

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780010101.5

[51] Int. Cl.

G11B 7/246 (2006.01)

G03H 1/02 (2006.01)

G11B 7/0065 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101405802A

[22] 申请日 2007.1.18

[21] 申请号 200780010101.5

[30] 优先权

[32] 2006.2.22 [33] US [31] 11/359,958

[86] 国际申请 PCT/US2007/001429 2007.1.18

[87] 国际公布 WO2007/097847 英 2007.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.22

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 克里斯托夫·G·厄尔本

尤金·P·博登 史晓蕾

凯瑟琳·L·朗利

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 吴培善 封新琴

权利要求书6页 说明书29页

[54] 发明名称

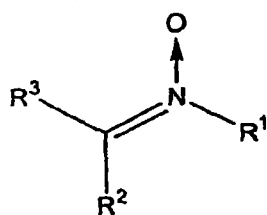
存储全息数据的方法和得自该方法的具有提高的数据存储寿命的制品

[57] 摘要

本发明提供存储全息数据的方法，所述方法包括：提供包含光化学活性染料的光学透明基底；利用全息干涉图案照射所述光学透明基底，其中该图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的第一光学可读数据；和活化所述光学透明基底，从而在剩余的光化学活性染料中形成连接到硝酞氧的分子内氢键，从而使光学可读数据稳定化。

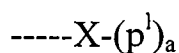
1. 存储全息数据的方法，所述方法包括：

步骤(A) 提供包含具有结构式(I)的光化学活性染料的光学透明基底，



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团，或 C_2 - C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团，或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和 "a" 是 1 或 2；

步骤(B) 利用全息干涉图案照射所述光学透明基底，其中该图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的光学可读数据；和

步骤(C) 活化所述光学透明基底，从而在剩余的光化学活性硝酮染料中形成连接到硝酮氧的分子内氢键，从而使光学可读数据稳定化。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述活化步骤包括以足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的第二波长和强度使剩余的光化学活性硝酮染料光活化。

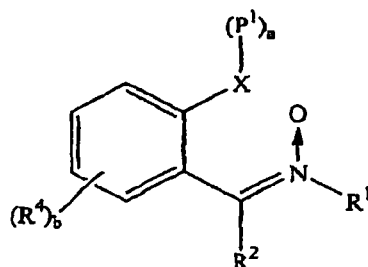
3. 权利要求 1 的方法，其中所述活化步骤包括以足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的热能量使剩余的光化学活性硝酮染料热活化。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述活化步骤包括将剩余的光化学活性硝酮染料暴露于其量足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的湿气中。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述活化步骤包括将剩余的光化学活性硝酮染料暴露于其量足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的氧中。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述光学透明基底是聚碳酸酯。

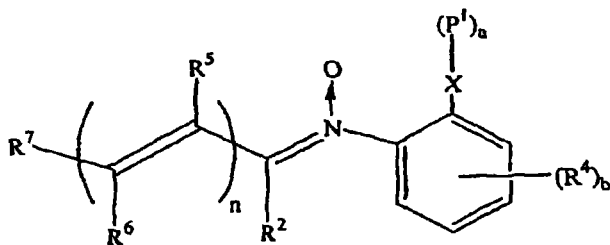
7. 权利要求 1 的方法, 其中所述光化学活性染料是具有结构式(II)的硝酮,



II

其中 R^1 是 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团;
 R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团; "a" 是 1 或 2; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团, 或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "b" 为 0~4 的整数, 包括端点。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述光化学活性染料是具有结构式(III)的硝酮,



III

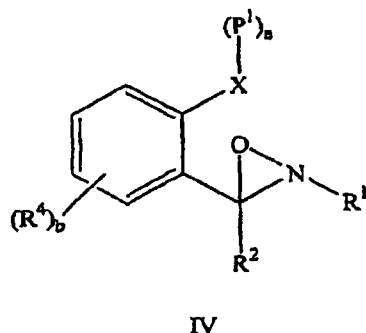
其中 R^2 是氢, C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团, 或 C_2 - C_{30} 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团; "a" 是 1 或 2; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; "b" 为 0~4 的整数, 包括端点; R^5 、 R^6 和 R^7 每次出现时独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团, 或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "n" 为 0~4 的整数, 包括端点。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述光化学活性染料是芳族硝酮, 其选自邻-(叔丁氧基羰基氧基)苯基-N-苯基硝酮、邻-(2-硝基苄氧基)苯基-N-苯基硝酮、邻-(三异丙基甲硅烷基氧基羰基氧基)苯基-N-苯基硝酮, 及其组合。

10. 权利要求 1 的方法, 其中所述光产物是氧氮杂环丙烷。

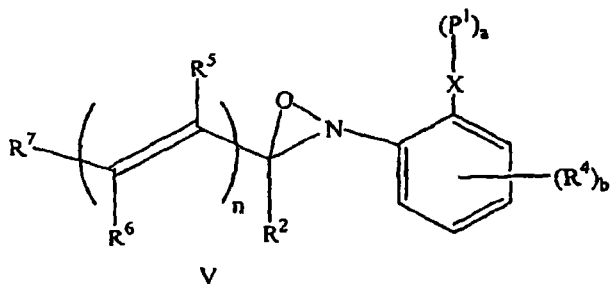
11. 权利要求 1 的方法, 其中所述光产物是芳族氧氮杂环丙烷。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述芳族氧氮杂环丙烷具有结构式(IV)



其中 R^1 是 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团;
 R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团; "a" 为 1 或 2; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "b" 为 0~4 的整数, 包括端点。

13. 权利要求 11 的方法, 其中所述芳族氧氮杂环丙烷具有结构式(V),



其中 R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团; "a" 是 1 或 2; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; "b" 为 0~4 的整数, 包括端点; R^5 、 R^6 和 R^7 每次出现时独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "n" 为 0~4 的整数, 包括端点。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一波长为约 375 纳米~约 450 纳米。

15. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一波长为约 450 纳米~约 550 纳米。

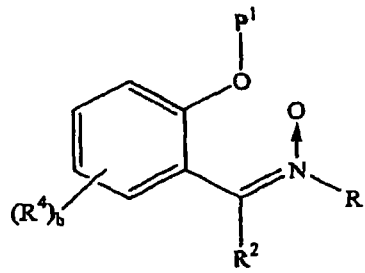
16. 权利要求 2 的方法, 其中所述第二波长比所述第一波长长, 且所述第二波长为约 450 纳米~约 1500 纳米。

17. 权利要求 2 的方法, 其中所述第二波长比所述第一波长长, 且所述第二波长为约 550 纳米~约 1500 纳米。

18. 权利要求 2 的方法, 其中所述第二波长比所述第一波长短, 且所述第二波长为约 10 纳米~约 400 纳米。

19. 存储全息数据的方法, 所述方法包括:

步骤(A) 提供包含具有结构式(VI)的光化学活性硝酮的光学透明基底,



VI

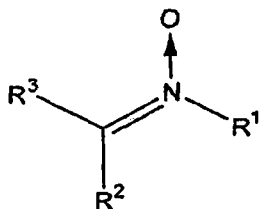
其中 R^1 是 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团;
 R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; P^1 是有
 机保护基团; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基
 团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "b" 为 0~4 的整数, 包括端点;

步骤(B) 利用全息干涉图案照射所述光学透明基底, 其中该图案具有
 第一波长和强度, 所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将
 所述光化学活性硝酮的至少一些转化为光化学活性硝酮的光产物, 并在被
 照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化, 从
 而产生相应于该体积元素的第一光学可读数据; 和

步骤(C) 活化所述光学透明基底, 从而在剩余的光化学活性硝酮染料
 中形成连接到硝酮氧的分子内氢键, 从而使光学可读数据稳定化。

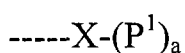
20. 光学写入/读取方法, 所述方法包括:

步骤(A) 利用全息干涉图案照射包含具有结构式(I)的光化学活性染料
 的光学透明基底,



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30}
 芳族基团; R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基
 团; 和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是

有机保护基团, 和"a"为 1 或 2; 其中所述图案具有第一波长和强度, 所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物, 并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化, 从而产生相应于该体积元素的第一光学可读数据; 其中所述全息干涉图案通过同时用第一波长的两束干涉光束照射所述光学透明基底而产生;

步骤(B) 活化所述光学透明基底, 从而在剩余的光化学活性硝酮染料中形成连接到硝酮氧的分子内氢键, 从而使光学可读数据稳定化; 和

步骤(C) 用读取光束照射该光学透明基底, 并通过探测衍射光而读取所述光学可读数据。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述两束干涉光束包括对应于数据的信号光束和不对应于数据的参比光束。

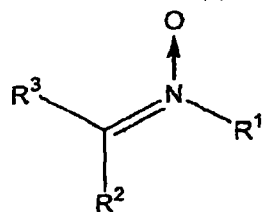
22. 权利要求 20 的方法, 其中所述读取光束的波长偏离信号光束的波长 0 纳米~约 400 纳米。

23. 权利要求 20 的方法, 其中所述第一波长、第二波长和读取光束都具有不同的波长。

24. 数据存储介质, 其包括:

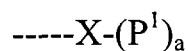
光学透明塑料; 和

具有结构式(I)的光化学活性染料



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



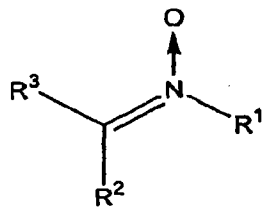
其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团, 和"a"为 1 或 2。

25. 数据存储介质, 在该介质内存储至少一种光学可读数据, 所述数据

存储介质包括:

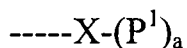
光学透明塑料;

具有结构式(I)的光化学活性染料,



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 脂肪族基团、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 脂环族基团或 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 芳族基团; R^2 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 脂肪族基团、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 脂环族基团或 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 芳族基团; 和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团, 和 "a" 为 1 或 2;

