

文章编号: 0253-2239(2007)09-1675-7

# 双染料敏化光致聚合物的光化动力学研究\*

路 海<sup>1,2</sup> 李若平<sup>1,2</sup> 孙彩霞<sup>1,2</sup> 黄明举<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475004  
<sup>2</sup> 河南大学光学与光电子技术研究所, 开封 475004)

**摘要:** 研究了光致聚合物的光化学反应理论模型及其动力学参量。合成了染料藻红 B 和亚甲基蓝作为联合光敏剂共同敏化的全息光存储光致聚合物材料。对材料测试分别得到在曝光波长为 633 nm 与曝光强度为 65 mW/cm<sup>2</sup> 时, 透射率随曝光条件的变化关系以及材料各光化学参量。结果表明, 随着曝光波长与曝光强度的增加, 光致聚合物的光化漂白速率常数  $k$  与量子产率  $\Phi$  增大, 当曝光强度为 65 mW/cm<sup>2</sup> 时透射率在短波长下出现了下降, 光化漂白速率常数  $k$  出现负值, 而摩尔吸收系数  $\epsilon$  在条件不同时则表现了不同的变化趋势。

**关键词:** 光致聚合物; 光化学; 全息存储; 透射率拟合

中图分类号: O438.1; O644.1 文献标识码: A

## Photochemistry Dynamics of Photopolymer Holographic Recording Material Based on Methylene Blue and Erythrosin B

Lu Hai<sup>1,2</sup> Li Ruoping<sup>1,2</sup> Sun Caixia<sup>1,2</sup> Huang Mingju<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> School of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475004)  
(<sup>2</sup> Institute of Optics & Optoelectronics Technique, Henan University, Kaifeng 475001)

**Abstract:** The photochemical theoretical model and dynamic parameters of the photopolymer are studied. A new holographic photopolymer sensitized by methylene blue (MB) and erythrosine B (ErB) is prepared. This material is tested to obtain transmissivity versus exposure condition and the photochemical parameters with the fixed exposure wavelength of 633nm and intensity of 65 mW/cm<sup>2</sup>. Experimental results show that photobleaching coefficient  $k$  and quantum yield  $\Phi$  of photopolymer increase with the exposure wavelength and increase of light intensity. At the intensity of 65 mW/cm<sup>2</sup> transmissivity drops under short wave, photobleaching coefficient  $k$  is negative, but the molar-absorption coefficient  $\epsilon$  shows different changes in different conditions.

**Key words:** photopolymer; photochemistry; holographic recording; transmission fitting

## 1 引 言

随着信息技术的发展, 超高密度、超大容量和超高速度的存储设备成为发展的必然趋势。在现有的存储方法仍不能满足要求的情况下, 人们对具有高冗余度、高存储容量、高数据传输速率等优点的光学全息存储技术产生了极大的兴趣。在全息技术的发展进程中, 合适的全息记录材料成为影响全息技术走向实用化、产业化进程的关键<sup>[1,2]</sup>。

卤化银敏化明胶 (SHSG) 和重铬酸盐明胶

(DCG) 等作为传统的全息材料, 均有一些难以克服的缺点, 如需要湿处理、颗粒噪声等。光致聚合物 (光聚物) 材料因具有噪声小, 不需要湿法化学处理工艺及对环境有很强的抵抗性, 成本相对低廉等优点, 而成为近年来研究的重点<sup>[3,4]</sup>。

在这些光聚物材料中, 光栅的形成机理已经得到了广泛的研究, 但是对这些材料的光化动力学行为和机理的研究还不够深入。反应中染料的漂白速率以及量子产率和染料的摩尔吸收系数, 都对光聚

\* 河南省青年骨干教师基金(02158)资助课题。

作者简介: 路 海(1980—), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事光存储材料方面的研究。E-mail: luhail23@gmail.com

导师简介: 黄明举(1965—), 男, 河南人, 教授, 博士生导师, 主要从事高密度数字全息存储方面的研究。

E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2006-12-20; 收到修改稿日期: 2007-03-26

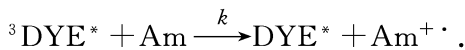
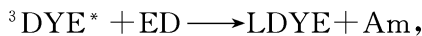
物的全息性能有很大影响。通常对摩尔吸收系数的研究,特别是研究样品在一个固定波长时的瞬时吸收时,是通过一种静态方法由分光光度计所测得,而对量子产率的研究则由实验测量。S. Blaya 等曾对单一染料敏化的全息光存储光致聚合物材料进行单一波长和单一曝光功率条件下的研究<sup>[5]</sup>。理论和实验均表明,对于厚度有限的聚合物材料,仅使用一种波长读写很难达到理想的记录密度和容量,针对传统的单一染料的光致聚合物材料敏感波长范围过窄,不利于多波长全息存储或波长复用全息存储的缺点,人们研究了具有宽带敏感的全息记录材料,以适用于波长复用或多波长存储。本文将用对光化动力学参量分析的方法对双染料敏化的光致聚合物材料在不同曝光条件下的光化动力学过程进行研究。

