

沃吨染料的光化漂白动力学及全息特性研究*

弓巧侠^{1,2} 黄明举^{1,3} 顾冬红¹ 干福熹¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2 郑州大学物理与工程学院, 郑州 450052)

(3 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

摘要 研究了以三乙醇胺作为引发剂, 五种沃吨染料的光化漂白过程. 实验结果表明五种染料的光化漂白速率大小顺序是藻红 B(ErB) > 曙红 Y(EY) > 孟加拉玫瑰红 B(RsB) > 罗丹明 B(RoB) > 荧光素(F). 并研究了曝光强度及染料浓度对漂白过程的影响, 以及这五种染料的全息记录性能.

关键词 光致聚合物; 沃吨染料; 光化漂白; 全息记录

中图分类号 TQ57 **文献标识码** A

0 引言

光致聚合体系从 60 年代起就受到人们的广泛关注, 在光学方面有许多应用, 如在全息记录、光学计算、全息干涉等方面, 另外由于这种聚合物独特的性能, 如均一性, 透明性以及光化学稳定性, 还可作为非线性光学器件的介质^[1~4].

在这种体系中, 一个最困难的问题是如何设计引发体系, 使其具有宽的感光光谱范围, 并且引发效率高. 结合染料的吸收光谱, 及透射率随曝光时间变化, 研究了三乙醇胺与沃吨染料所组成的引发体系的光化漂白过程, 并研究了曝光强度对光化漂白过程的影响以及不同沃吨染料的全息记录性能, 找出了在用绿光进行记录时, 以三乙醇胺作为引发剂, 藻红 B 染料最适合作为光敏剂.

材料以聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂, 丙烯酰胺(AA)作为单体, 三乙醇胺(TEA)作为引发剂, 沃吨染料: 藻红 B(ErB)、曙红 Y(EY)、孟加拉玫瑰红(RsB)、罗丹明 B(RoB)、荧光素(F)作为光敏剂. 沃吨染料最大吸收波长在 400~600 nm 之间, 适合用 Ar⁺ 激光器($\lambda=514.5$ nm)记录.

1 实验

1.1 材料制备过程

所有的试剂都采用所能得到的最好的级别. 首先制备聚乙烯醇水溶液, 将 0.7 g 聚乙烯醇(聚乙烯醇 124 上海医药集团进口分装试剂)加入到一定量水中, 在恒温磁力加热搅拌器上加热搅拌, 温度控制在 80℃, 待充分溶解后形成无色透明的 7% 聚乙烯醇溶液. 向聚乙烯醇溶液中加入 2.5 mL 配制好的

丙烯酰胺溶液和 1.5 mL 三乙醇胺溶液. 然后在红灯下, 加入 1.2 mL 配制好的沃吨染料溶液. 为使溶液混合均匀, 在磁力搅拌器上高速搅拌 1h, 然后用超声法去除气泡. 最后取出 5 ml 溶液, 倒在 6 cm × 6 cm × 1 mm 的平板玻璃上, 将玻璃板在暗室中放置 36~48 h, 样品固化后薄膜厚度约为 140 μ m 左右. 所有的样品都是在普通条件下制备(室温 22℃, 相对湿度 40%~60%). 干燥时间依赖所制备膜的厚度及所处环境的温度和湿度.

1.2 实验光路

实验测量光路图如图 1, 测透射率时, 分光比定为 1:1. 让激光垂直入射到样品表面, 用光功率计实时测量透射光和入射光强度. 透射率定义为透射光强度与入射光强度的比值.

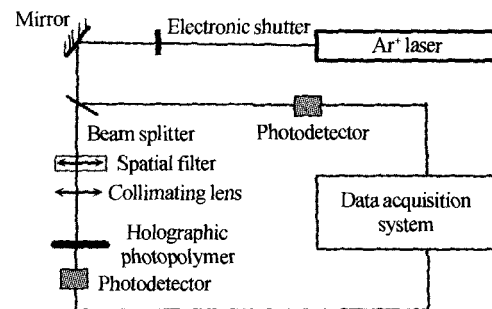


图 1 测量透射率光路图

Fig. 1 Experimental setup for real-time reading of transmittance

实验时, 采用透射式光路记录非倾斜光栅(图 2), 记录光波长为 514 nm, 空间分辨率为 2751 线对/mm. 通过分光镜将光分成两束强度相等的光, 这两束光经过相同光程同时到达样品, 记录下全息图. 再现时用 633 nm 的激光器从 Bragg 角入射, 因为沃吨染料在 633 nm 处几乎没有吸收. 用光功率计测量入射光、衍射光及反射光强度, 根据下式计算衍射效率.