衍生自所述光化学活性染料的光产物; 和

衍生自所述光化学活性染料、所述光产物或其组合的光稳定产物;

其中所述光学可读数据以在所述光学透明基底的至少一个体积元素内构图的全息图的形式存储。

存储全息数据的方法和 得自该方法的具有提高的数据存储寿命的制品

背景技术

本申请涉及存储全息数据的方法。此外，本申请涉及得自该方法的具有提高的数据存储寿命的全息数据存储介质和制品。

全息存储是全息图形式的数据存储，所述全息图是通过两束光的交会在光敏介质中产生的三维干涉图的图像。包含数字编码数据的信号光束与参比光束叠加，从而在介质体积范围内形成干涉图，导致化学反应，所述化学反应改变或调节介质的折射率。这种调节用于以全息图的形式记录来自信号的强度和相位信息。然后可通过将存储介质仅暴露于参比光束而取回该全息图，参比光束与存储的全息数据相互作用产生再现的信号光束，其与用于存储全息图像的初始信号光束成比例。因此，在全息数据存储中，数据通过三维干涉图而遍布介质的整个体积存储。

每个全息图的任何地方都可含有 1 至 1×10^6 或更多比特的数据。全息存储相对于基于表面的存储格式(包括 CD 或 DVD)的一个明显优点是，可使用多路复用技术(例如通过改变信号和/或参比光束角度、波长或介质位置)将大量的全息图以重叠的方式存储在光敏介质的相同体积内。但是，将全息存储作为可行技术实现的主要障碍是开发可靠的和经济上可行的存储介质。

早期的全息存储介质使用无机光折射晶体，例如掺杂的或不掺杂的铌酸锂(LiNbO₃)，其中入射光使折射率改变。这些折射率的改变是由于：光诱导的建立和接下来的电子诱捕，导致产生感生内电场，其通过线型电光效应(linear electro-optic effect)最终改变折射率。但是，LiNbO₃是昂贵的，显示出相对较差的功效，会经时褪色，并需要厚晶体来观察折射率的任何显著改变。

因此，需要改善的全息数据存储方法和能够借以获得提高的全息数据存储能力的材料。此外，也需要提高存储的全息数据的寿命的方法，从而使得例如数据不被热擦除，或者当环境光入射到数据存储介质时不被擦除，

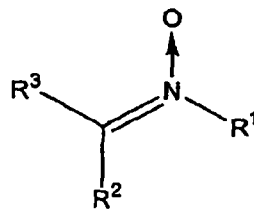
或者在读取过程中不被擦除。

发明内容

本发明公开在具有提高的数据存储寿命的存储介质中存储全息数据的方法，和使用该方法制造的制品。

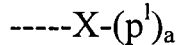
一方面，本发明提供存储全息数据的方法，所述方法包括：

步骤(A) 提供包含具有结构式(I)的光化学活性染料的光学透明基底，



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团，或 C_2 - C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团，或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



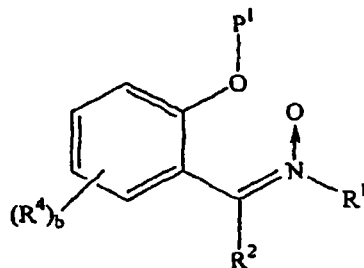
其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和 "a" 是 1 或 2；

步骤(B) 利用全息干涉图案照射所述光学透明基底，其中该图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的光学可读数据；和

步骤(C) 活化所述光学透明基底，从而在剩余的光化学活性硝酮染料中形成连接到硝酮氧的分子内氢键，从而使光学可读数据稳定化。

另一方面，本发明提供存储全息数据的方法，所述方法包括：

步骤(A) 提供包含具有结构式(VI)的光化学活性硝酮的光学透明基底，



VI

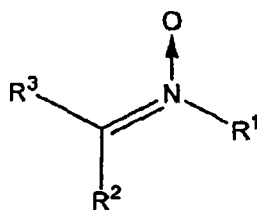
其中 R^1 是 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团； P^1 是有机保护基团； R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和 "b" 为 0~4 的整数，包括端点；

步骤(B) 利用全息干涉图案照射所述光学透明基底，其中该图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性硝酮的至少一些转化为光化学活性硝酮的光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的第一光学可读数据；和

步骤(C) 活化所述光学透明基底，从而在剩余的光化学活性硝酮染料中形成连接到硝酮氧的分子内氢键，从而使光学可读数据稳定化。

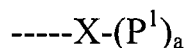
另一方面，本发明提供光学写入/读取方法，所述方法包括：

步骤(A) 利用全息干涉图案照射包含具有结构式(I)的光化学活性染料的透明基底，



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和 "a" 为 1 或 2；其中所述图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的

至少一些转化为光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的第一光学可读数据；其中所述全息干涉图案通过同时用第一波长的两束干涉光束照射所述光学透明基底而产生；

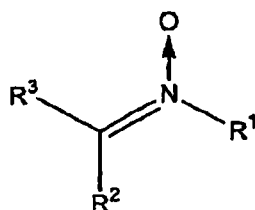
步骤(B) 活化所述光学透明基底，从而在剩余的光化学活性硝酮染料中形成连接到硝酮氧的分子内氢键，从而使光学可读数据稳定化；和

步骤(C) 用读取光束照射该光学透明基底，并通过探测衍射光而读取所述光学可读数据。

另一实施方式中，本发明提供数据存储介质，其包括：

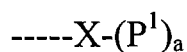
光学透明塑料；和

具有结构式(I)的光化学活性染料



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团

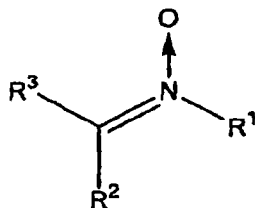


其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和 "a" 为 1 或 2。

在又一实施方式中，本发明提供数据存储介质，在该介质内存储至少一种光学可读数据，所述数据存储介质包括：

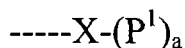
光学透明塑料；

具有结构式(I)的光化学活性染料，



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1-C_{30} 脂肪族基团、 C_3-C_{30} 脂环族基团或 C_2-C_{30} 芳族基团； R^2 是氢、 C_1-C_{30} 脂肪族基团、 C_3-C_{30} 脂环族基团或 C_2-C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中 X 每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和“a”为 1 或 2；

衍生自所述光化学活性染料的光产物；和

衍生自所述光化学活性染料、所述光产物或其组合的光稳定产物；

其中所述光学可读数据以在所述光学透明基底的至少一个体积元素内构图的全息图的形式存储。

参考随后的具体实施方式可更容易地理解本发明的这些和其它特征、方面和优势。

具体实施方式

通过参考 2005 年 6 月 23 日公开的美国专利申请 2005/0136333(序号 10,742,461)、2004 年 9 月 30 日提交的共同未决申请 10/954,779 和 2005 年 10 月 27 日提交的序号为 11/260806 的共同未决申请可更清楚地理解本发明的一些方面和本申请使用的通用科学原理，在此引入上述专利申请的全文作为参考。应当注意的是，对于本申请中术语的解释和含义，在本申请和在此引入作为参考的任何文件之间存在矛盾的情况下，采用本申请提供的限定或解释解决该矛盾。

本申请所使用的术语“芳族基团”是指包括至少一个芳基的化合价至少为 1 的原子排列。该包括至少一个芳基的化合价至少为 1 的原子排列包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧，或可只由碳和氢组成。如本申请所使用的，术语“芳族基团”包括但不限于苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基与联苯基。如上所述，芳族基团包含至少一个芳基。所述芳基总是为具有 $4n+2$ 个“离域”电子的环状结构，其中“n”是等于 1 或更大的整数，如苯基 ($n=1$)、噻吩基 ($n=1$)、呋喃基 ($n=1$)、萘基 ($n=2$)、萘基 ($n=2$)、蒽基 ($n=3$) 等所示。所述芳族基团也可包括非芳族部分。例如，苜基是包含苯环(芳基)和亚甲基(非芳族部分)的芳族基团。类似地，四氢萘基是包含稠合到非芳族部分 $-(CH_2)_4-$ 上的芳基 (C_6H_3) 的芳族基团。为了方便起见，本申请将术语“芳族基

团”定义为包括多种官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代芳族基团、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如, 4-甲基苯基是包含甲基的 C₇ 芳族基团, 甲基是烷基官能团。类似地, 2-硝基苯基是包含硝基的 C₆ 芳族基团, 硝基为官能团。芳族基团包括卤化芳族基团如 4-三氟甲基苯基、六氟亚异丙基双(4-苯-1-基氧基)(即-OPhC(CF₃)₂PhO-)、4-氯甲基苯-1-基、3-三氟乙烯基-2-噻吩基、3-三氯甲基苯-1-基(即 3-CCl₃Ph-)、4-(3-溴丙-1-基)苯-1-基(即 4-BrCH₂CH₂CH₂Ph-)等。芳族基团的其它实例包括 4-烯丙氧基苯-1-氧基、4-氨基苯-1-基(即 4-H₂NPh-)、3-氨基羰基苯-1-基(即 NH₂COPh-)、4-苯甲酰基苯-1-基、二氰基亚甲基双(4-苯-1-基氧基)(即-OPhC(CN)₂PhO-)、3-甲基苯-1-基、亚甲基双(4-苯-基氧基)(即-OPhCH₂PhO-)、2-乙基苯-1-基、苯基乙烯基、3-甲酰基-2-噻吩基、2-己基-5-咪喃基、六亚甲基-1,6-双(4-苯-1-基氧基)(即-OPh(CH₂)₆PhO-)、4-羟基甲基苯-1-基(即 4-HOCH₂Ph-)、4-巯基甲基苯-1-基(即 4-HSCH₂Ph-)、4-甲基硫代苯-1-基(即 4-CH₃SPh-)、3-甲氧基苯-1-基、2-甲氧基羰基苯-1-基氧基(即甲基水杨基)、2-硝基甲基苯-1-基(即 2-NO₂CH₂Ph)、3-三甲基甲硅烷基苯-1-基、4-叔丁基二甲基甲硅烷基苯-1-基、4-乙烯基苯-1-基、亚乙烯基双(苯基)等。术语“C₃-C₁₀ 芳族基团”包括包含至少 3 个但不超过 10 个碳原子的芳族基团。芳族基团 1-咪唑基(C₃H₂N₂-)表示 C₃ 芳族基团。苜基(C₇H₇-)表示 C₇ 芳族基团。