## 2 理论模型

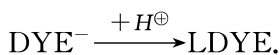
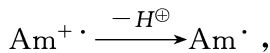
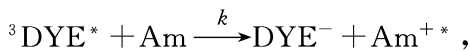
光致聚合反应主要是以光化学方法产生自由基或离子引发单体发生聚合的反应<sup>[6]</sup>:



当用激光照射时,染料光敏剂分子受到激发,吸收一个光子后跃迁到单重激发态,单重激发态经过系间窜跃到更加稳定、寿命更长的三重激发态:



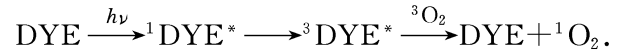
染料吸收光跃迁到激发态后,光引发剂接受三重激发态染料分子传递的能量生成能够引起单体发生聚合的胺基自由基:



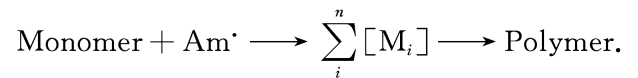
受激发的染料分子与胺基自由基发生氧化还原反应,产生半还原状态的染料自由基,这种自由基并不参与光聚合化反应的引发过程。胺阳离子失去一个质子变成 $\alpha$ -胺基自由基,胺分子和自由基之间再次发生电子转移和质子化过程,将染料转化成漂白状态(DYE 代表光敏剂; ${}^1\text{DYE}^*$  为单重激发态光敏剂; ${}^3\text{DYE}^*$  为三重激发态光敏剂;DYE $^{\cdot}$  为光敏剂衍生物自由基;DYE $^-$  为光敏剂负离子衍生物;LDYE 为漂白染料;Am 为胺;Am $^{+\cdot}$  是胺的正离子自由基;Am $^{\cdot}$  是胺的自由基衍生物; $h\nu$  是一个入射光子的能量; $k$  是反应常数)。

光漂白是一个复杂的过程,包括了光敏剂分子的

光物理过程和光化学过程。光敏剂分子的光物理过程,是指光敏剂吸收光后从基态成为激发态、以及在激发态之间的相互转换(内转换、隙间穿越)、发射荧光、磷光、无辐射衰减返回基态的多种过程,这中间光敏剂分子结构保持完整未被破坏。光化学过程是指分子发生激发态反应,或基态分子与光敏化活性产物反应,使光敏剂分子结构发生改变的化学过程,这时光敏剂分子失去其固有的物理和化学性质<sup>[7]</sup>:



染料的光化学过程很复杂,其光敏作用机理在很大程度上与氧气存在与否密切相关<sup>[8]</sup>。基态氧是三线态分子,易与自由基反应,特别当体系中有染料、羰基等存在时,可能发生电子构型变化,产生激发单线态氧。对于溶解在体系中的氧反应的结果可能使得激发态的染料分子以及自由基发生氧化还原反应,从而造成聚合机能被抑制,引发效率下降( ${}^3\text{O}_2$  为三线态氧; ${}^1\text{O}_2$  为单线态氧)。



$\alpha$ -胺基自由基随后与两种单体的碳-碳双键结合,引发了光致聚合反应。即样品经曝光后,染料被漂白形成一种无色物质,由染料引起的单体分子的光聚合反应开始,染料被漂白的快慢决定了光致聚合物光化学反应开始的速度。

如图 1 所示,曝光后在干涉条纹亮区自由基引发部分单体分子聚合,由于聚合,在亮区与暗区之间形成了单体的浓度梯度,从而引起单体从高浓度的暗区向低浓度的亮区扩散,直至自由单体耗尽。但实际中,由于光聚合速度、氧阻聚以及材料内部化学成分没有很好的溶解等原因,导致曝光后自由单体不能完全聚合,在聚合反应结束后仍有未聚合单体颗粒在材料中间随机分布,使得光致聚合物厚膜样品内部不够均匀。

在光化反应方程中,透射率随时间变化关系式<sup>[9]</sup>为

$$T(t) = \frac{T_{sf}}{1 + \{\exp(\epsilon d [D]_0) - 1\} \exp(-\epsilon \Phi I_0 t)} , \quad (1)$$

这里  $T_{sf}$  为与散射相关的系数, $d$  为膜厚度, $[D]_0$  为染料初始浓度, $\epsilon$  为摩尔吸光系数, $\Phi$  为产生自由基的量子产率, $I_0$  为曝光强度。将  $k = \epsilon \Phi I_0$ <sup>[10]</sup> 代入(1)式并取自然对数,方程可写为

$$\ln[T/(1-T)] = kt + \ln[T_0/(1-T_0)] , \quad (2)$$

其中  $T_0 = \exp(-\epsilon d [D]_0)$ , 作  $\ln[T/(1-T)] \sim t$  图,通过线性拟合可得出染料光化漂白速率常数

