

Spiro-Oxazine 染料掺杂高分子材料 光致变色效应的研究*

杜卫冲 刘颂豪

(广州华南师范大学, 广州 510631)

摘 要 报道 Spiro-Oxazine 染料掺杂高分子(SO/PVA)膜具有很强的可逆光致变色效应, 通过对这种高分子膜吸收光谱的测试, 证实 SO 分子具有二个特征吸收带, 一个在 360 nm, 另一个在 595 nm, 分别对应于二个分子异构体 SO₁ 和 SO₂, 有关这种 SO/PVA 光致变色过程的研究给出了 SO₁ 对紫外光和 SO₂ 对可见光(波长在 515 nm)的吸收系数分别为 $1.2 \text{ cm}^2/\text{J}$ 和 $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{J}$, SO₂ 的寿命为 38 s。最后本文给出了采用这种 SO/PVA 膜实现紫外-可见光图像转换和空间光调制操作的实验演示结果。

关键词 光敏材料, 光致变色, 光致异构效应。

1 引 言

有些有机染料掺杂的高分子材料, 具有很大的光学非线性^[1], 在光学相位共轭^[2]、实时全息记录^[3]、光学图像处理^[4]等技术中有许多潜在的应用。这种大的光学非线性特性主要源于染料分子的饱和吸收和光致变色效应^[5]。Spiropyrin 是人们熟悉的染料分子, 它在紫外光作用下从一个构型转化为另一构型而呈现光致变色效应, 因而可能作为光盘记录介质, 最近 Weiss^[6]和 Cooper^[7]分别报道了利用 Spiropyrin 掺杂的高分子材料的光致变色特性作光学全息记录和光调制的实验研究。作者选择了一种与 Spiropyrin 染料具有相似的分子结构的光致异构染料 Spiro-Oxazine(SO), 发现它在紫外光作用下, 具有很强的可逆光致变色特性, 本文即报道这种染料掺杂的高分子膜的可逆光致变色及其在空间光调制和紫外-可见光图像转换技术中应用的初步实验结果。

2 SO 掺杂高分子膜样品和它的光致变色效应

图 1 所示为作者选择的一种 SO 染料分子的结构。

按文献[2]报道的方法, 将 SO 染料溶入(聚乙烯醇(PVA))内, SO/PVA 的重量比为 2%, 再将该溶液沉积在玻璃基片上, 制备成薄膜样品, 样品的厚度约为 10 μm 。实验中, 用卤钨灯作紫外光源, 它的发射谱在 280 nm~ 440 nm 之间, SO/PVA 膜的原始颜色略带一点

* 94 广东省青年自然科学基金部分资助课题。

收稿日期: 1995 年 9 月 21 日; 收到修改稿日期: 1996 年 1 月 4 日

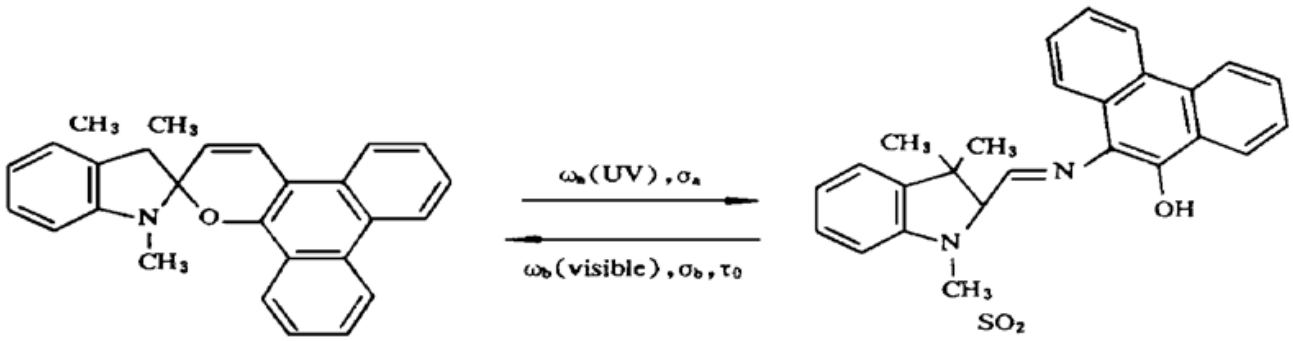
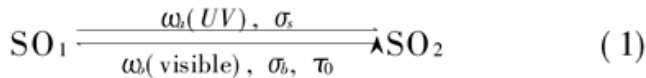