本申请所使用的术语“脂环族基团”是指包括非芳族的环状原子排列的化合价至少为 1 的基团。本申请所定义的“脂环族基团”不包含芳基。“脂环族基团”可包含一个或多个非环部分。例如, 环己基甲基(C₆H₁₁CH₂-)是包含环己基环(其原子排列为环状但不为芳族)和亚甲基(非环部分)的脂环族基团。所述脂环族基团可包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧, 或可只由碳和氢组成。为了方便起见, 本申请限定术语“脂环族基团”包括多种官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如, 4-甲基环戊-1-基是包含甲基的 C₆ 脂环族基团, 甲基是烷基官能团。类似地, 2-硝基环丁-1-基是包含硝基的 C₄ 脂环族基团, 硝基为官能团。脂环族基团可包含一个或多个可相同或不同的卤原子。卤原子包括如氟、氯、溴和碘。包含一个或多个卤原子的脂环族基团包括 2-三氟甲基环己-1-基、4-溴二氟甲基环

辛-1-基、2-氯二氟甲基环己-1-基、亚六氟异丙基-2,2-双(环己-4-基)(即 $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$)、2-氯甲基环己-1-基、3-亚二氟甲基环己-1-基、4-三氟甲基环己-1-基氧基、4-溴二氯甲基环己-1-基硫代、2-溴甲基环戊-1-基、2-溴丙基环己-1-基氧基(例如 $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$)等。脂环族基团的其它实例包括4-烯丙氧基环己-1-基、4-氨基环己-1-基(即 $H_2NC_6H_{10}-$)、4-氨基羰基环戊-1-基(即 $NH_2COC_5H_8-$)、4-乙酰氧基环己-1-基、2,2-二氰基亚异丙基双(环己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$)、3-甲基环己-1-基、亚甲基双(环己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$)、1-乙基环丁-1-基、环丙基乙烯基、3-甲酰基-2-四氢呋喃基、2-己基-5-四氢呋喃基、六亚甲基-1,6-双(环己-4-基氧基)(即 $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$)、4-羟基甲基环己-1-基(即 $4-HOCH_2C_6H_{10}-$)、4-巯基甲基环己-1-基(即 $4-HSCH_2C_6H_{10}-$)、4-甲基硫代环己-1-基(即 $4-CH_3SC_6H_{10}-$)、4-甲氧基环己-1-基、2-甲氧基羰基环己-1-基氧基($2-CH_3OCOC_6H_{10}O-$)、4-硝基甲基环己-1-基(即 $NO_2CH_2C_6H_{10}-$)、3-三甲基甲硅烷基环己-1-基、2-叔丁基二甲基甲硅烷基环戊-1-基、4-三甲氧基甲硅烷基乙基环己-1-基(例如 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C_6H_{10}-$)、4-乙烯基环己-1-基、亚乙烯基双(环己基)等。术语“ C_3-C_{10} 脂环族基团”包括包含至少3个但不超过10个碳原子的脂环族基团。脂环族基团2-四氢呋喃基(C_4H_7O-)表示 C_4 脂环族基团。环己基甲基($C_6H_{11}CH_2-$)表示 C_7 脂环族基团。

本申请所使用的术语“脂族基团”是指由线型或支化的非环原子排列组成的化合价至少为1的有机基团。脂族基团定义为包含至少一个碳原子。构成所述脂族基团的原子排列可包括杂原子如氮、硫、硅、硒和氧，或可仅由碳和氢组成。为了方便起见，术语“脂族基团”在本申请中定义为，作为“线型或支化的非环原子排列”的一部分，包括多种官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如，4-甲基戊-1-基是包含甲基的 C_6 脂族基团，甲基为烷基官能团。同样地，4-硝基丁-1-基是包含硝基的 C_4 脂族基团，硝基为官能团。脂族基团可为包含一个或多个可以相同或不同的卤原子的卤代烷基。卤原子包括例如氟、氯、溴和碘。包括一个或多个卤原子的脂族基团包括卤代烷基三氟甲基、一溴二氟甲基、一氯二氟甲基、亚六氟异丙基、氯甲基、亚二氟乙烯基、三氟甲基、溴二氯甲基、溴乙基、2-溴三亚甲基(如 $-CH_2CHBrCH_2-$)等。脂族基团的其它实例包括烯丙

基、氨基羰基(即-CONH₂)、羰基、2,2-二氰基亚异丙基(即-CH₂C(CN)₂CH₂-)、甲基(即-CH₃)、亚甲基(即-CH₂-)、乙基、亚乙基、甲酰基(即-CHO)、己基、六亚甲基、羟甲基(即-CH₂OH)、巯基甲基(即-CH₂SH)、甲基硫代(即-SCH₃)、甲基硫代甲基(即-CH₂SCH₃)、甲氧基、甲氧基羰基(即 CH₃OCO-)、硝基甲基(即-CH₂NO₂)、硫代羰基、三甲基甲硅烷基(即(CH₃)₃Si-)、叔丁基二甲基甲硅烷基、3-三甲氧基甲硅烷基丙基(即(CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂-)、乙烯基、亚乙烯基等。作为其它实例, C₁-C₁₀ 脂族基团包含至少一个但不超过 10 个碳原子。甲基(即 CH₃-)是 C₁ 脂族基团的实例。癸基(即 CH₃(CH₂)₉-)是 C₁₀ 脂族基团的实例。

本申请所使用的术语“光化学反应性”和“光化学活性”具有相同的含义并且为可互换的术语。

本申请所使用的术语“光稳定产物”是指与相应的光化学活性化学物质相比表现出更大的光稳定性的反应产物, 所述反应产物衍生自所述相应的光化学活性化学物质。例如, 光化学活性硝酮染料的质子化得到反应产物, 为相应的质子化硝酮。质子化硝酮为“光稳定产物”, 这是因为, 与衍生出质子化硝酮的未质子化的光化学活性硝酮染料相比, 它表现出更大的平均光稳定性。

本申请所定义的适用于光学透明基底或光学透明塑料的术语“光学透明”是指该基底或塑料的吸光度小于 1。即在约 300 至 800 纳米范围内的至少一种波长下, 至少 10% 的入射光透过该材料。例如, 当配置为具有适用于全息数据存储的厚度的膜时, 所述膜在约 300 至 800 纳米范围内的至少一种波长下显示出小于 1 的吸光度。

本申请所定义的术语“体积元素”是指整个体积的三维部分。

本申请所定义的术语“光学可读数据”可理解为, 以在光学透明基底的一个或多个体积元素内构图(pattern)的全息图的形式存储的数据。

本申请所用的术语“提高的寿命”是指提高的数据稳定性(data robustness)。例如, 根据本发明的方法稳定化的光学可读数据可经受增加的、光学可读数据的读出循环次数, 而相对于相应的未稳定化的光学可读数据没有性能劣化。

如上所述, 全息数据存储依赖于引入光学透明基底折射率的区域化变化作为存储全息图的手段, 所述光学透明基底包括光化学活性染料。在未

暴露于电磁辐射的体积元素的情况下，或者在光化学活性染料在整个体积元素内反应程度相同的体积元素的情况下，光学透明基底单个积元素内的折射率在整个体积元素内可保持恒定。认为在全息数据写入过程中已暴露于电磁辐射的大多数体积元素包含多重全息图案，从而体积元素内的折射率将在该体积元素中发生变化。在体积元素内的折射率在该体积元素中发生变化的情况下，可方便地将该体积元素视为具有“平均折射率”，该“平均折射率”可与辐射前相应的体积元素的折射率进行比较。因而，在一种实施方案中，光学可读数据包括至少一种体积元素，其折射率不同于辐射前光学透明基底相应体积元素的折射率。通过以渐变方式(graded fashion)(连续正弦变化(continuous sinusoidal variations))而非不连续步骤(discrete step)方式局部改变数据存储介质的折射率，然后利用诱导变化(induced change)作为衍射光学元素(diffractive optical element)，从而实现数据存储。

本申请所限定的术语 $M/\#$ 表示数据存储介质的容量，并可作为与多重全息图的总数量的函数进行测量，该多重全息图可在给定的衍射效率下记录在数据存储介质的体积元素上。 $M/\#$ 取决于多种参数，例如折射率的变化(Δn)、介质厚度和染料浓度。本申请中会进一步描述这些术语。 $M/\#$ 如方程(1)所示定义：

$$M/\# = \sum_{i=1}^N \sqrt{\eta_i} \quad \text{方程(1)}$$

其中 η_i 为第 i 个全息图的衍射效率， N 为记录的全息图的数量。用于试验样品在选定波长(例如 532 nm 或 405 nm)下的 $M/\#$ 测量的实验步骤包括将试验样品定位在计算机控制的旋转台(rotary stage)上。旋转台具有例如约 0.0001 度的高的角度分辨率。 $M/\#$ 测量包括两步：记录和读取。在记录时，多重平面波全息图记录在同一样品上的同一位置处。平面波全息图是由信号光束和参比光束产生的记录干涉图。信号光束和参比光束彼此相干。信号光束和参比光束均为平面波，具有相同的能量和光束尺寸，入射在样品上的同一位置处，并沿相同的方向偏振。通过转动样品，记录多重平面波全息图。两个相邻的全息图之间的角度间隔为约 0.2 度。选择该间隔，使得在复加其它全息图时它们对先前记录的全息图的影响最小，并同时有效利用介质的全部容量。在 $M/\#$ 测量中每个全息图的记录时间通常相同。在读取时，阻断信号光束。使用参比光束和放大光探测器测量衍射信号。通过使

