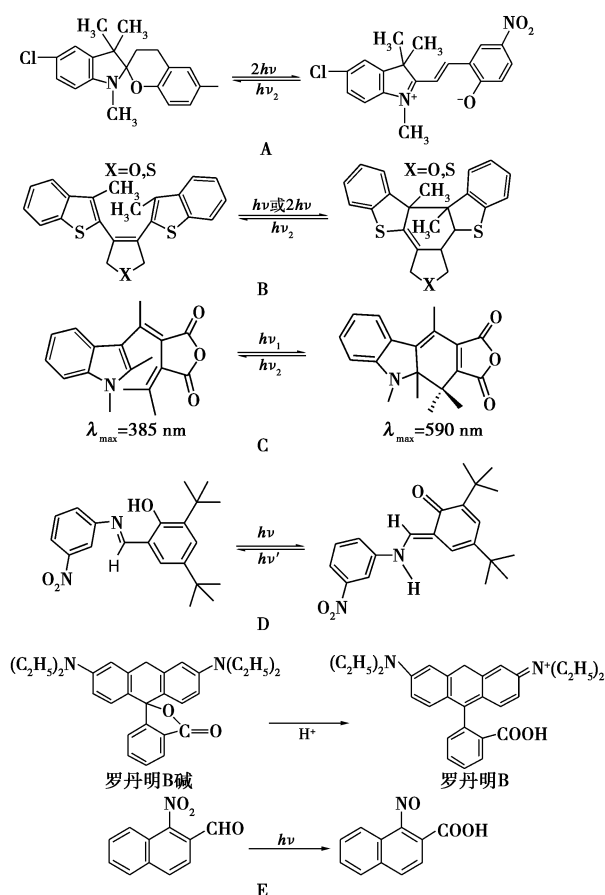
光致变色化合物最早在 1867 年首次报道在白光下并四苯的变色现象, 自此之后经过近半个世纪突飞猛进的科技发展, 人们已经合成了多种类型的光致变色化合物。然而以前对光致变色现象的研究是单光子光致变色, 直到激光仪器发明以来, 人们才开始逐步研究双光子光致变色现象。

收稿日期: 2009-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50673070), 江西省教育厅基金项目 (GJJ09306)

作者简介: 范丛斌 (1976-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事光电材料研究, congbinfan@yahoo.com.cn; 王筱梅 (1958-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电材料方面的研究。

双光子吸收是指在强光激发下,利用近 2 倍样品的紫外-可见吸收波长的光源激发该样品,使其通过一个虚拟中间态直接吸收 2 个光子跃迁到高能态的过程^[9]。而双光子诱导光致变色则是通过双光子吸收使化合物的结构发生异构。如图 1 所示。这类化合物主要有 2 种同分异构体,两者有不同的吸收光谱。



A^[10]为螺吡喃类,B^[11]为二芳烯类,C^[12]为乳酸酞类,

D^[13]为其他结构异构类,E^[14]为罗丹明 B 类

图 1 双光子诱导有机化合物光致变色过程

从图 1 可以看出,除罗丹明 B 的双光子诱导光致变色过程是利用双光子诱导 NNA 化合物产生酸,提供 1 个质子给罗丹明 B 碱,然后在得到质子后发生结构异构,其他的双光子诱导光致变色化合物也是在双光子吸收后直接发生结构异构而体现光致变色特性。

2 研究进展

双光子吸收诱导光致变色可应用于数据存储,它主要利用光致变色材料的同分异构体吸收不同紫外吸收、荧光及折射特性来实现数据存储的^[9]。

2.1 吡喃类

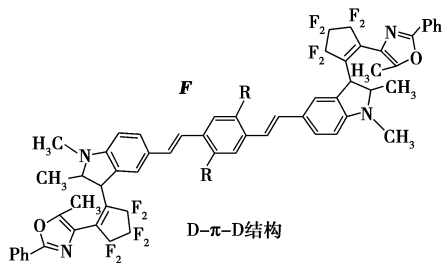
最早提出双光子三维光存储的是 Parthenopoulos 等^[10]利用附着在聚合物载体中可吸收双光子的螺吡喃化合物进行读写或擦除信息,其主要读写机理如图 1A 所示。这种螺吡喃是在花青光中吸收可见光的绿色-红色范围,若用绿光激发则出现红移的荧光。信息存储是利用螺吡喃的 2 种不同结构性质来实现的,如写信息是利用双光子吸收的 532 nm + 532 nm 或 1 064 nm + 532 nm 光谱,而读出则是利用监测到 1 064 nm + 1 064 nm 进行双光子吸收放出荧光。该实验利用发射的荧光消散在 0.25 nm 单色镜中,再用二极管与计算机连接得到读出信号。这种方式的三维存储能力当时达 10¹² bits/cm³。