$k^{[11]}$ 。依据在实验中测量所得到的光聚物材料透射率随时间变化的关系,利用计算机在理论模型基础

上运用进行函数拟合,可得到量子产率  $\Phi$ 、摩尔消光系数  $\epsilon$ 。

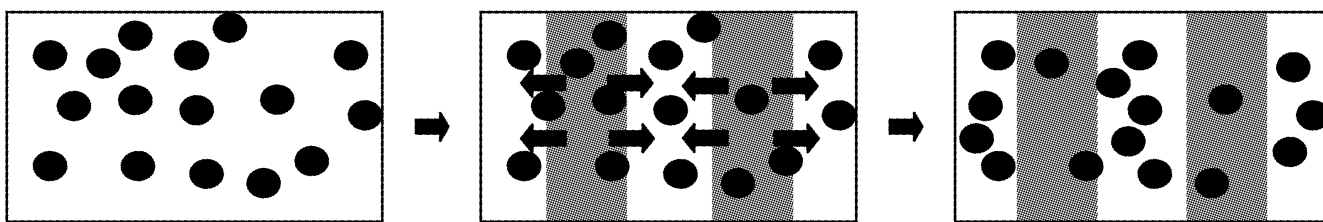


图 1 光致聚合物中单体聚合过程

Fig. 1 Process of monomer polymerization in the photopolymer

### 3 实 验

#### 3.1 实验装置图

实验所用光路如图 2,图中  $\text{Ar}^+$  激光器和 He-Ne 激光器分别作为不同的记录光源。光束通过调整均沿相同的光路照射在样品上,光束与反射镜法线夹角均为  $45^\circ$ 。H 是样品光致聚合物膜;BS 是分束仪,将分光光路分光比定为 1:1,分别测试初始曝光光强以及透射曝光光强; $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$  是反射镜,光束经反射镜调整照射在样品上,光束与两个反射镜法线夹角均为  $45^\circ$ ;SF 是空间滤光片; $L_1$ 、 $L_2$  是焦距同为  $f$  的透镜,距离样品和反射镜的距离分别为焦距,两者相距二倍焦距,构成  $4f$  系统保证在样品上的入射点不随反射镜的转动而改变<sup>[12]</sup>;SH 是快门;PM 是激光功率能量计。

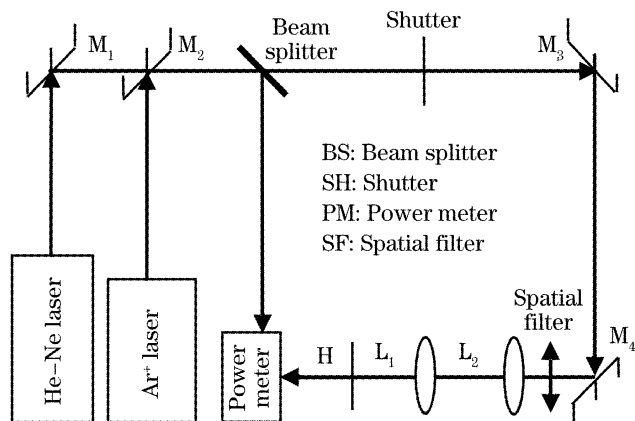


图 2 实验装置

Fig. 2 Experiment setup

#### 3.2 样品的制备

为避免由于响应波长范围的增宽所导致的干扰光对材料的影响,实验所有操作均在暗室中进行,为保持存放的稳定性,存储结束后应用过量紫外光曝光该样品,使存储中未反应完的光敏剂耗尽,从而起到固定存储信息稳定性的作用。

在条件为 40%~60% 的相对湿度和 20~25℃ 的温度下。选择亚甲基蓝(MB)和藻红 B(ErB) 共同作为光敏剂,聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂,丙烯酰胺(AA)和双丙烯酰胺(BAA)作为联合单体,三乙醇胺(TEA)作为光引发剂。

1) 取 2 g 聚乙烯醇(PVA)加入 20 ml 去离子水后加热到 80℃,用磁力搅拌器搅拌直到形成均匀透明溶液。

2) 取 0.2 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BAA)加入去离子水后保持温度 30℃ 搅拌使其完全溶解,然后加入 0.6 g 丙烯酰胺(AA)搅拌均匀。然后取适量的三乙醇胺(TEA)溶液加入其中。