样品以约 0.004 度的步长转过记录角度范围，来测量衍射功率。用于读取的参比光束的功率通常比记录时用光束的功率小约 2-3 个数量级。这使得读取时使全息图的擦除最小化，同时保留了可测量的衍射信号。根据该衍射信号，可由全息图记录角度处的衍射峰识别所述多重全息图。然后利用方程(2)计算第 i 个全息图的衍射效率 η_i ：

$$\eta_i = \frac{P_{i, \text{衍射}}}{P_{\text{参比}}} \quad \text{方程(2)}$$

其中 $P_{i, \text{衍射}}$ 为第 i 个全息图的衍射功率。然后利用全息图的衍射效率和方程(1)计算 M/#。从而，可使用全息平面波表征体系检测数据存储材料的特性，特别是多重全息图的特性。此外，数据存储材料的特性还可通过测量衍射效率来确定。

全息图形式的数据的存储容量(M/#)还直接与读取数据所用的波长下每单位染料密度的折射率变化($\Delta n/N_0$)和写入全息图形式的数据所用的给定波长下的吸收截面(σ)之比成正比。每单位染料密度的折射率变化由辐射前体积元素的折射率减去辐射后同一体积元素的折射率的差值与染料分子的密度之比得到。每单位染料密度的折射率变化的单位为(厘米)³。因此，在一种实施方案中，光学可读数据包括至少一种体积元素，其中该至少一种体积元素的每单位染料密度的折射率变化和该至少一种光化学活性染料的吸收截面之比至少为约 10^{-5} ，以厘米为单位表示。

灵敏度(S)是使用一定量的光通量(F)记录的全息图的衍射效率的量度。光通量(F)由光强度(I)和记录时间(t)的乘积给定。在数学上，灵敏度由方程(3)得到：

$$S = \frac{\sqrt{\eta}}{I \cdot t \cdot L} \quad (\text{cm/J}) \quad \text{方程(3)}$$

其中 I 为记录光束的强度，“t”为记录时间，L 为记录(或数据存储)介质(如盘片)的厚度， η 为衍射效率。衍射效率由方程(4)得到：

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot L}{\lambda \cdot \cos(\theta)} \right) \quad \text{方程(4)}$$

其中 λ 为记录介质中的光波长， θ 为介质中的记录角度， Δn 为记录过程产生的光栅的折射率差，其中染料分子经历光化学转化。

吸收截面为原子或分子吸收特定波长光的能力的量度，并以平方厘米/分子为单位测量。吸收截面通常由 $\sigma(\lambda)$ 表示，并受如方程(5)所示的光学薄

样品的比耳-朗伯定律约束:

$$\sigma(\lambda) = \ln(10) \frac{\text{吸光度}(\lambda)}{N_0 \cdot L} (\text{cm}^2) \quad \text{方程(5)}$$

其中 N_0 为每立方厘米的分子浓度, L 为样品厚度, 以厘米计。

量子效率(QE)为每个给定波长的吸收光子的光化学跃迁几率的量度。因而, 量子效率给出了使用入射光实现给定光化学转化(也称为漂白过程)的效率的量度。QE 由方程(6)得到:

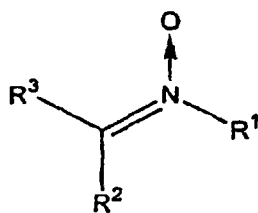
$$QE = \frac{hc/\lambda}{\sigma \cdot F_0} \quad \text{方程(6)}$$

其中 “h” 为普朗克常数, “c” 为光速, $\sigma(\lambda)$ 为波长 λ 下的吸收截面, F_0 为漂白通量(bleaching fluence)。参数 F_0 由光强度(I)和表征漂白过程的时间常数(τ)的乘积给定。

光化学活性染料是使得能够以第一波长将全息图“写入”光学透明基底的一种染料。此外, 光化学活性染料应该使得已经以第一波长写入到光学透明基底的全息图在“读取”时不被擦除。期望使用使得能够在约 300-800 nm 的波长下将全息干涉图案“写入”光学透明基底的染料。

在一种实施方案中, 光化学活性染料具有光吸收共振, 其特征在于, 与最大吸收相关的中心波长和小于 500 nm 的谱宽(半峰全宽, FWHM)。通常, 该光化学活性染料在暴露于波长在吸收范围内的光时发生光诱导化学反应, 从而形成至少一种光产物。该反应可为光分解反应如氧化、还原, 或断键形成较小的组成, 或分子重排如 σ 迁移重排, 或加成反应, 包括周环环加成(pericyclic cycloaddition)。因此, 在一种实施方案中, 实现全息图形式的数据存储, 其中在改性的光学透明基底内将光产物图案化(例如以渐变方式), 从而提供至少一种光学可读数据。

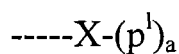
在一种实施方式中, 光化学活性染料是具有结构式(I)的光化学活性硝酮染料,



I

其中 R^1 和 R^3 独立地为 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团, 或 C_2 - C_{30}

芳族基团； R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团，或 C_2 - C_{30} 芳族基团；和基团 R^1 和 R^3 中的至少一个包括邻近硝酮氧的基团



其中X每次出现时独立地为氧原子、氮原子、硫原子或硒原子； P^1 是有机保护基团，和"a"是1或2。

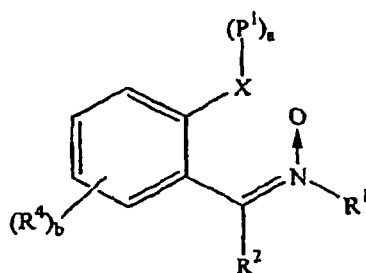
基团 $\text{-----X-(p}^1\text{)}_a$ 表示受保护的氢键给体基团，例如羟基(-OH)、巯基(-SH)、硒醇基(-SeH)，或氨基(-NH)。基团 P^1 是合适的有机保护基团，例如三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙酰基、三氟乙酰基、苯甲酰基、对硝基苯甲酰基、邻-硝基苄基、叔丁氧基羰基、三甲基甲硅烷基氧基羰基等。基团 $\text{-----X-(p}^1\text{)}_a$ 的实例是三甲基甲硅烷基氧基($X=O$, $P^1=Si(Me)_3$, "a" = 1)、三甲基甲硅烷基氧基羰基氧基($X=O$, $P^1=COOSi(Me)_3$, "a" = 1)、叔丁氧基羰基氧基($X=O$, $P^1=COOC(Me)_3$, "a" = 1)、邻-硝基苄氧基($X=O$, $P^1=CH_2$ (邻硝基苄基), "a" = 1)、双三甲基甲硅烷基氨基($X=N$, $P^1=Si(Me)_3$, "a" = 2)等。所说的，基团 $\text{-----X-(p}^1\text{)}_a$ 邻近硝酮氧。这是指来自于基团 $\text{-----X-(p}^1\text{)}_a$ 脱保护(即用氢取代有机保护基团)的基团 -----X-(H)_3 能够与硝酮氧形成分子内氢键。分子内氢键的形成导致包括分子内氢键的环结构。虽然各种环尺寸都是可能下，导致形成5-和6-元环的分子内氢键是尤其优选的。

在一种实施方式中，使用包括两种或更多种具有结构式(I)的光化学活性硝酮染料的组合。

光化学活性硝酮是用于制造全息数据存储制品的特别有效的化合物。在一种实施方案中，光化学活性硝酮具有所需的光学特性，例如其在数据存储和取出时所用的读取和写入波长的吸收截面较低，同时具有较高的折射率变化和/或较高的光诱导反应的量子效率。由于灵敏度直接与量子效率和折射率变化(定义为 Δn)的乘积成正比，所以高量子效率还带来较高的灵敏度。数据以全息图的形式写入包含光化学活性染料的光学透明基底是由于该染料在写入波长下经历部分光化学转化，从而产生包含至少一种光学可读数据的改性的光学透明基底。“写入波长”相应于用于照射光学透明基底的全息干涉图案的波长。染料掺杂数据存储材料(本申请中为包含光化学活性染料的光学透明基底)的灵敏度取决于染料的浓度(N_0)、染料在记录波长下的吸收截面、光化学跃迁的量子效率QE、和单位染料密度的染料分子

的折射率变化($\Delta n_0/N_0$)。然而,随着染料浓度和吸收截面的乘积增大,染料掺杂存储材料趋于变得不透明,从而阻碍了记录和读取。因而,在一种实施方案中,所关注的用于实现高 M/# 的光化学活性硝酮是那些在写入数据所用的波长下经历伴随有高折射率变化和高量子效率的有效光化学转化的材料,所述波长是从染料的紫外-可见主吸收峰中除去的波长。光化学活性硝酮染料的一种实例是 SIPN(α -苯乙烯基异丙基硝酮),其在波长为 405nm 的光照射下以高量子效率(QE 大于 0.1)重排成氧氮杂环丙烷。认为具有结构式 (I) 的硝酮染料具有写入数据的能力和类似于常规硝酮例如 SIPN 的特性,而且具有另外的优点:在活化之后它们由于与硝酮氧形成至少一个分子内氢键而自稳定化(基团-----X-(p¹)_a 脱保护得到基团-----X-(H)_a)。

在本发明的一种实施方式中,光化学活性染料是具有结构式(II)的硝酮,

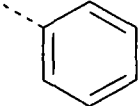
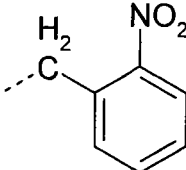
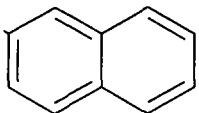
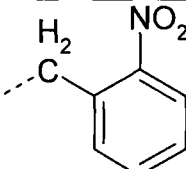
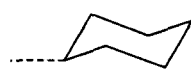
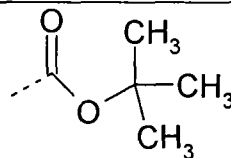