Lee 等^[15]用双光子激发苯并螺吡喃和 *N*-苯基甘氨酸在 3-甲基-3-丙烷-3-丙烯酸酯中 (PMPTA) 的溶剂中聚合,光子激发反应过程如图 1A 所示,在双光子作用下发生光致变色聚合物反应。Harada 等^[13]研究了在晶体中通过双光子激发,晶体内部发生光致变色反应,即由烯醇式到反酮式的相互转化,这一实验利用 X 射线衍射从实践中验证了双光子诱导光致变色物质结构异构的科学性。Hu 等^[16]提出了苯并吡喃受双光子激发的光致变色过程。Kim 等^[17]通过无色的菲吡喃衍生物双光吸收发生光致变色,形成稳定的橙色环五环化合物。Piech 等^[18]通过将石英表面和胶体二氧化硅微粒与含螺苯并吡喃 (SP) 光致变色衍生物的 PMMA 混聚,采用近红外 780 nm 波长激发,通过 SP 的双光子吸收诱导光致变色形成同分异构而使其极性改变作用来改善其表面性质,衍生化的硅胶可以通过光控吸附于同分异构极性改变的区域,并预期通过该技术能探索出通过可见光控制光致变色化合物的结构来控制硅胶黏性。而极性的改变在更加精小的粒子吸附上可对材料加工提供准确的缺损位置进行弥补。Konorov 等^[19]利用双光子吸收共振对 PMMA 中三维螺吡喃混合物四波段的触发光致变色结构变化的快速开关时间分辨进行研究,该实验采用 800 nm、100 ps 的激光激发,利用双光子非线性吸收的特性将光致变色反应牢牢锁定在聚焦区域内,结果表明,使用双光子共振能避免单光子吸收对三维存储中光致变色化合物的影响。

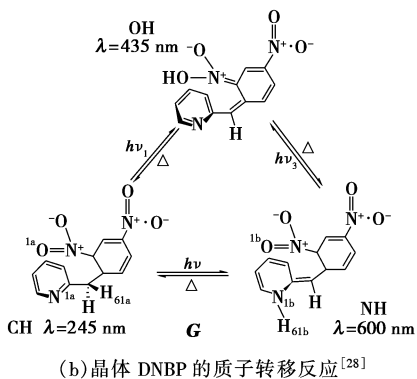
2.2 二芳烯类

二芳烯化合物由于其独特的抗疲劳性、热稳定性等而一直受到人们的关注^[20]。Pan 等^[11]合成了具有强双光子横截面吸收的 3-甲基-苯并噻吩基结

构单元的可归属为 D- π -A- π -D 型双光子光致变色二芳烯,通过对吸收截面的研究发现,具有 3p 电子孤对电子的 S 元素大大提高了强吸收截面的 3-甲基-苯并噻吩基结构单元的双光子吸收,巨大的截面吸收为双光子三维数据存取奠定了基础。Saita^[21]通过引入具有供电子基团的吡啶而合成 D- π -D 型双光子吸收的二芳烯,其 π 链是采用 1,4-二苯乙烯苯或 1,4-二苯乙烯单元。采用 820 nm 激光通过双光子得到光致变色光稳定态,并研究了一系列衍生物,发现只有化合物 F 的双光子吸收截面最大(23 GM),具有双光子存储的潜能更大。Pu 等^[22]利用 800 nm 激光对光致变色二芳烯实施三维信息存储,在激光的作用下诱导光致变色化合物发色基团结构的改变,从而实现三维多层信息存储。唐火红等^[23]研究了 1-(3-甲基-5-(4-甲氧基)苯基噻吩-2-基)-2-(3-甲基-苯并噻吩-2-基)全氟环戊烯的双光子诱导光致变色三维信息存储。Corredor 等^[24]研究了二芳烯衍生物 3,4-二-(2,4,5-三甲基噻吩-3-基)咪唑-2,5-二酮的双光子光致变色,采用 810 nm 皮秒激光激发得到的环化量子产率为 0.22 ± 0.05 ,与单光子采用相同的方式激发得到的环化量子产率(0.23 ± 0.05)基本一致。