3) 把(2)制得的溶液加入到聚乙烯醇溶液中搅拌均匀。(在此过程中磁力搅拌器的显示温度要保持在 30℃ 左右)。在所有的组分都搅拌溶解之后再 将染料加入,所有的操作都在暗室下进行,并用磁力搅拌器搅拌均匀得到聚合物溶液。将适量的聚合物溶液滴涂到干净的边长为 6 cm,厚度为 2 mm 的正方形玻璃基底上,室温下自然干燥 24~48 h 即形成光聚物厚膜。使用螺旋测微器测量样品厚度,减去玻璃基底厚度可得光致聚合物膜厚度约为 300  $\mu\text{m}$ 。

#### 3.3 样品的吸收光谱

图 3 中的曲线 ErB+MB、ErB 和 MB 分别是样品的吸收谱和两种染料水溶液的吸收谱。ErB 的吸收峰为 525 nm,半峰全宽为 50 nm,MB 的吸收峰在 664 nm,半峰全宽为 100 nm。从图 3 中可以看出,光聚物膜吸收光谱与单种染料水溶液的吸收光谱相比,在吸收谱宽增加到约 200 nm 的基础上,主吸收峰位置基本没有变化。光聚物膜的吸收光谱覆盖了从 450 nm 到 700 nm 的可见光波长范围,适合用  $\text{Ar}^+$  激光器(514 nm, 496 nm, 488 nm)和 He-Ne 激光器(633 nm)曝光。

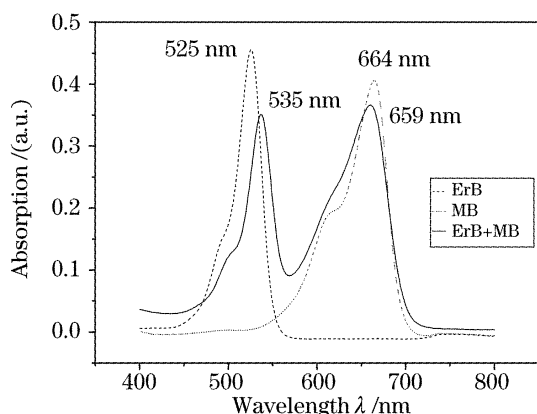


图3 ErB、MB水溶液和光致聚合物膜的吸收光谱  
Fig. 3 Absorption spectra of the aqueous solutions of ErB and MB and the photopolymer film

## 4 结果与讨论

### 4.1 光化学动力学参量随曝光强度的变化

#### 4.1.1 透射率、光化漂白速率常数 $k$

使用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器单光束曝光,得到了在不同曝光强度下光致聚合物厚膜的透射率随时间变化的规律如图 4 所示。由激光功率能量计测量得到使用的光束功率分别为 0.5 mW、1 mW、1.5 mW 和 1.7 mW,使用激光器光束半径为 0.7 mm,通过计算得到使用的光束曝光强度为 32 mW/cm<sup>2</sup> (0.5 mW)、65 mW/cm<sup>2</sup> (1.0 mW)、97 mW/cm<sup>2</sup> (1.5 mW)、110 mW/cm<sup>2</sup> (1.7 mW)。

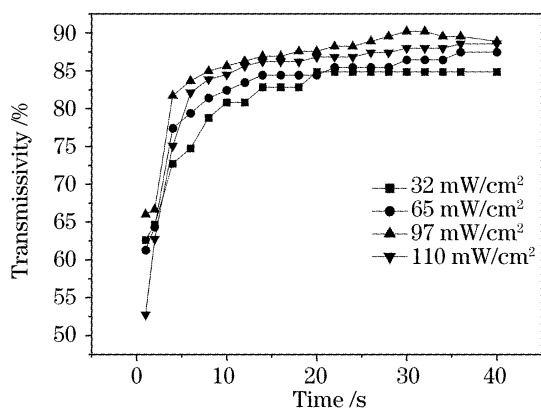


图4 在 633 nm 不同曝光强度下透射率  
Fig. 4 Transmissivity at different intensity with a fixed exposure wavelength of 633 nm

从图 4 可以看到,透射率随曝光时间的增加而增加,经过短暂的时间后趋于稳定。由理论模型可以知道,开始时,由光激发的给体分子(光敏剂)和基态受体分子(光引发剂)之间发生能量转移而产生能引发聚合反应的初级自由基,引发单体的聚合,随着染料与引发剂不断的进行光化学反应,浓度逐渐降低,单体不断发生聚合,高分子膜固化,染料与三乙