II

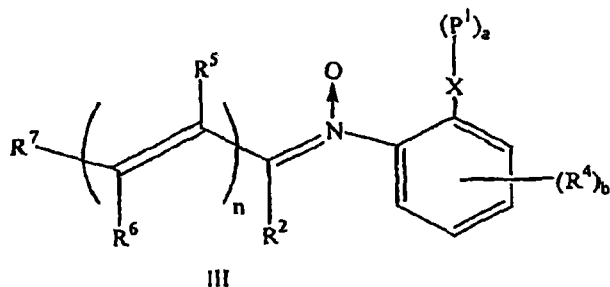
其中 R¹ 是 C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团; R² 是氢、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P¹ 是有机保护基团; "a" 为 1 或 2; R⁴ 是卤素、硝基、羟基、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团; 和 "b" 为 0~4 的整数,包括端点。合适的具有结构式(II)的硝酮的实例如表 1 中所示。

表 1 光化学活性硝酮(II)的实例

表目	R1	R2	R4	X	P1	a	b
(II)-a		H	---	O	Si(Me) ₃	1	0
(II)-b		H	---	S	Si(Me) ₃	1	0

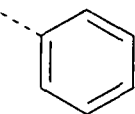
(II)-c		H	---	Se	Si(Me) ₃	1	0
(II)-d	--C(CH ₃) ₃	CH ₃	4-CN	O		1	1
(II)-e		H	---	N		2	0
(II)-f		H	4-Me	O		1	1

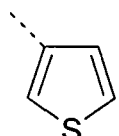
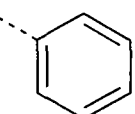
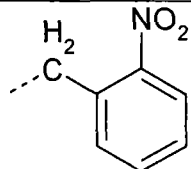
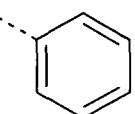
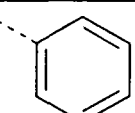
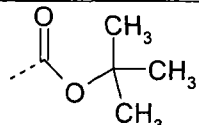
在本发明的另一实施方式中，光化学活性染料是具有结构式(III)的硝酮，



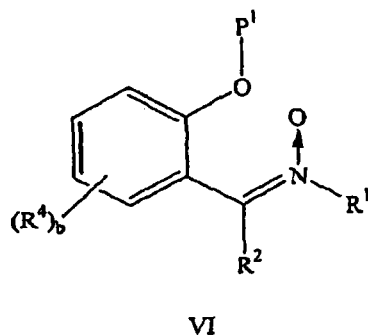
其中 R² 是氢、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团、C₂-C₃₀ 芳族基团；X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子；P¹ 是有机保护基团；"a" 为 1 或 2；R⁴ 是卤素、硝基、羟基、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；"b" 为 0~4 的整数，包括端点；R⁵、R⁶ 和 R⁷ 每次出现时独立地为氢、卤素、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；和 "n" 为 0~4 的整数，包括端点。合适的具有结构式(III)的硝酮的实例如表 2 中所示。

表 2 光化学活性硝酮(III)的实例

表目	R2	R4	R5	R6	R7	X	P1	a	b	n
(III)-a	---	---	---	H		O	Si(Me) ₃	1	0	0

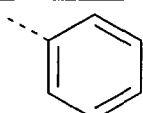
(III)-b	---	---	---	H		O	Si(Me) ₃	1	0	0
(III)-c	---	H	H	H		Se	Si(Me) ₃	1	0	1
(III)-d	CH ₃	4-CN	H	CH ₃	CH ₃	O		1	1	1
(III)-e	H	---	---	---		N	Si(Me) ₃	2	0	0
(III)-f	H	4-Me	H	H		O		1	1	1

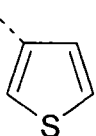
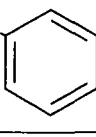
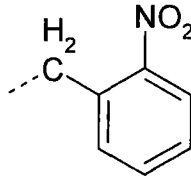
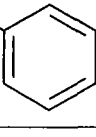
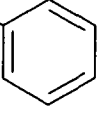
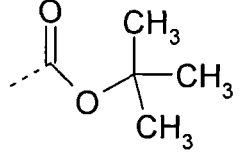
在本发明的另一实施方式中，光化学活性染料是具有结构式(VI)的硝酮，



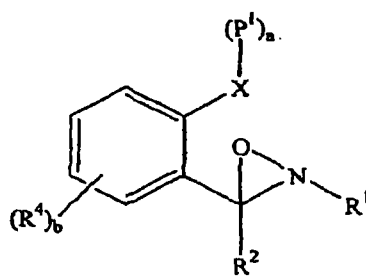
其中 R¹ 是 C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；R² 是氢、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；P¹ 是有机保护基团；R⁴ 是卤素、硝基、羟基、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；和 "b" 为 0~4 的整数，包括端点。合适的具有结构式 (VI) 的硝酮的实例如表 3 中所示。

表 3 光化学活性硝酮(VI)的实例

表目	R1	R2	R4	P1	b
(VI)-a		H	---	Si(Me) ₃	0

(VI)-b		H	---	Si(Me) ₃	0
(VI)-c		H	---	Si(Me) ₃	0
(VI)-d	-CH ₃	CH ₃	4-Cl		1
(VI)-e		H	---	Si(Me) ₃	0
(VI)-f		H	4-Cl		1

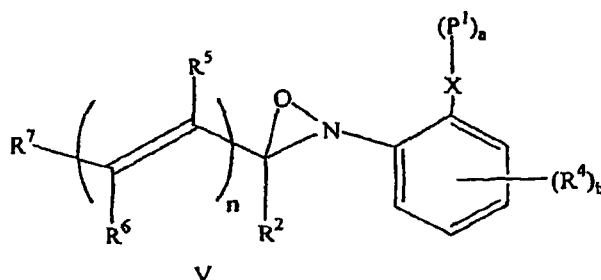
在一种实施方案中，当暴露于具有足以记录至少一种光学可读数据的第一波长和强度的全息干涉图案时，分散在光学透明基底中的光化学活性硝酮发生单分子环化，形成氧氮杂环丙烷。由照射具有结构式(II)的芳族硝酮得到具有结构式(IV)的芳族氧氮杂环丙烷，



IV

其中 R¹ 是 C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；R² 是氢、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团、C₂-C₃₀ 芳族基团；X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子；P¹ 是有机保护基团；"a" 为 1 或 2；R⁴ 是卤素、硝基、羟基、C₁-C₃₀ 脂肪族基团、C₃-C₃₀ 脂环族基团或 C₂-C₃₀ 芳族基团；和 "b" 为 0~4 的整数，包括端点。芳族氧氮杂环丙烷的说明性实例是对应于表 1 中给出的硝酮(II)-a、(II)-b、(II)-c、(II)-d、(II)-e 和(II)-f 的氧氮杂环丙烷。

在另一实施方式中,由照射具有结构式(III)的芳族硝酮得到具有结构式(V)的芳族氧氮杂环丙烷,



其中 R^2 是氢、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; X 是氧原子、氮原子、硫原子或硒原子; P^1 是有机保护基团; "a" 是 1 或 2; R^4 是卤素、硝基、羟基、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; "b" 为 0~4 的整数, 包括端点; R^5 、 R^6 和 R^7 每次出现时独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{30} 脂肪族基团、 C_3 - C_{30} 脂环族基团或 C_2 - C_{30} 芳族基团; 和 "n" 为 0~4 的整数, 包括端点。

芳族硝酮形成氧氮杂环丙烷的光环化反应以高的量子效率进行, 并且常常具有大的折射率变化。通常, 在给定的体积元素中存在的光化学活性硝酮总量的仅一部分中诱导光环化反应, 由此在未转化的染料和氧氮杂环丙烷光产物之间提供折射率差, 和提供对应于全息干涉图案的光产物的浓度变化, 并构成光学可读数据。

在一种实施方式中, 如上所述, 存储全息数据的方法中的步骤(B)包括利用全息干涉图案照射所述光学透明基底, 其中该图案具有第一波长和强度, 所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物, 并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化, 从而产生相应于该体积元素的光学可读数据。光学可读数据以在所述光学透明基底的至少一个体积元素内构图的全息图的形式存储在光学透明基底中。在一种实施方案中, 硝酮染料形成光产物的光化学转化能够在以下过程中发生: 光分解反应, 例如氧化、还原, 或断键形成较小的组成; 或分子重排如光环化, σ 迁移重排; 或加成反应, 包括周环环加成。在一种实施方案中, 光产物是衍生自芳族硝酮的重排(此处为光环化)的芳族氧氮杂环丙烷。