(a) 化合物 F 的化学结构式^[21]



(b) 晶体 DNBP 的质子转移反应^[28]

图 2 化合物 F 的化学结构式和晶体 DNBP 的质子转移反应

2.3 乳精酸酐类

乳精酸酐是最早被研究可逆光致变色的材料之

一。Belfield 等^[12]报道了双光子诱导光致变色化合物 3-[1-(1,2-二甲基-1-氢-吡啶-3-基)-乙缩醛]-4-异亚丙基-二氢咪唑-2,5-二酮(一种吡啶乳精酸酐),采用 775 nm 飞秒级激光泵激发使其产生双光子吸收,得到最大吸收峰为 582 nm 的光致变色异构体,并测定双光子光致变色反应的动力学,得出双光子吸收的强度与激光强度的平方成正比,这也验证了双光子吸收的非线性理论。Harada 等^[25]从晶体角度研究乳精酸酐在双光子激发下的光致变色过程中乳精酸酐结构异构的过程。该实验得出通过单光子紫外激发虽然能发生光致变色过程,但是不能得到光化产物。而通过激光的双光子激发能在晶体中得到光化产物。通过 X 射线能清楚地分析物质光致变色过程中的结构变化,进而能说明物质颜色变化的原因。通过 X 射线衍射分析得出,发生光致变色的结构异构仅发生在晶体的表面和有缺陷的晶胞中。通过 X 射线分析,只要改变光反应的条件,就能检测到晶体内部的结构变化,由此可将双光子激发有效地应用于光反应的晶体分析。Khedhiri^[26]研究了在晶体中 3-咪唑乳精酸酐受双光子激发发生光致变色中分子结构异构的变化过程。通过 X 射线晶体分析得出,晶体变色过程中结构异构并不限于晶体表面和有缺陷的晶胞中。该化合物的 2 种状态颜色变化可以通过晶体中晶胞参数的变化而实现,这也可以解释为什么完整的晶体结构转化影响晶体的有序性。

2.4 其他双光子诱导光致变色材料

除了几种典型的双光子诱导光致变色材料外,研究还发现很多其他化合物也具有类似的特性。Dy 等^[27]研究了吡啶-周萘硫醚(G)在单光子或双光子作用下发生光致变色由反式转变为顺式,其双光子吸收截面约为 2 000 GM 和 700 GM,该化合物在固态时可用于三维光存储。

Naumov 等^[28]在晶体中研究了光致变色化合物 2-(2',4'-二硝基苯)嘧啶(DNBP)通过光激发产生质子转移,由无色的 CH 构型转为蓝色的 NH 构型。得出通过双光子激发单晶 DNBP 得到蓝色的 NH 型异构体,这也是首次在光致变色 DNBP 家族中得出蓝色晶体,同时得出硝基辅助双光子吸收光致变色质子转移机理。

Dvornikov 等^[14]使用光激发 NNA 而得到质子,然后将光激发产生的质子转移给罗丹明 B 碱而使罗丹明 B 由无色变为有色,罗丹明 B 在得到质子后具有室温稳定的强荧光特性。该实验是将 NNA 和

罗丹明 B 碱混合于 PMMA 中,采用 355 nm 光激发,混合物由无色变为粉红色,当用 532 nm 光激发时罗丹明 B 产生红色的荧光,至此可进行数据的写入与读出。

3 在生物技术上的应用

利用双光子吸收荧光成像主要是利用双光子聚焦显微镜法,该方法是将载有双光子吸收荧光探针的药剂进入细胞,再利用光学跟踪荧光标靶的细胞情况进行化学治疗的机理研究。

敏感视紫红质 I(SRI)是一种理想的对自然光接收敏感物,因为它在受单光子或双光子激发时能发生同分异构的光致变色反应^[29]。由于 SRI 是一种能吸收 1 个和 2 个光子而发生颜色变化的自然界中光敏接受体而备受关注。最近 Suzuki 等^[30]从 *Salinibacter ruber*(SrSRI)真菌蛋白中标定了能提供较详细结构和结构变化的 SRI,利用红外手段研究其受光激发后的结构变化。SrSR1558 在光作用下由粉红色变为紫色中间态 SrSR1k618,再后变为黄色中间态 SrSR1k390,其变化机理是:在光作用下,由全反式转变为顺式,而发生结构异构,变为紫色中间态,再发生氢的转移到其他分子中从而变为黄色中间体。