醇胺发生电子转移过程变得愈发困难,最后染料分子全部吸收光子被漂白,透射率达到最大值,继续照射透射率也达到稳定的饱和值,不再随时间的增加而增加。

不同的曝光强度下,透射率趋于稳定所用的时间也有所不同,但均在 1~10 s 左右很短的时间内完成。图 4 表明,当用 110 mW/cm<sup>2</sup> 激光照射时,发生漂白过程的时间仅在 1 秒左右,透射率就 52% 增至 62%,并在随后的时间内趋于稳定。随着曝光强度减小,染料完全漂白所用时间在增加,当用 32 mW/cm<sup>2</sup> 激光照射时,透射率趋于稳定,染料完全漂白已经需要 10 s 左右的时间。并且随着曝光强度的增加,漂白完成时透射率的大小也在增加。这是由于曝光强度越大,吸收光激发的给体分子越多,同一时间内产生的自由基浓度相对较大,染料被消耗的速率越快。但光致聚合物厚膜在曝光后的最终透射率并非随着曝光强度的增加无休止的增大,图 4 中曝光强度为 110 mW/cm<sup>2</sup> 稳定时透射率最后的大小已经与 97 mW/cm<sup>2</sup> 时相当接近。这是因为在曝光过程中,虽然会很快发生漂白反应,但随着曝光强度的增加,透射光强度变化已经很小,透射率达到饱和状态,逐渐趋于稳定。

根据光聚物光化学动力学原理,利用材料透射率随时间的变化关系,通过拟合可以得到材料的光化漂白速率常量、量子产率和摩尔吸收系数等有关材料光化动力学的重要参量。图 5 即为在 633 nm 波长,不同的曝光条件下材料的光化漂白速率常数的变化情况,从图中可以看出,在不同曝光强度条件下,漂白速率常数  $k$  值分别为 0.026 s<sup>-1</sup> (32 mW/cm<sup>2</sup>)、0.028 s<sup>-1</sup> (65 mW/cm<sup>2</sup>)、0.029 s<sup>-1</sup> (97 mW/cm<sup>2</sup>)、0.033 s<sup>-1</sup> (110 mW/cm<sup>2</sup>)。随着曝光强度的增加,光

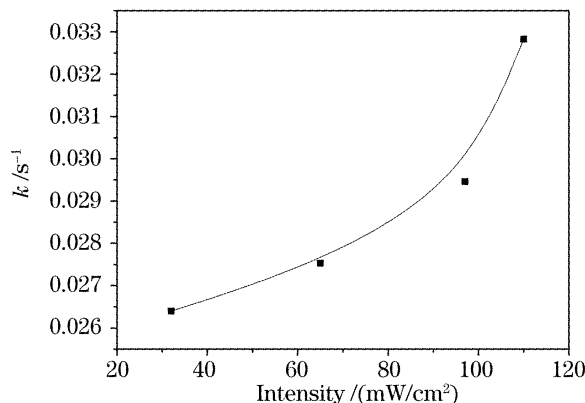


图5 633 nm 波长不同曝光强度下的光化漂白速率常数  $k$   
Fig. 5 Photobleaching coefficient  $k$  at different exposure intensity with a fixed wavelength of 633 nm

化漂白速率常数  $k$  值也在增加,这与图 4 中所示的透射率随曝光强度的变化规律相符合,表明记录光强的变化对光化漂白速率常数有很大影响。一般来说,由于激光的强大功率导致很高的曝光强度,因而会明显地增加光化学漂白反应过程的速率,曝光强度越大,光敏剂被漂白的越快,甚至可在不到 1 s 的时间内完成。光敏剂的光引发效率与光敏剂是否具有合适的吸收系数是相关的。欲增加光能吸收量,增加曝光强度一般说来是可取的,但过度的吸收可能会引起不均匀的光吸收,过高的聚合速率会使得最后聚合物饱和透射率低,图 4 中曝光强度为  $97 \text{ mW/cm}^2$  时透射率的饱和值略大于曝光强度为  $110 \text{ mW/cm}^2$  时的透射率饱和值也是有此原因。

用动力学方程的形式描述理想情况下透射率随时间变化的规律,光化漂白速率常数  $k$  在正值范围内随曝光光强变化的规律体现了在不同条件下光化漂白反应过程速率的快慢。

#### 4.1.2 摩尔吸收系数 $\epsilon$ , 量子产率 $\Phi$

图 6 分别是材料量子产率和摩尔吸收系数随曝光强度变化的计算结果,如图所示,波长一定时随着入射光强度逐渐增加,材料的摩尔吸收系数  $\epsilon$  的值也在逐渐增加,而量子产率  $\Phi$  值却逐渐减小。由此表明,在合适的激发光波长下,对光致聚合物材料进行光全息记录时,曝光光强的增加会使得材料吸收光子的速度加快,这有利于材料中记录光栅的形成速度加快,在一定程度上也使得材料的响应速度增加。但是由于当曝光强度较强时,在同一时间内产生的激发态光敏剂较多,而由于溶剂的笼子效应使光解形成的初级自由基重结合,这种重结合效应与光敏剂结构有关,一般光解时生成的初级自由基对的相隔距离越小,重结合概率越高,光引发的量子效