本领域技术人员应该理解, 如果不进行使未转化(剩余的)的光化学活性染料稳定化的步骤, 则未转化的光化学活性染料的挥之不去的光敏性能够

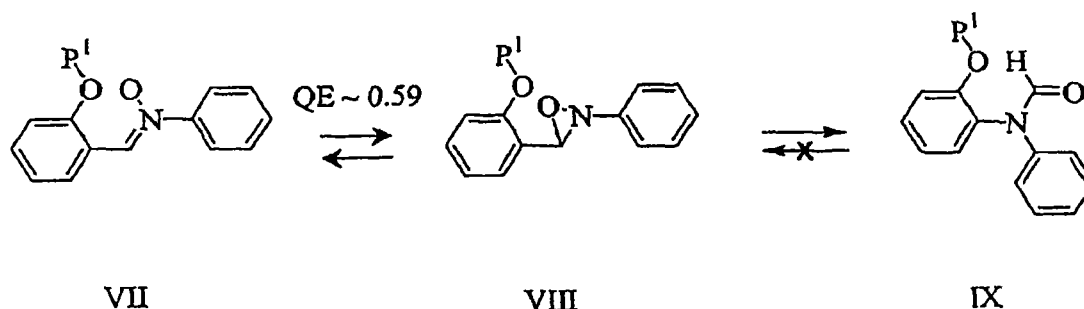
有害地影响存储的数据的完整性。在未转化的光化学活性染料是硝酮的情况下，在记录全息数据之后对剩余的硝酮进行质子化，提供了防止硝酮在例如读取光束或环境光的影响下进一步转化成光产物的有效手段。在本发明的一种实施方式中，未转化的光化学活性染料的稳定化可这样获得：活化光学透明基底，以使剩余的光化学活性染料中邻近硝酮氧的羟基脱保护，从而使光学可读数据稳定化。这导致形成光化学活性硝酮的分子内氢键连接的光稳定产物。基团 $\text{---X-(P}^1\text{)}_a$ 的脱保护得到相应的脱保护的氢给体基团 ---X-(H)_a ，其使光化学活性硝酮的硝酮氧分子内质子化，由此使它的光化学活性显著更小。在一种实施方式中，质子化硝酮比初始的硝酮具有低得多的对 405 nm 读取/写入波长的敏感性，由此显示出提高的数据稳定性。

在一种实施方式中，活化步骤包括以足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的第二波长和强度使剩余的光化学活性染料光活化。在这种情况下，有机保护基团 P^1 是对光不稳定的，并且受保护的氢给体基团 $\text{---X-(P}^1\text{)}_a$ 虽然在步骤(B)的条件下是稳定的，但是会在第二波长的照射下脱保护，所述步骤(B)的条件如下：利用全息干涉图案照射所述光学透明基底，其中该图案具有第一波长和强度，所述第一波长和强度都足以在所述基底的体积元素内将所述光化学活性染料的至少一些转化为光产物，并在被照射的体积元素内产生相应于所述全息干涉图案的光产物的浓度变化，从而产生相应于该体积元素的光学可读数据。对光不稳定的保护基团对本领域技术人员是已知的，可获得宽泛的各种对光不稳定的保护基团 P^1 。Pillai, V. N. R. *Synthesis*, (1980) 第 1-26 页(将该文献的全部内容引入本申请作为参考)披露了各种这样的对光不稳定的保护基团 P^1 。在一种实施方式中，对光不稳定的保护基团是邻-硝基苄氧基基团(例如表 1, 表目(II)-d)。在另一实施方式中，活化步骤包括以足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的热能使剩余的光化学活性硝酮染料热活化。对热不稳定的保护基团对本领域技术人员是已知的，并且包括叔丁氧基羰基(例如表 1, 表目(II)-f)。在又一实施方式中，活化步骤包括将剩余的光化学活性硝酮染料暴露于其量足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的湿气中。对湿气敏感的保护基团 P^1 的实例包括三氟乙酰基、三甲基甲硅烷基等。在另一实施方式中，活化步骤包括将剩余的光化学活性硝酮染料暴露于其量足以形成具有分子内氢键的质子化硝酮的氧中。对氧敏感的保护基团 P^1 包括 1-甲氧基乙烯基等。

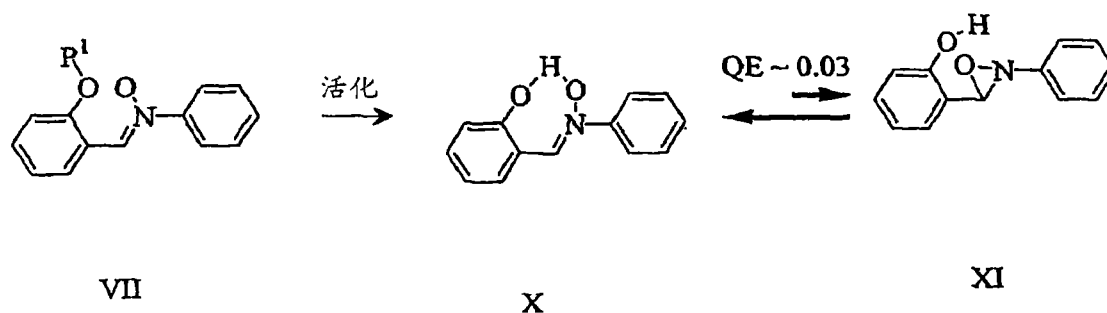
由分子内质子化得到的质子化硝酮的紫外-可见吸收光谱类似于母体硝酮的光谱。因此，在一种实施方案中，由分子内质子化硝酮和相应的"受保护的"(存在 $\text{---X-(P}^1\text{)}_a$)或"未保护的"(存在 ---X-(H)_a)氧氮杂环丙烷之间的折射率的区别提供的折射率差也可用于以光学透明基底的至少一个体积元素内构图的全息图形式存储数据。

在一些实施方式中，介质对活化源(source of activation)如热、光、氧或湿气的活化时间为小于 60 秒或等于约 60 秒。在一些其它实施方式中，活化时间小于约 30 秒或等于约 30 秒。在其它实施方式中，活化时间小于约 10 秒。在一种实施方式中，活化时间为约 1 分钟至约 10 分钟。在一些实施方式中，可同时或连续施用不止一个活化源如热和湿气来活化光化学活性染料。

在非限制性实例中，以 405 纳米的波长照射结构(VII)所表示的硝酮(其中 P^1 是有机保护基团)，从而使其进行单分子环化反应形成结构式(VIII)所表示的氧氮杂环丙烷。前述反应的量子效率评价为约 0.59。一些氧氮杂环丙烷可进行自发的分子重排形成光谱类似于氧氮杂环丙烷的甲酰胺，并且是不可逆的。在一种实例中，结构式(IX)说明作为结构式(VIII)所示的氧氮杂环丙烷的分子重排结果所形成的甲酰胺。



结构式(VII)中所示的硝酮在活化时引发邻近硝酮氧的羟基的脱保护，并得到结构式(X)中所示的被分子内氢键稳定化的硝酮。活化的非限制性实例包括光活化、热活化、通过暴露于湿气而活化和通过暴露于氧而活化。质子化硝酮(X)比初始的受保护的硝酮(VII)具有低得多的对 405nm 光的敏感性，由此显示出改善的光稳定性。虽然分子内质子化硝酮(X)也可进行分子内重排形成氧氮杂环丙烷(XI)，但是认为该过程的量子效率非常低，此处估计为 0.03 的数量级。



这些实验表明这一观念，如果在信息存储之后将硝酮质子化，就可降低剩余的硝酮染料的光敏性，而由此提高存储的全息信息的寿命。因此，认为质子化的硝酮具有比初始硝酮低得多的对读取/写入波长的敏感性，结果是，相对于存储了但未进行活化步骤的全息数据，将由此延长存储的数据的寿命，所述活化步骤导致形成与剩余的光化学活性硝酮染料的硝酮氧连接的分子内氢键。一方面，可利用本发明来可靠地存储全息数据，同时使偶然的数据擦除和/或数据完整性的损失最小化。

在一种实施方案中，用具有第一波长的全息干涉图案照射光学透明基底从而记录数据。然后用具有第二波长的辐射照射光学透明基底，从而使写入数据稳定化，然后可使用具有第三波长的辐射(例如，“读取光束”)读取稳定化的数据，其中每一步的辐射都可独立地具有约 300 nm~约 1,500 nm 的波长。在一种实施方案中，第一、第二和第三波长可独立地为约 300 nm~约 800 nm。在一种实施方案中，将数据写入和记录到全息数据存储介质上的第一波长(或写入波长)为约 375 nm~约 450 nm。在另一实施方式中，所述第一波长可为约 450 nm~约 550 nm。在一种实施方案中，第一波长为约 375 nm~约 450 nm，第二波长为约 450~约 1500 nm。在另一实施方案中，第一波长为约 450 nm~约 550 nm，第二波长为约 550~约 1500 nm。在又一实施方案中，写入波长是这样的波长，它偏离以下波长 0 nm~约 400 nm：通过第二波长的光的作用而使记录的数据稳定化的波长。完成写入和数据稳定化的示例性的波长为约 405 纳米(写入)和约 532 纳米(稳定化)。

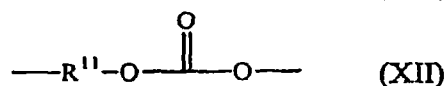
在一种实施方案中，光化学活性硝酮染料的用量为约 0.1~约 10wt%，在另一实施方案中为约 1wt%~约 4wt%，和在又一实施方案中为 4wt%~约 7wt%，基于光学透明基底的总重量。

可有利地将光学透明塑料用于制备光学透明基底。用于制造全息数据存储介质(如光学透明基底)的光学透明塑料可包括具有足够的光学品质(例如在所关注的波长下具有低散射、低双折射和可忽略的损失)以使全息存储

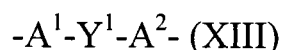
材料中的数据可读的任何塑料。可使用有机聚合物材料，例如低聚物，聚合物，树状高分子，离聚物，共聚物如嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、星型嵌段共聚物，等等，或者包含前述聚合物中至少一种的组合。可使用热塑性聚合物或热固性聚合物。适宜的热塑性聚合物的实例包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯(polyaromaticates)、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚硅氧烷、聚氨酯、聚亚芳基醚、聚醚、聚醚酰胺、聚醚酯等，或包含前述热塑性聚合物中至少一种的组合。适宜的热塑性聚合物的一些更可行的实例包括但不限于，无定形和半结晶热塑性聚合物和聚合物共混物，如：聚氯乙烯、线型和环状聚烯烃、氯化聚乙烯、聚丙烯等；氯化聚砜、ABS树脂、氯化聚苯乙烯、间同立构和无规立构聚苯乙烯、聚环己基乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物等；聚丁二烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯-聚酰亚胺共聚物；聚丙烯腈、聚缩醛、聚苯醚，包括但不限于衍生自2,6-二甲基苯酚的那些，以及与2,3,6-三甲基苯酚的共聚物，等等；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-四氟乙烯共聚物、芳族聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯和聚偏二氯乙烯。