Fig. 1 Molecular structure of a spiro-oxazine (1, 3, Dihydro-1, 3, 3-trimethyl-spiro [2H-indole-2, 3'-[3h]-phenanthr [9, 10-b] [1, 4] oxazine]) and its photo-isomerization between two molecular configurations

浅蓝色, 在紫外光的照射之下, 逐渐变成深蓝色, 之后, 挡住紫外光的照射, 膜的颜色又渐渐恢复为浅蓝色, 即表现为可逆的光致变色特性。图 2 所示为 SO/PVA 膜在受紫外光照射前后测得的吸收光谱, 由此可见 SO 分子具有二个特征吸收峰, 分别在 360 nm 和 595 nm 处, 对应两个不同的分子构型 SO₁ 和 SO₂(如图 1 所示)。这一可逆的光致异构过程可简单地表示为



其中 σ_a 和 σ_b 分别为 SO₁ 对紫外光和 SO₂ 对可见光的吸收截面系数, ω 和 ω 分别为紫外光和可见光的频率, τ_0 为 SO₂ 在暗黑中的寿命。建立相应的速率方程, 可导出 SO/PVA 膜对可见光(ω) 的透射率随时间的变化为

$$T = \exp \{- M[1 - \exp(-t/\tau)]\} \quad (2)$$

式中 $M = \sigma_b d N_{2s}$ 为体系达到稳态膜的光学密度(d 为样品的厚度), $N_{2s} = \beta_a I_a \tau_0 N_0$, N_0 为 SO 分子密度, 而 τ 为当 SO₁ 和 SO₂ 之间的转换达到平衡所需要的时间

$$\tau = 1/(\beta_a I_a + \beta_b I_b + 1/\tau_0) \quad (3)$$

式中 I_a 和 I_b 分别为紫外光和可见光的强度, 而 $\beta_i = \sigma_i/h\omega(i = a, b)$ 则是分子的吸收系数。

实验中, 在用卤钨灯照射 SO/PVA 膜的同时, 用波长为 515 nm 的 Ar⁺ 离子激光束为探测光, 来研究 SO/PVA 膜的光致变色特性。图 3、图 4 所示为 SO/PVA 膜在紫外光照射下, 对 515 nm 探测光透射率随时间的变化曲线。图 3 对应于探测光强度较小 ($I_b = 21 \text{ mW/cm}^2$) 时, 在不同强度的紫外光照射下测得的结果, 而图 4 则对应于紫外光的强度不变 ($I_a = 20 \text{ mW/cm}^2$) 时。在不同强度的探测光下测得的结果, 图中的虚线为实验值, 实线是利用(2)式得到的拟合结果, 每条曲线对应的光强条件和参量 (M, τ) 的拟合值分别列在图中的表格内。由图 3 所示的曲线可知, 在低强度紫外光的照射下(曲线 a、b), SO/PVA 膜对 515 nm 光透射率随时间按指数衰减, 然后趋于一个稳定的值, 这表明染料分子在紫外光的激发下, 处于 SO₂ 态的分子数目逐渐增大, 直到 SO₁ 和 SO₂ 之间达到平衡为止。如曲线 a 所示的情况, 尽管所用的紫外光强度较小(20 mW/cm^2), 但由此产生的透射率变化幅度高达 50%, 相应吸