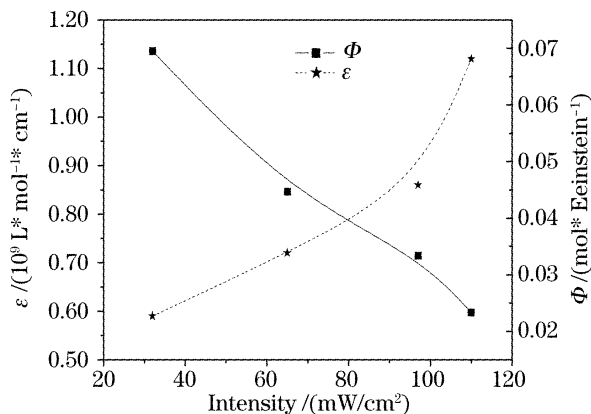


图 6 摩尔吸收系数  $\epsilon$  和量子产率  $\Phi$  随曝光强度变化图  
Fig. 6 Molar-absorption coefficient  $\epsilon$  and the quantum yield  $\Phi$  versus exposure intensity

率越低。聚乙烯醇的粘度较高,在其中各种化合物的扩散系数较低,这样在暗区的单体不能很快地扩散到亮区,所以产生的大部分激发态光敏剂会返回到基态或者互相结合,致使激发态光敏剂的浓度重新降低,也导致材料的量子产率降低,激发态光敏剂的缺失会使得光聚物中单体的聚合不够充分,而使得衍射效率下降,影响材料的全息性能。因此合适的光强将有助于材料在不丧失较大响应速度的同时使体光栅的形成更加充分,以降低噪音,提高性能。

## 4.2 光化学动力学参量随曝光波长的变化

### 4.2.1 透射率、光化漂白速率常数 $k$

将曝光光束功率控制在  $1 \text{ mW}$ , 分别使用 He-Ne 激光器的  $633 \text{ nm}$  波长与  $\text{Ar}^+$  激光器的  $514 \text{ nm}$ 、 $496 \text{ nm}$ 、 $488 \text{ nm}$  波长单光束曝光,得到了在不同波长下光致聚合物厚膜的透射率随时间变化的规律如图 7 所示。

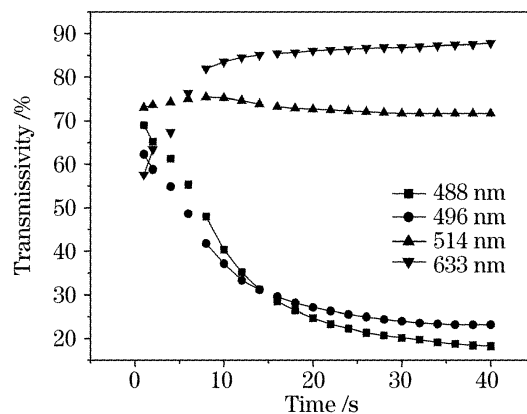


图 7 曝光强度  $65 \text{ mW/cm}^2$  不同波长下透射率  
Fig. 7 Transmissivity at a fixed intensity of  $65 \text{ mW/cm}^2$  with different wavelength

从图中可以看出,对长曝光波长如  $633 \text{ nm}$  波长,材料的透射率随着照射时间的增加而增加,开始时增加的速度较快,当达到最大或接近最大透射率后增加速度很快下降,最后稳定在较高的透射率上。这个实验结果与理论模型中染料的光化漂白过程是符合的。

但在波长为  $514 \text{ nm}$  的曝光条件下,在反应初期  $1 \sim 10 \text{ s}$  的时间内透射率略有上升,随着继续曝光,透射率却略有降低并逐渐趋于稳定,最后透射率基本维持在  $72\%$  左右,整个过程光致聚合物厚膜的透射率随时间几乎已经没有什么变化。当激发波长为  $496 \text{ nm}$  与  $488 \text{ nm}$  时,透射率随时间的变化规律却并没有表现出与  $633 \text{ nm}$  一致的过程,透射率随着曝光时间增加反而降低,并在达到饱和后趋于稳定。其原因可能是,由于制备的光致聚合物膜中的

双丙烯酸胺是微溶物质,残留在膜中的水分蒸发后会有微小的颗粒析出,随着时间增加,水分会越来越少,颗粒会逐渐增大形成散射中心<sup>[10]</sup>。开始时,散射比较弱,散射光占入射光的比例偏小,所以大部分光还能沿着入射光的传播方向向前传播,此方向上的染料分子吸收光子被漂白,透射光强随照射时间增加而增加。但随着照射时间的增长,原来被散射的光随机地被散射中心散射在材料内部的其它方向上,这些光同样被材料内的染料分子吸收,当光能积累足够多时,就能引发单体的聚合产生聚合物,由于散射的随机性,这种方式产生的聚合物在材料内部也是随机分布的,达到一定时间之后,这种随机分布的聚合物的尺寸与波长相比又形成了新的散射中心,于是使散射增加,故透射光不但不能增加反而下降。根据瑞利散射理论,随着波长的增加,这些散射中心对光波的散射越来越弱,因此对于长波长如 633nm,材料几乎没有散射,然而对于较短波长如 514 nm、496 nm 和 488 nm,材料随着波长的降低散射越来越强,导致透射率下降。