在一些实施方案中，在本申请公开的方法中用作基底的热塑性聚合物由聚碳酸酯制成。该聚碳酸酯可以是芳族聚碳酸酯、脂族聚碳酸酯、或同时包含芳族结构单元和脂族结构单元的聚碳酸酯。

本申请所用的术语“聚碳酸酯”包括具有式(XII)的结构单元的组分：



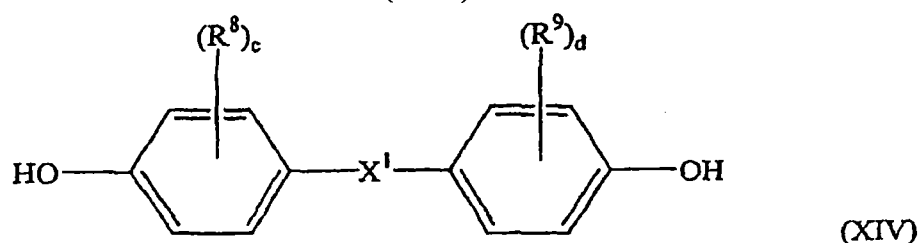
其中 R^{II} 是脂族、芳族或脂环族基团。在一种实施方案中，聚碳酸酯包括式(XIII)的结构单元：



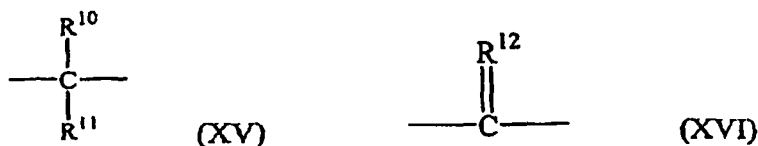
其中 A¹ 和 A² 各自为单环二价芳族基团，Y¹ 是具有零个、一个或两个分隔 A¹ 和 A² 的原子的桥接基团。在示例性的实施方案中，一个原子分隔 A¹ 和 A²。该类型基团的说明性和非限制性实例是 -O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-亚乙基、异丙叉、新戊叉、环己叉、环十五烷叉、环十二烷叉、金刚烷叉等。这类双酚化合物的一些实例是双(羟

基芳基)醚如 4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚等; 双(羟基芳族)硫醚如 4,4'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯硫醚等; 双(羟基芳基)亚砷如 4,4'-二羟基二苯基亚砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亚砷等; 双(羟基芳基)砷如 4,4'-二羟基二苯基砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷等; 或包含至少一种前述双酚化合物的组合。在另一实施方案中, 0 个原子隔开 A^1 和 A^2 , 说明性实例为双酚。桥基 Y^1 可以是烃基, 例如亚甲基、环己叉或异丙叉、或芳族桥接基团。

本领域已知的任何二羟基芳族化合物都可用于制备聚碳酸酯。二羟基芳族化合物的实例包括例如通式(XIV)的化合物,



其中 R^8 和 R^9 各自独立地表示卤素原子, 或脂族基团, 芳族基团, 或脂环族基团; c 和 d 各自独立地为 0~4 的整数; X^1 表示芳族基团, 脂环族基团, 脂族基团, 或具有结构(XV)或(XVI)的基团之一,



其中 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地表示氢原子或脂族基团, 芳族基团, 或脂环族基团; R^{12} 是二价芳族基团, 二价脂环族基团, 或二价脂族基团。在一种实施方案中, R^{12} 是二价脂族基团 CCl_2 。在另一实施方案中, R^{12} 是二价烃基。合适的二羟基芳族化合物的一些说明性的、非限制性的实例包括二元酚和二羟基-取代的芳族烃, 例如通过名称或结构式(通式或具体的结构式)公开于美国专利 4,217,438 中的那些。包括衍生自双酚 A 的结构单元的聚碳酸酯是优选的, 这是因为它们比较便宜, 并且容易购得。可由结构式(XIV)表示的各种类型双酚化合物具体实例的非排他性列表包括以下化合物: 1,1-二(4-羟基苯基)甲烷; 1,1-二(4-羟基苯基)乙烷; 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(下文中称为"双酚 A"或"BPA"); 2,2-二(4-羟基苯基)丁烷; 2,2-二(4-羟基苯基)辛烷; 1,1-二(4-羟基苯基)丙烷; 1,1-二(4-羟基苯基)正丁烷; 二(4-羟基苯基)苯基甲烷; 2,2-二(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(下文中称为"DMBPA"); 1,1-二(4-羟基-

叔丁基苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-3-溴苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷; 9,9'-双(4-羟基苯基)芴; 9,9'-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴; 4,4'-联苯酚; 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷; 1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(下文中称为"DMBPC"); 等, 以及包含至少一种前述双酚化合物的组合。

可通过本领域已知的任何方法制备聚碳酸酯。还可使用支化的聚碳酸酯, 以及线型聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的共混物。优选的聚碳酸酯是基于双酚 A 的。优选地, 该聚碳酸酯的重均分子量为约 5,000-约 100,000 原子质量单位, 更优选为约 10,000-约 65,000 原子质量单位, 以及最优选为 15,000-约 35,000 原子质量单位。用于形成全息数据存储介质的合适热塑性聚合物的其他具体实例包括 Lexan®, 聚碳酸酯; 和 Ultem®, 无定形聚醚酰亚胺, 两者均购自 General Electric Company。

可使用的热固性聚合物的实例包括选自以下的那些: 环氧树脂、酚醛树脂、聚硅氧烷、聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯, 或包含前述热固性聚合物中至少一种的组合。

光化学活性染料可与其他添加剂混合以形成光活性材料。该添加剂的实例包括热稳定剂; 抗氧化剂; 光稳定剂; 增塑剂; 抗静电剂; 脱模剂; 附加的树脂; 粘合剂; 发泡剂; 等等, 以及前述添加剂的组合。使用该光活性物质制备全息数据存储介质。

可以采用脂环族和芳族聚酯作为制备所述光活性材料的粘合剂。这些聚酯适合与热塑性聚合物如聚碳酸酯一起使用, 形成光学透明基底。这些聚酯是光学透明的, 并具有改进的耐候性、低吸水性以及与聚碳酸酯基质具有良好的熔体相容性。脂环族聚酯通常通过二醇和二元酸或酸衍生物反应(常常在合适的催化剂存在下进行)获得。

通常, 用于形成光学透明基底和全息数据存储介质的聚合物和光化学活性染料, 应该能够经受住制备全息数据存储介质的加工条件, 例如在将光化学活性硝酮和可存在的任何附加添加剂与聚合物粉末混配并且接着模制成数据存储盘的步骤过程中的加工条件。

在一种实施方案中, 光化学活性染料存在的量为光学透明基底总重量的约 0.1~约 10wt%, 和该染料在约 300 nm~约 800 nm 的波长范围内的紫外-可见吸光度为约 0.1~约 1。将这种染料与其它材料例如粘合剂结合使用, 从而形成光活性材料, 接着将其用于制造全息数据存储介质。在一种实施方

案中，形成包括光学透明塑料和至少一种光化学活性染料的光学透明基底的膜。通常，通过模塑技术使用模塑组合物制备所述膜，所述模塑组合物通过将染料与光学透明塑料混合得到。混合可在机器例如单螺杆或多螺杆挤出机、Buss 捏合机、亨舍尔混合机(Henschel)、helicones、Eirich 混合机、Ross 混合机、密炼机(Banbury)、辊炼机、成型机例如注塑机、真空成型机、吹塑机等，或包括至少一种前述机器的组合中进行。或者，可将染料和光学透明塑料溶于溶液中，并可由所述溶液形成光学透明基底的膜。

在一种实施方案中，将包括光化学活性硝酮和热塑性聚合物的数据存储组合物注塑形成能够用于制备全息数据存储介质的制品。所述注塑制品可具有任何几何形状。合适的几何形状的实例包括圆盘，方形板(square shaped plate)，多边形等。制品的厚度可以变化，在一种实施方案中，为至少 100 微米，在另一实施方案中为至少 250 微米。至少 250 微米的厚度在制备全息数据存储光盘中是有用的，这个厚度与目前的数字存储光盘的厚度相当。

如此制备的模塑的数据存储介质可用于生产数据存储制品，所述数据存储制品可用于以全息图形式存储数据。用具有第一波长的全息干涉图案照射数据存储制品中的数据存储介质，从而记录至少一种光学可读数据，并产生光化学活性染料的至少一种光产物。将光学可读数据以在数据存储介质的至少一个体积元素内构图的全息图形式存储。在一种实施方案中，所述光产物是芳族氧氮杂环丙烷。这样完成稳定化：活化光学透明基底，使邻近剩余的光化学活性染料硝酮氧的羟基基团脱保护，从而使光学可读数据稳定化。在一种实施方案中，可使用具有第三波长的辐射读取如此获得的稳定化的全息数据。在一种实施方案中，读取波长可为 350~1,100 nm。

本申请所公开的方法可用于制备全息数据存储介质，所述全息数据存储介质可用于一种实施方案中的逐位记录型数据存储(bit-wise type data storage)，和另一实施方案中的逐页记录型数据存储(page-wise type storage of data)。在又一实施方案中，该方法可用于在多层数据存储介质中存储数据。由于硝酮在本申请所公开的数据记录过程中会发生各种光化学转换，所以根据数据存储过程之前和之后存在的化学个体(chemical entity)可确定全息数据存储介质，或包括这种数据存储介质的全息数据存储制品。因此，在一种实施方案中，本发明提供可用于以全息图的形式存储数据的全息数