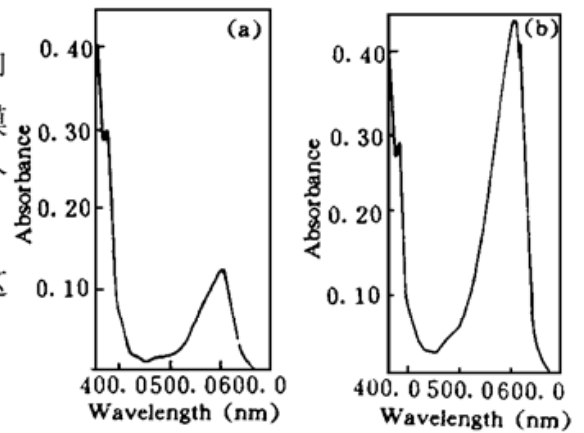


Fig. 2 Absorption spectra of a SO/PVA film before (a) and after (b) the irradiation of UV light

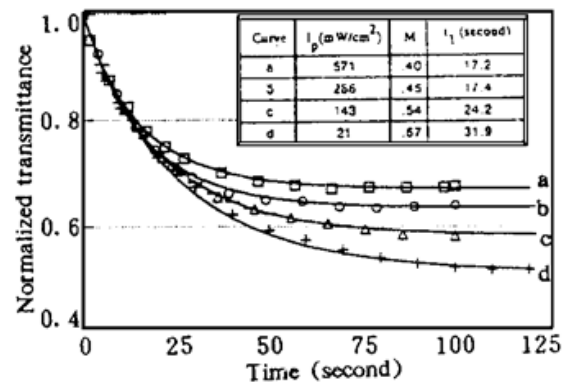
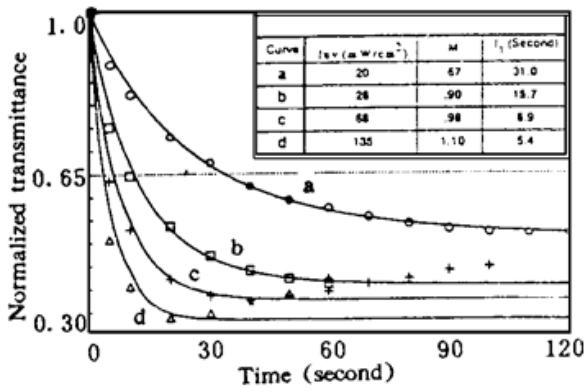


Fig. 3 Temporal dependence of the transmittance of the SO/PVA film at 515 nm under the irradiation of UV light with different intensities and the probe beam with a fixed intensity of 21 mW/cm²

Fig. 4 Temporal dependence of the transmittance at 515 nm under the irradiation of UV light with a fixed intensity of 20 mW/cm² and the probe beam with different intensities

收率增大了数倍,这说明 SO/PVA 膜具有很强的光致变色效应。对于高强度紫外光照射的情况(如图 3 中曲线 c, d),发现样品膜的透射率随时间衰减到一定程度时,反而会有一定的增加,而不服从方程(2)式所描述的变化趋势,这有可能是在过度的紫外光作用下,染料分子会被不可逆地漂白或被破坏,图 5 给出了系统达到平衡态时所需的时间常数 τ_1 和所用紫外光照射强度成反比的关系曲线,通过(3)式得到 SO₁ 对紫外光的吸收系数 β 的拟合值为 1.2 cm²/J,这一吸收系数是对卤钨灯发出的所有紫外光波长的复合值。图 6 是通过图 4 得出的系统的稳态透射率随探测光强度变化的曲线,同样通过(3)式和 β_0 的拟合值,得到 SO₂ 对探测光的吸收系数 β_0 和 SO₂ 的寿命 τ_0 的拟合值,分别为 6×10^{-2} cm²/J 和 36 s,由此可见 SO₂ 对 515 nm 的吸收系数远小于 SO₁ 对紫外光的吸收系数,这是由于 515 nm 远离 SO₂ 的在 595 nm 处的特征吸收峰,而卤钨灯的紫外光谱是多线谱结构均落在 SO₁ 的 360 nm 特征吸收带中的缘故。