Dedecker 等^[31]采用光敏定位显微方法(PALM)利用罗丹明 B 能对荧光的“开关”作用,有效地将其用于生物成像。可将罗丹明 B 应用于 PALM 成像中,该成像过程是通过光的激发将罗丹明 B 从无荧光转变为有荧光。当需要时,吸收绿光放出红光。由于激发光和发射光波长相差很大,故可完全避免对荧光“关”残留荧光背景的影响。反之,利用热激发,使其返回到原来状态。笔者所在实验室也在尝试利用双光子诱导光致变色化合物标注在细胞分子中,通过显微原子成像,目前已经取得初步进展。

4 在能量共振转移中的应用

上面所介绍的是吸收双光子直接激发分子从低能态跃迁到高能态,在分子内部实现衰减。而更有趣的是光致变色化合物和强双光子吸收化合物在一起能实现能量共振转移,即实现分子间的能量共振转移,这一现象引起人们更广泛的兴趣。Corredor 等^[32]研究了以光致变色二芳烯通过高效的苜染料的荧光调制来实现双光子三维数据存储。该实验采用高效双光子吸收荧光染料的调制及光致变色二芳烯来实现双光子三维光存储,该系统有较好的无损读取和较好的抗疲劳性(超过 10 000 次读取)。所

用的二芳烯和有机染料分别为二芳烯 **1**[即 1,2-二(2-甲基苯并噻吩-3-基)六氟环戊烯],双光子吸收染料 **2**[即(2,7-二[4-(9,9-二癸基苄-2-基)乙烯基]苯基苯并噻唑)。由于闭环态的二芳烯 **1** 形成新的吸收带,而新的吸收带刚好与染料的荧光发射峰发生重叠,这样有光致变色能量共振淬灭荧光染料的发射荧光作用。所以该实验采用闭环态的二芳烯 **1** 去调节非共价苜衍生物 **2** 的荧光发射,也就是说苜的存在不影响二芳烯的光致变色,而二芳烯闭环态的增加则使得苜所发射的荧光强度降低。利用该性质就将二芳烯 **1** 和苜化合物 **2** 分散在 PMMA-co-VBP 中制得光致变色聚合物存储媒介。通过优化实验得含有质量分数为 22% 的二芳烯 **1** 和质量分数为 1% 的苜 **2** 为该实验的最佳配比。

若要较好地实现双光子读取,所需双光子吸收染料必须具备:①合适双光子上转换荧光发射光谱能覆盖闭环态二芳烯的吸收光谱;②在选择激发波长下有较高的荧光量子产率;③较高的吸收界面值 δ_{2PA} (至少大于闭环态二芳烯 **1** 个数量级以上);④较好的光稳定性以便多次读取。

该实验中通过红外激光强光写入,即用强光激发闭环态二芳烯,使其双光子吸收转为开环态,这样闭环态减少,对染料荧光的淬灭程度就减少,用同样的激光弱光激发就能读出信息,从而到达双光子能量共振转移来实现双光子对信息的存储。该双光子诱导荧光调制可实现无损多层三维数据存储,实现超过 10 000 次的读取而不会影响存取数据,与其他数据写入和读取采用分散较远的不同波长相比,该系统写入数据和读取数据只需采用同一波长改变光强度。对于高效的双光子吸收采用改变光强度读取,可实现代替价格高昂的钛-蓝宝石飞秒级激光,这样就使得双光子三维存储更加容易。

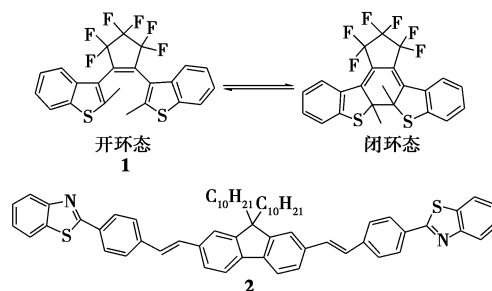


图 3 分子结构开环闭环态二芳烯 **1** 和苜衍生物 **2**^[32]