另外由于光敏剂的光引发效率与光敏剂的吸收光谱与光源波长是否匹配是相关的。这主要是因为当染料吸收一个光子被激发到三重激发态时,只有与引发剂发生反应后,才能被漂白,即单纯的染料在激光照射下不会发生漂白现象。因此 496 nm 与 488 nm 虽然同样在光致聚合物厚膜的吸收波长范围内,但已经偏离了主吸收峰位置,导致在曝光的第一时间组分中染料与三乙醇胺反应很少,染料并没有多少消耗,缺乏自由基使得单体的聚合缓慢,并且随着时间的继续由于单线态氧引起的阻聚等各种实验环境的原因而导致透射率的下降,在光致聚合物厚膜的自聚合完成后达到饱和,透射率趋于稳定。

如图 8 所示为光化速率常数随曝光波长的变化曲线,从图中可以看出,在相同曝光强度、不同记录波长条件下,漂白速率常数  $k$  值分别为  $-0.056 \text{ s}^{-1}$  (488 nm)、 $-0.041 \text{ s}^{-1}$  (496 nm)、 $-0.004 \text{ s}^{-1}$  (514 nm)、 $0.032 \text{ s}^{-1}$  (633 nm),随着记录波长的增大光化漂白速率常数  $k$  值从负值逐渐增大,并在激发波长为 633 nm 时为正值。通过与图 4 中所示的透射率随波长的变化规律与理论模型比较可知,当激发波长为 514 nm、496 nm 和 488 nm 时由波长变化仍能使染料的光化学漂白过程进行,光化学漂白速率常数应大于零,但实际上由于光散射以及波长匹配的原因,透射率下降,光敏剂的光化漂白作用被削弱,导致  $k$  下降,出现负光活性分子化学漂白速

率常数。

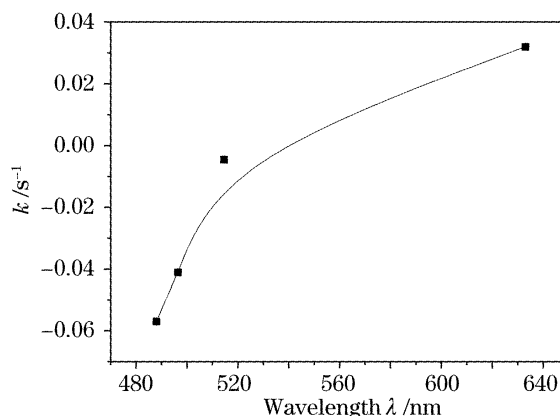


图 8 曝光强度为  $65 \text{ mW/cm}^2$  不同波长下的光化速率常数  $k$

Fig. 8 Photobleaching coefficient  $k$  at a fixed exposure intensity of  $65 \text{ mW/cm}^2$  with different wavelength

理论模型的函数体现实际环境下光致聚合物材料中光化学反应的复杂过程,光化漂白速率常数  $k$  在不同激发波长时出现的正负值的变化体现了在光散射以及吸收波长不匹配的情况下光化漂白反应过程进行的情况。

#### 4.2.2 摩尔吸收系数 $\epsilon$ , 量子产率 $\Phi$

图 9 为摩尔吸收系数即量子产率等随曝光波长的变化关系曲线,如图 9 所示,从 450 nm 到 700 nm 的可见光波长范围内,双敏化光致聚合物均可发生光聚合反应,随着曝光光源波长与光致聚合物的主吸收峰匹配越好,材料的摩尔吸收系数  $\epsilon$  的值和量子产率  $\Phi$  值越大。大多数光致聚合物中染料光敏剂的激发态光化学反应以及能量转移都发生在它们三线态能级。若光敏剂的三线态寿命短,那么生成自由基或发生夺氢过程比之长寿命三线态要少。若它们的三线态能级较低,反应体系中其他分子如氧等就有可能猝灭该激发三线态,从而降低光敏剂生