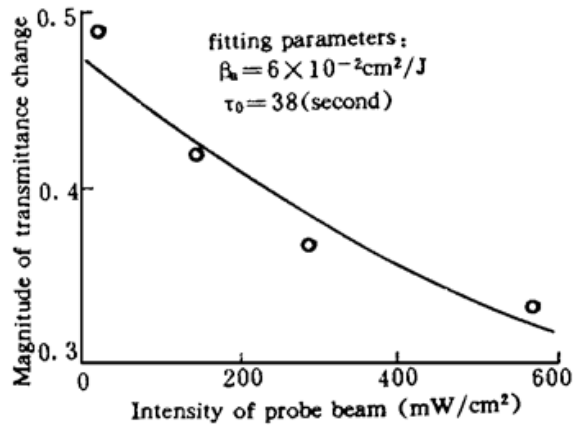
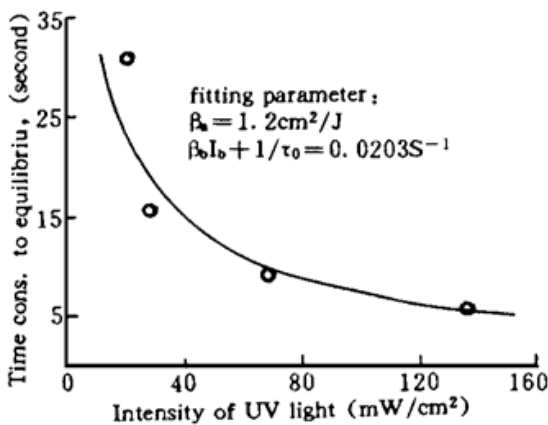


Fig. 5 Dependence of the time constant τ_1 on the intensity of UV light, where the intensity of the probe beam is fixed at 21 mW/cm²

Fig. 6 Dependence of the magnitude of the transmittance change at 515 nm on the intensity of the probe beam, where the intensity of the UV light is fixed at 20 mW/cm²

3 SO/PVA 膜在空间光调制和紫外-可见图像转换技术中的应用

图 7 为利用 SO/PVA 膜实现紫外-可见图像转换的实验排布,一路由 N₂ 气体激光器发出的紫外脉冲(波长为 337 nm,脉宽 3 ns,峰值功率 25 kW,重复频率为 20 Hz)分出的平行

光经石英透镜聚焦到一块 SO/PVA 膜上,另一束紫外光泵浦染料激光器产生可见光束(波长为 590 nm,接近于 SO₂ 的中心吸收波长)作为读出光,经过一单模光纤投射到 SO/PVA 受紫外光照射的位置上,通过光束分析仪(即 CCD 二维面阵)记录下透过 SO/PVA 膜之后读出光的图像(或光强分布),图 8 所示为紫外光聚焦到样品膜上,读出光图像的演绎过程,记录相邻图像的时间间隔约为 20 s。在聚焦之前,读出光的强度几乎是均匀分布的(如图 8(a)所示,图中随机斑点是由样品膜的不均匀造成的),但当紫外光聚焦到样品膜上之后,读出光中心聚焦的位置会生出一个黑斑,表示着样品膜的 SO 分子逐渐转换成 SO₂ 的构型,使得它们对投射来的可见光吸收增大,随着聚焦时间的延长,这个黑斑逐渐变深,而且范围逐渐扩大[图 8(b)至(d)],到最后,中间部分的可见光几乎全被挡住,由此可见,可见光的空间光强分布可通过紫外光来调制,图 8(e)至(h)则是挡住紫外光之后,读出光图像中心黑斑逐渐消失的过程。如果将一个二值图像(一个字母“T”)插入紫外光束光路中投射到 SO/PVA 膜,再用一束可见光可以读出这个紫外光图像,图 9(a)至(d)给出了所读出的可见光图像的演绎过程,说明利用这种光致变色膜可以实现紫外可见光图像的转换,如果将这种 SO/PVA 膜置于一个成像系统中傅里叶透镜的焦平面上,用另一束紫外光来调制焦平面上 SO/PVA 对成像光束