而在后续工作中 Corredor 等^[33]利用二芳烯闭环态通过分子间能量共振转移来控制苜衍生物发射强

度读出信息。可利用双光子诱导光致变色二芳烯形成异构体,在 350 ~ 517 nm 处形成新的吸收峰,演示了从高效双光子吸收的苋衍生物通过分子间能量共振转移给闭环态的光致变色化合物二芳烯,而实现双光子信息存储系统,这一存储层是利用二芳烯和 2 种苋的衍生物置于 PMMA-co-VBP 中而实现存储功能的。采用显微镜 20 × 物镜对 $\lambda = 800$ nm、 $P = 12.6$ mW 的飞秒级激光聚焦于混合物薄膜,通过手控改变曝光时间(1 ~ 10 s)及移动轴标位置来进行数据写入(点距离 15 μ m)。然后通过双光子荧光显微镜方法,使用低强度的 4 mW 和 20 × 物镜进行数据读出。实验结果显示,能通过改变曝光时间很好地控制数据点的存储与读出。Belfield^[34]研究了光致变色化合物 3,4-二-(2,4,5-三甲基噻吩-3-基)呋喃-2,5-二酮,也是采用能量共振转移的方式,研究了非键合作用分子中 Föster 距离和电子给体浓度对分子中电子给体与受体的影响,得出苋衍生物的存在大大提高了双折叠式二芳烯光致变色化合物的结构异构速度。通过混合苋衍生物和光致变色化合物有效的单光子-双光子吸收作用而产生能量共振转移,明显提高了光致变色化合物的光致变色反应速度,这将为基于光致变色化合物双光子信息存储提供有效的理论基础。

5 展望

目前双光子吸收诱导光致变色化合物主要有螺吡喃、二芳烯、乳精酸酐等,但是这类材料的双光子吸收截面相对还比较低,与传统的 D- π -A、D- π -D、A- π -A 及其更为复杂的具有 π 键的推电子、吸电子双光子吸收的化合物来比,在双光子吸收截面还有待于提高。

目前笔者所在实验室正在设计合成二芳烯尾端接传统的三苯胺类双光子吸收基团,并将其进行双光子吸收诱导光致变色研究,已取得了初步进展,但是还出现很多问题,如二芳烯接上三苯胺后的物质性质已经发生了显著不利于双光子吸收的颜色变深现象,二芳烯由于共轭链的增加在常温白光下出现变色反应,因此笔者所在课题组正在尝试选用更为合适的二芳烯链接双光子强吸收基团来实现双光子吸收诱导光致变色并在此基础上加以初步应用。

虽然双光子诱导光致变色有机化合物的研究目前还处在实验阶段,距离实际应用还有一段距离,但是双光子诱导光致变色化合物在三维信息存储和医学成像等方面已经显示巨大的发展潜力。另外,人

们在双光子诱导光致变色材料方面做了从理论研究实际应用的许多试探性工作,也取得重要的进展,但是未来双光子诱导光致变色化合物与其交叉学科方面的结合也还有很大的发展空间,例如双光子吸收有机光致变色材料纳米级及纳米复合材料、有机高分子光致变色材料、分子自组装、金属配合物等交叉领域的研究还有更诱人的前景。

参考文献

- [1] Kaiser W, Garrett C G B. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1961, 7: 229 - 231.
- [2] Peticolas W L, Rieckhoff K E. Double-photon excitation of organic molecules in dilute solution [J]. *J Chem Phys*, 1963, 39: 1347 - 1348.
- [3] Wang X M, Yang P, Xue G B, *et al.* Two-photon absorption and two-photon excited fluorescence of triphenylamine-based multibranching chromophores [J]. *Synth Met*, 2005, 155: 464 - 473.
- [4] Morel Y, Ibanez A, Nguefack C, *et al.* Nonlinear absorption spectra of transparent organic crystals for optical limiting applications at visible wavelengths [J]. *Synth Met*, 2000, 115: 265 - 268.
- [5] 袁大军, 周拥军, 蒋中伟, 等. 双光子激光三维微细加工及信息存储技术 [J]. *微纳电子技术*, 2003, 40(7): 173 - 176.
- [6] Miller M J, Wei S H, Parker I, *et al.* Two-photon imaging of lymphocyte motility and antigen response in intact lymph node [J]. *Science*, 2002, 296: 1869 - 1873.
- [7] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy [J]. *Science*, 1990, 248: 73 - 76.
- [8] Zhou W H, Kuebler S M, Braun K L, *et al.* An efficient two-photon-generated photo acid applied to positive-tone 3D microfabrication [J]. *Science*, 2002, 296: 1106 - 1109.
- [9] He G S, Tan L S, Zheng Q D, *et al.* Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications [J]. *Chem Rev*, 2008, 108: 1245 - 1330.
- [10] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Three-dimensional optical storage memory [J]. *Science*, 1989, 245: 843 - 845.
- [11] Pan G L, Fan M G, Fan P, *et al.* Enhancement of a two-photon absorption cross section (TPACS)—design and synthesis of a novel class of photochromic molecules with large TPACS [J]. *Chem Commun*, 2001: 1744 - 1745.
- [12] Belfield K D, Liu Y, Negres R A, *et al.* Two-photon photochromism of an organic material for holographic recording [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3663 - 3667.
- [13] Harada J, Uekusa H, Ohashi Y J. X-ray analysis of structural changes in photochromic salicylideneaniline crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5809 - 5810.
- [14] Dvornikov A S, Cokgor I, Wang M, *et al.* Materials and systems for two-photon 3-D ROM devices components [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, 1997, 20: 203 - 212.
- [15] Lee S K, Neckem D C. Two-photon radical-photoinitiator system based on iodinated benzospiropyrans [J]. *Chem Mater*, 1991, 3: 858 - 864.
- [16] Hu M H, Kawauchi S, Satoh M, *et al.* Two-photon photochromism of two simple chromene derivatives [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2002,