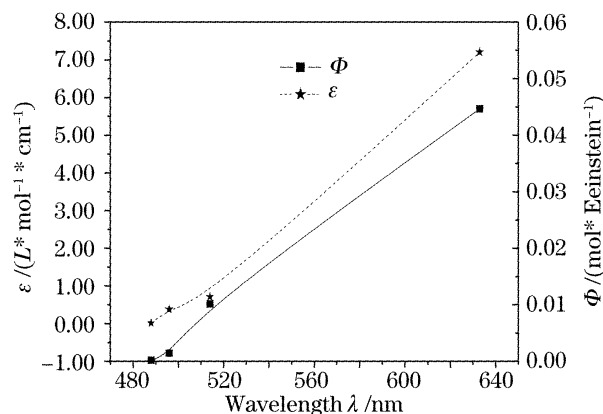


图 9 摩尔吸收系数  $\epsilon$  和量子产率  $\Phi$  随曝光强度变化  
Fig. 9 Molar-absorption coefficient  $\epsilon$  and the quantum yield  $\Phi$  versus exposure wavelength

成初级活性种的能力。量子产率的大小决定生成自由基的多少,自由基对后面单体的聚合有决定性意义。因此采用与光致聚合物的吸收光谱相匹配的曝光光源波长对材料进行光全息记录时,材料吸收光子的能力强,有利于提高材料的光引发效率。

## 5 结 论

研究了光致聚合物的光化学反应理论模型及其动力学参量,在相同波长条件下,由染料藻红 B(ErB)和亚甲基蓝(MB)共同敏化制备的光致聚合物的透射率、光化漂白速率常数  $k$ 、摩尔吸收系数  $\epsilon$  随着曝光强度的增加而增加,量子产率  $\Phi$  却降低;在不同曝光强度条件下,由于散射中心以及吸收光谱匹配的原因,透射率在短波长出现了下降,光化漂白速率常数  $k$  出现负值,随着曝光光源波长与光致聚合物的主吸收峰匹配越好,摩尔吸收系数  $\epsilon$  以及量子产率  $\Phi$  越大。这些结果对提高光聚物全息存储记录材料的记录性能都有很好的指导意义。

## 参 考 文 献

- 1 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Preparation of green sensitive photopolymer and investigation of its holographic data storage characteristics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 1021~1024 (in Chinese)  
姚华文,黄明举,陈仲裕等. 绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究[J]. 光学学报, 2002, **22**(8): 1021~1024
- 2 Gong Qiaoxia, Huang Mingju, Gu Donghong *et al.*. Effects of monomers and binders in the photopolymer on holographic data storage properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 396~401 (in Chinese)  
弓巧侠,黄明举,顾冬红等. 光致聚合物中单体及粘结剂对全息性能的影响[J]. 光学学报, 2005, **25**(3): 396~401
- 3 Gan Fuxi. *Digital Optical Disk Recording Technique* [M]. Beijing: Science Press, 1998. 306~309 (in Chinese)  
干福熹. 数字光盘存储技术[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 306~309
- 4 Tao Shiquan. *Optical Holographic Recording* [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1998. 31~37 (in Chinese)  
陶世荃. 光全息存储[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 31~37
- 5 Luis Carretero, Salvador Blaya, Ricardo Mallavia *et al.*. Theoretical and experimental study of the bleaching of a dye in a film-polymerization process[J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(20): 4496~4499
- 6 Li Shanqun, Ji Caigui, Yu Tongyin *et al.*. *Theory and Application of Macromolecule Photochemistry* [M]. 2nd ed., Shanghai: Fudan University Press, 2003. 108~113 (in Chinese)  
李善君,纪才圭,于同隐. 高分子光化学原理及应用[M]. 第二版,上海: 复旦大学出版社, 2003. 108~113
- 7 Raymond Bonnett, Gabriel Martinez. Photobleaching of sensitizers used in photodynamic therapy[J]. *Tetrahedron*, 2001, **57**: 9513~9547
- 8 A. Fimia, N. Lopez, F. Mateos *et al.*. Elimination of oxygen inhibition in photopolymer systems used as holographic recording materials[J]. *J. Mod. Opt.*, 1993, **40**(4): 699~706
- 9 S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal *et al.*. New photopolymerizable holographic recording material based on polyvinylalcohol and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **74**(6): 603~605
- 10 L. Carretero, S. Blaya, R. Mallavia *et al.*. A theoretical model for noise gratings recorded in acrylamide photopolymer materials used in real-time holography[J]. *J. Mod. Opt.*, 1998, **45**(11): 2345~2354
- 11 Gong Qiaoxia, Huang Mingju, Gu Donghong *et al.*. Study on the photobleaching of different xanthenes dyes and holographic properties[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1714~1718 (in Chinese)  
弓巧侠,黄明举,顾冬红等. 沉吨染料的光化漂白动力学及全息特性研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(11): 1714~1718
- 12 Chenming Zhou, Dayong Wang, Shiquan Tao *et al.*. Dynamic hologram recording characteristics in photopolymer films[C]. *Proc. SPIE*, 2002, **4930**: 443~451