据存储介质。这种数据存储介质包括(i)至少一种光学透明塑料, (ii) 至少一种光化学活性染料。

在另一实施方案中, 本发明提供数据存储介质, 其包括: (i) 至少一种光学透明塑料和(ii) 至少一种具有结构式(I)的光化学活性染料。在又一实施方式中, 本发明提供具有存储在其中的至少一种光学可读数据的数据存储介质, 所述数据存储介质包括(i) 至少一种光学透明塑料, (ii)至少一种具有结构式(I)的光化学活性染料, 和(iii) 源自所述至少一种光化学活性染料、所述至少一种光产物或其组合的至少一种光稳定产物; 其中至少一种光学可读数据以全息图的形式存储于数据存储介质中。

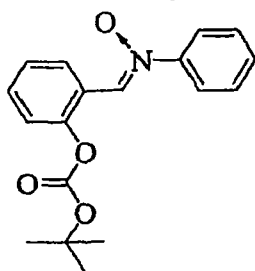
认为已经不需要进一步详细描述, 本领域技术人员就能够借助于本申请的描述而最大限度地利用本发明。提供的实施例仅仅是有助于本申请的教导的工作的代表。因此, 这些实施例并不意图以任何方式限制所附权利要求所限定的本发明。

实验部分

对比例 1

对比例 1 说明在全息存储介质中存储全息数据。以下操作在避光条件下或者在红光条件下和氮气气氛下进行。

首先制备光化学活性染料, 由结构式(XVII)表示的邻叔丁氧基羰基氧基苯基-N-苯基硝酮。将约 0.01 mol (2.13 g) α -(邻羟基苯基)-N-苯基硝酮和约 0.025 mol(5.45 g)二叔丁基二碳酸酯(di-t-butylidicarbonate)溶于约 250 ml 无水四氢呋喃(THF)中, 并将其冷却至约 0°C。缓慢加入约 0.025 mol (0.6 g)氢氧化钠, 并将混合物在氮气覆盖下在室温搅拌约 4 小时。接着, 小心地分批少量地加入水(总共约 25 ml), 并用乙醚和水萃取混合物。有机相经 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 并蒸发溶剂, 剩下黄色液体, 它在静置时结晶形成浅黄色结晶固体(mp 91-93°C), 不需要对其进一步纯化。



(XVII)

对上述化合物的所有处理均在避光条件或在红光条件下进行。将约 2 g 光学品质的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)溶于约 10 ml 二氯甲烷。将约 2 ml 该溶液放入褐色小瓶, 添加并溶解 5 mg 邻叔丁氧基羰基苯基-N-苯基硝酮。将该混合物溶剂流延在载玻片上, 从而形成约 100 微米厚的膜, 并将该膜在空气中干燥约 2 小时, 并在微真空下干燥 24 小时。使用 405 纳米写入光束将平面波全息图写入到干膜中。然后, 通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度, 并计算衍射信号的百分比损失(% L_{CE-1})。

实施例 1

实施例 1 说明, 当通过将存在于光化学活性硝酮染料中的叔丁氧基羰基氧基基团热转化(活化)成羟基基团而形成与硝酮氧连接的分子内氢键时, 存储在如对比例 1 中所述制备的全息存储介质中的数据的使用寿命得到了提高。

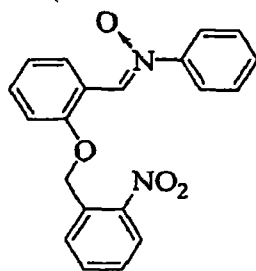
如对比例 1 中所述制备新的膜样品, 并以与前述相同的方式使用波长为 405nm 的辐射写入全息图(光学可读数据)。然后将含有该写入数据的膜加热至约 140°C 保持约 5 分钟。然后, 通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度, 并计算衍射信号的百分比损失(% L_{EX-1})。实施例 1 中的衍射信号的百分比损失(% L_{EX-1})小于对比例-1(% L_{CE-1})中衍射信号的百分比损失。

对比例 2

本对比例说明在全息存储介质中存储全息数据。以下操作在避光条件下或者在红光条件下和氮气气氛下进行。

通过使用制备酚羟基基团的苄基醚的本领域公认的方法使 α -(邻羟基苯基)-N-苯基硝酮与邻硝基苄基氯反应, 首先制备光化学活性硝酮染料, 结构式(XVIII)所表示的 α -(邻硝基苄基氧基)苯基-N-苯基硝酮。由此, 将约 0.01 mol (2.13 g) α -(邻羟基苯基)-N-苯基硝酮和约 0.01 mol (0.054g) 甲醇钠在室温溶于约 250 ml 无水 THF, 并搅拌 30 分钟。加入约 0.01 mol (1.71 g) 2-硝基苄基氯, 并将混合物在氮气覆盖下在室温搅拌约 30 分钟。接着, 小心地分批少量地加入水, 并用乙醚和水萃取混合物。有机相经 $MgSO_4$ 干燥, 浓缩,

产物用柱色谱纯化，得到 α -(邻硝基苄氧基)苯基-N-苯基硝酮(XVIII)。



(XVIII)

对所述化合物的所有处理均在避光条件或在红光条件下进行。将约 2 g 光学品质的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)溶于约 10 ml 二氯甲烷。将约 2 ml 该溶液放入褐色小瓶，添加并溶解 5 mg α -(邻硝基苄氧基)苯基-N-苯基硝酮(XVIII)。将该混合物溶剂流延在载玻片上，从而形成约 100 微米厚的膜，并将该膜在空气中干燥约 2 小时，并在微真空下干燥约 24 小时。使用 405 纳米写入光束将平面波全息图写入到干膜中。然后，通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度，并计算衍射信号的百分比损失(% $L_{\text{CEX-2}}$)。

实施例 2

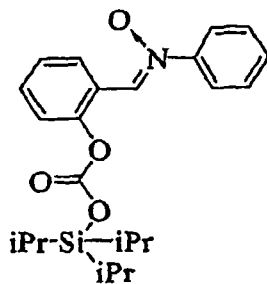
实施例 2 说明，当存在分子内氢键来使初始的光化学活性硝酮染料稳定化时，存储在如对比例 2 中所述制备的全息存储介质中的数据的使用寿命得到了提高。

如对比例-2 中所述制备新的膜样品，并以与对比例-2 中所用的相同的方式使用波长为 405nm 的辐射写入全息图。然后将含有该写入数据的膜暴露于短波长 UV 辐射 15 秒。然后，通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度，并计算衍射信号的百分比损失(% $L_{\text{EX-2}}$)。实施例 2 中的衍射信号的百分比损失(% $L_{\text{EX-2}}$)小于对比例-2(% $L_{\text{CE-2}}$)中衍射信号的百分比损失。

对比例-3

对比例-3 说明在全息存储介质中存储全息数据。以下操作在避光条件下或者在红光条件下和氮气气氛下进行。

首先制备光化学活性染料，邻三异丙基甲硅烷基氧基羰基氧基苯基-N-苯基硝酮(XIX)。由此，将约 3.6 g 邻羟基苯基-N-苯基硝酮溶于约 250 ml 二氯甲烷中。向该溶液中加入约 2.4 g 2,6-二甲基吡啶，接着历时 1 小时逐滴加入约 4.3 g 三异丙基甲硅烷基三氟甲磺酸酯。然后将反应混合物在回流下搅拌 6 小时，并使其在环境温度下搅拌过夜。



(XIX)

然后将溶液在旋转蒸发仪上在真空下浓缩，从而除去大部分二氯甲烷。将该混合物加到 300 ml 热的无水庚烷中并搅拌。然后将该热的庚烷溶液倾析出来，与残余物分离，并使其在充氮的包(nitrogen-filled bag)中冷却 48 小时，然后过滤。产物在 N_2 覆盖下过滤并在充氮的包中干燥，得到受保护的硝酮(XIX)产物。

对上述化合物的所有处理均在避光条件或在红光条件下在氮气气氛中进行。将约 2 g 光学品质的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)溶于 10 ml 无水脱气的二氯甲烷中。将 2 ml 该溶液放入褐色小瓶，添加并溶解 5 mg 邻三异丙基甲硅烷基氧基羰基苯基-N-苯基硝酮。将该混合物溶剂流延在载玻片上，从而形成约 100 微米厚的膜，并将该膜在氮气下干燥 2 小时，并在微真空下干燥 24 小时。使用 405 纳米设置将平面波全息图写入到干膜中。通过使用 405 纳米读取激光束监测来自全息图的衍射信号的衰减。然后，通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度，并计算衍射信号的百分比损失(% L_{CE-3})。

实施例 3

本实施例说明，当通过暴露于大气水分(atmospheric moisture)而脱保护之后形成分子内氢键时，存储在如对比例-3 中所述制备的全息存储介质中

的数据的寿命得到了提高。

如对比例-3 中所述制备新的膜样品，并以与前述相同的方式使用波长为 405nm 的辐射写入全息图。然后将含有该写入数据的膜暴露于环境大气 2 小时。然后，通过使用 405 纳米读取光束监测来自全息图的衍射信号在 t_0 时刻开始至 t_1 时刻结束的时间段内的衰减。在 t_0 和 t_1 记录衍射信号的强度，并计算衍射信号的百分比损失($\% L_{EX-3}$)。实施例 3 中的衍射信号的百分比损失($\% L_{EX-3}$)小于对比例-3($\% L_{CE-3}$)中衍射信号的百分比损失。

上述的全息数据存储方法和制品具有许多优点，包括提供具有提高的数据存储寿命的全息数据存储，使得这种基于光化学活性染料的全息存储介质具有更大的商业生命力。

尽管已经在典型的实施方案中说明和描述了本发明，但并不意图将本发明限制于所示的细节，这是因为在没有脱离本发明精神的情况下可作出各种变化形式和替换。同样地，本领域技术人员只需要使用常规实验就可想到本发明的另外的变化形式和等价物，认为所有的这种变化形式和等价物都在如所附权利要求所定义的本发明的精神和范围内。