- 150:131 – 141.
- [17] Kim N, Yia K Y, Yoo S, *et al.* Synthesis and photochromic properties of phenanthropyran derivative substituted with styryl group [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2005, 170: 169 – 175.
- [18] Piech M, George M C, Bell N S, *et al.* Patterned colloid assembly by grafted photochromic polymer layers [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 1379 – 1382.
- [19] Konorov S O, Sidorov-Biryukov D A, Bugar I, *et al.* Femtosecond time-resolved two-photon absorption resonant four-wave mixing in three-dimensional spiropyran-PMMA samples [J]. *J Raman Spectrosc*, 2003, 34: 1013 – 1017.
- [20] Irie M. Diarylethenes for memories and switches [J]. *Chem Rev*, 2000, 100: 1685 – 1716.
- [21] Saita S, Yamaguchi T, Kawai T, *et al.* Two-photon photochromism of diarylethene dimer derivative [J]. *Chem Phys Chem*, 2005, 6: 2300 – 2306.
- [22] Pu S Z, Tang H H, Chen B, *et al.* Photochromic diarylethene for two-photon 3D optical storage [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3553 – 3557.
- [23] 唐火红, 周拥军, 蒋中伟, 等. 双光子吸收光致变色三维光存储实验研究 [J]. *中国激光*, 2005, 32: 92 – 96.
- [24] Corredor C C, Belfield K D, Bondar M V, *et al.* One- and two-photon photochromism of 3, 4-bis-(2, 4, 5-trimethyl-thiophen-3-yl) furan-2, 5-dione [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2006, 184: 177 – 183.
- [25] Harada J, Nakajima R, Ogawa K. X-ray diffraction analysis of photochromic reaction of fulgides: Crystalline state reaction induced by two-photon excitation [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7085 – 7091.
- [26] Khedhiri L, Corval A, Casalegno R, *et al.* Molecular conformation and structural changes in crystalline photochromism of 3-furylfulgide [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 7473 – 7478.
- [27] Dy J T, Maeda R, Nagatsuka Y, *et al.* A photochromic porphyrin-perinaphthothioindigo conjugate and its two-photon absorption properties [J]. *Chem Commun*, 2007: 5170 – 5172.
- [28] Naumov P, Sekine A, Uekusa H, *et al.* Structure of the photocolorized 2-(2', 4'-dinitrobenzyl) pyridine crystal: Two-photon induced solid-state proton transfer with minor structural perturbation [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 8540 – 8541.
- [29] Sasaki J, Phillips B J, Chen X, *et al.* Different dark conformations function in color-sensitive photosignaling by the sensory rhodopsin I-HtrI complex [J]. *Biophys J*, 2007, 92: 4045 – 4053.
- [30] Suzuki D, Sudo Y, Furutani Y, *et al.* Structural changes of salinibacter sensory rhodopsin I upon formation of the K and M photointermediates [J]. *Biochemistry*, 2008, 47: 12750 – 12759.
- [31] Dedecker P, Flors C, Hotta J, *et al.* 3D nanoscopy: Bringing biological nanostructures into sharp focus [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8330 – 8332.