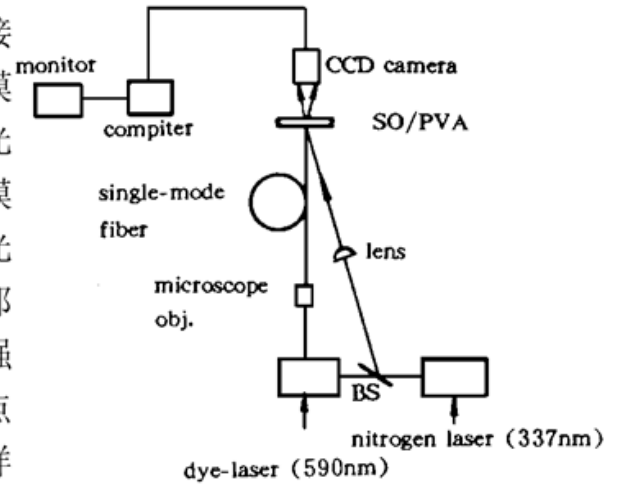


Fig. 7 Experimental setup to demonstrate spatial light modulation with a SO/PVA film

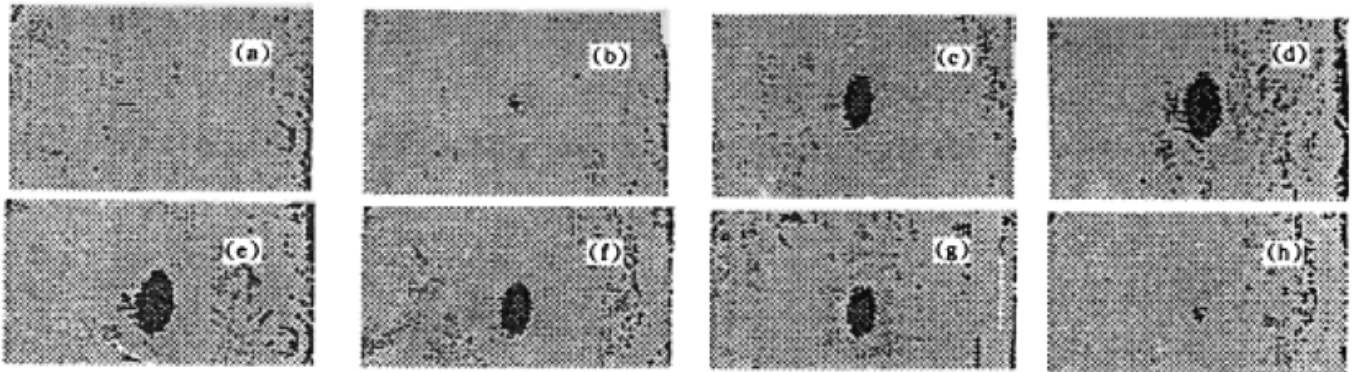


Fig. 8 Temporal development of the visible light beam intensity distribution pattern recorded by a CCD camera behind the SO/PVA film, (a) to (d) are recorded when the UV light is focused on the film, (e) to (h) are recorded after the UV light is turned off