- [32] Corredor C C, Huang Z L, Belfield K D. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 2910 – 2914.
- [33] Corredor C C, Huang Z L, Belfield K D, *et al.* Photochromic polymer composites for two-photon 3D optical data storage [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 5165 – 5173.
- [34] Belfield K D, Bondar M V, Corredor C C, *et al.* Two-photon photochromism of a diarylethene enhanced by Förster resonance energy transfer from two-photon absorbing fluorenes [J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7: 2514 – 2519. ■
- (上接第 30 页)
- [4] 白杨, 杜继超. 植物油型润滑油研究概况 [J]. *科技创新导报*, 2009(3): 14 – 16.
- [5] 叶斌, 陶德华. 绿色润滑剂的特点 [J]. *表面技术*, 2002, 31(3): 64 – 68.
- [6] 胡志孟, 刘麒荣. 硼化植物油的摩擦化学研究 [J]. *润滑与密封*, 1999(2): 57 – 58.
- [7] 韩恒文, 刘学宾. 植物油环境友好润滑油的改性研究进展 [J]. *润滑油*, 2008, 23(6): 6 – 13.
- [8] 曾小君, 郁燕萍. 新型非离子水性聚氨酯表面活性剂的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(3): 129 – 132.
- [9] 陈玉萍, 宁红梅, 崔秀兰. 菜籽油表面活性剂的制备研究 [J]. *内蒙古工业大学学报: 自然科学版*, 2004(3): 169 – 172.
- [10] 张云志. 聚合型阴离子表面活性剂及制备方法: 中国, 200610010283.3 [P]. 2006 – 07 – 13.
- [11] 大庆石油管理局技术开发实业公司. 应用天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法: 中国, ZL0010137.8 [P]. 2003 – 07 – 23.
- [12] 姚志刚, 戴云信, 周汉章, 等. 反应型表面活性剂: 蓖麻油酸甲酯硫酸铵的合成 [J]. *化学世界*, 2001(12): 641 – 643.
- [13] Hoechst A G. Surfactants based on modified castor oil fatty materials: EP, 582928 [P]. 1994 – 02 – 16.
- [14] Fok W Y, Hild D N, Petrick L M. Autoxidation of spin finishes [J]. *Textile Research Journal*, 2006, 76(8): 614 – 618.
- [15] 毛羽平, 秦怡生, 敖成钢. 国产涤纶 FDY 油剂的应用探索 [J]. *合成纤维工业*, 1999(2): 44 – 46.
- [16] 郝朋林, 周存, 刘燕君, 等. 湿法腈纶短纤维油剂的研制 [J]. *合成纤维工业*, 2006(4): 21 – 24.
- [17] 摩尔科技实业有限公司. 粘胶纤维油剂 [DB/OL]. <http://www.hxhgw.cn/buildHTML/buildHTMLfiles/pres/20088161544209.shtml>.
- [18] Yodice R, Lentz G A. Spin fiber lubricant compositions [DB/OL]. http://www.okpatent.us/frequency-narrowed_high_power_diode/spin_fiber_lubricant_compositions.shtml.
- [19] 吴江市良燕纺织助剂厂. 涤纶 FDY 纳米纺丝油剂及其制备方法: 中国, 200810018651.8 [P]. 2008 – 03 – 07.
- [20] 沃尔冈·贝克尔, 雷蒙德·马西西安德烈亚斯·利普曼. 精梳毛条生产用的纺丝油剂、用途及润滑羊毛的方法: 中国, ZL99812115.0 [P]. 2004 – 10 – 13.
- [21] Henkel, Kommanditgesellschaft Auf Aktien. Spinning preparations in the form of aqueous emulsions or aqueous solutions containing polymers: US, 5382372 [P]. 1996 – 02 – 13.
- [22] Henkel, Kommanditgesellschaft Auf Aktien. Spinning finishes for synthetic filament fibers: US, 6204353 [P]. 2001 – 03 – 20.
- [23] Allied Corporation. Polyamide yarn spin finish containing a glyceride and oxidized polyethylene: US, 4371658 [P]. 1983 – 02 – 01.
- [24] Allied Corporation. Soil resistant yarn finish for synthetic organic polymer yarn: US, 4283292 [P]. 1982 – 11 – 01.
- [25] Hall D N. Spin finish composition for polyamide and polyester yarns: US, 5232742 [P]. 1993 – 08 – 03. ■