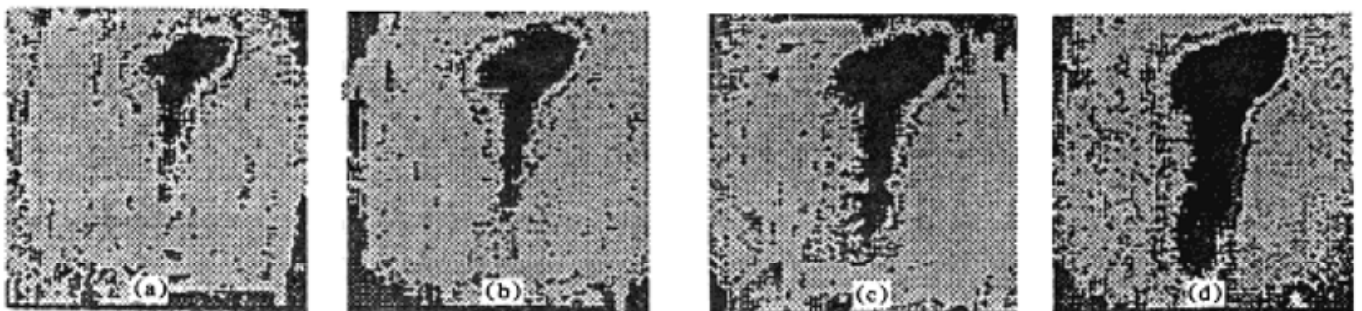


Fig. 9 Temporal development of a visible image read out from the SO/PVA film upon which a UV-image is projected

的透射率,则可实现对光学图像进行实时的滤波处理,即有可能将 SO/PVA 膜构成一个空间光滤波器件。

结 论 本文报道了一种新型的光致变色染料掺杂高分子材料 SO/PVA 膜,这种 SO 染料分子在紫外光照射下发生分子构型的变化,从而产生可逆的光致变色效应,实验发现这种分子对紫外光和可见光(515 nm)的吸收系数分别为 $1.2 \text{ cm}^2/\text{J}$ 和 $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{J}$,分子处于 SO_2 构型上的寿命被测得为 38 s,有关这种膜在紫外可见光图像转换和空间光调制中的应用作了初步的演示实验研究,而进一步的关于空间光滤波器的应用正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] B. R. Reddy, P. Venkateswarlu, Optical phase conjugate studies of organic dyes doped in boric acid host. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1993, **10**(3): 438~ 442
- [2] K. Nakagawa, H. Fujiwara, Phase conjugate interferometer using degenerate four-wave mixing and holography. *Proc. SPIE*, 1988, **954**: 11~ 15
- [3] H. Fujiwara, K. Nakagawa, T. Suzuki, Real-time image subtraction and addition using two-cross-polarized phase conjugate wave. *Opt. Commun.*, 1990, **79**(1/2): 6~ 10
- [4] H. Fujiwara, K. Shio, S. Miyanaga, Power transfer by nearly degenerate two-wave mixing in a saturable dye-doped films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(8): 1740~ 1744
- [5] C. Egami, K. Nakagawa, H. Fujiwara, Efficient optical phase conjugate in methyl-orange-doped PVA films. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1992, **18**(13): 2937~ 2941
- [6] H. Weiss, A. A. Friesem, V. A. Krongauz, Holographic recording and all-optical modulation in photochromic polymers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(13): 1089~ 1091
- [7] T. M. Cooper, V. Tondiglia, L. V. Natarajan *et al.*, Holographic grating formation in poly(spiropyran-1-glutamate). *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5): 674~ 678

Study on Photochromic Effect in Spiro-Oxazine Dye-Doped Polymeric Films

Du Weichong Liu Songhao

(South China Normal University, Guangzhou 510631)

(Received 21 September 1995; revised 4 January 1996)

Abstract A reversible strong photochromic phenomenon in spiro-oxazine (SO) dye-doped polyvinyl alcohol (PVA) films is reported. The absorption spectrum of the SO/PVA film shows that there are two characteristic absorption bands at 360 nm and 595 nm, which correspond to the two different molecular configurations SO_1 and SO_2 , respectively. Then temporal behavior of the photo-isomerization between the two molecular configurations is also investigated. The molecular absorption coefficients of SO_1 to UV light and SO_2 to the probe beam at 515 nm are found to be $1.2 \text{ cm}^2/\text{J}$ and $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{J}$, respectively. The life time of SO_2 in dark is about 38 seconds. Spatial light modulation and UV-to-visible image conversion using this photochromic film are demonstrated experimently.

Key words light sensitive materials, photochromic and photoisomerization effects.