*上海市科委基础重点项目(03JC14073)

Tel: 021-69918592 Email: gqxl205@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2004-08-30

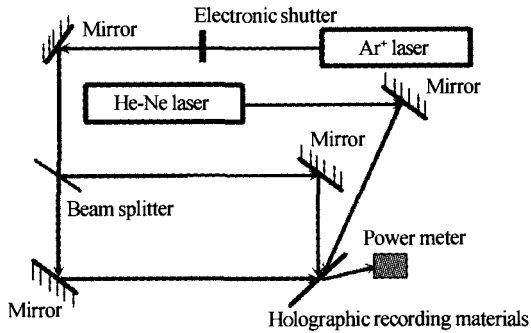


图 2 测量光栅衍射效率的光路图
Fig. 2 Experimental setup for real-time formation and reading of a diffraction grating

$$\eta = \frac{I_{\text{dif}}}{I_{\text{inc}} - I_{\text{ref}}} \quad (1)$$

式中 η 为衍射效率, I_{dif} 为衍射光强度, I_{inc} 为入射光强度, I_{ref} 为样品表面的反射光强度.

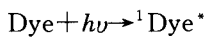
2 结果与理论分析

2.1 理论分析

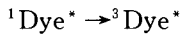
染料的漂白过程分为两步:

1) 光激发

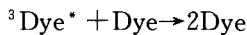
当用激光照射时,染料分子受到激发,吸收一个光子后跃迁到单重激发态, $^1\text{Dye}^*$.



单重激发态染料 $^1\text{Dye}^*$ 经过系间窜跃到更加稳定、寿命更长的三重激发态.

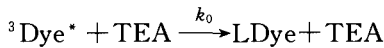


当染料分子浓度过高时,三重激发态分子容易与另一个分子发生碰撞从而生成二聚体.



2) 氧化还原反应

万吨染料在三重激发态时,有很强的夺取电子能力. 三乙醇胺作为电荷掺杂剂,给予电子,本身被氧化,形成 α -氨基自由基,而染料被漂白. 处于氧化态的 α -氨基自由基引发单体分子发生聚合反应.



在光照作用下,一个染料分子需要一个光子被漂白,所以上述漂白反应的级数应该为 1. 染料浓度 $[D]$ 随时间变化可用下式来表达

$$\frac{d[D](t)}{dt} = -\frac{\phi I(t)}{d} = -k_0 [D](t) I(t) \quad (2)$$

式中 I 为吸收光强度, k_0 为漂白速率常数, d 为样品厚度, ϕ 为引发剂生成自由基的量子产率,被认为是吸收的光子产生 DYE^* 的可能性.

吸收光强度可由郎伯-比耳定律^[5]公式来表达,如

$$I(t) = I_0 (1 - e^{-\epsilon d [D](t)}) \quad (3)$$

ϵ 为波长为 λ 的染料的摩尔消光系数,反映了染料吸收光的能力. I_0 为初始入射光强度.

将式(3)代入式(2)中,应用初始条件, $[D](t) = [D](0) = [D]_0$, 即染料在干膜中的初始浓度. 以及 $I(t) = I(0) = I_0$, 在整个曝光时间内,入射光强度是保持不变的. 最终吸收光强度可表达为

$$I(t) = \frac{I_0 (e^{\epsilon d [D]_0} - 1) e^{-\phi I_0 t}}{1 + (e^{\epsilon d [D]_0} - 1) e^{-\phi I_0 t}} \quad (4)$$

透射率为入射光强与透射光强比值. 在不考虑散射损失时,初始光强度为入射光强与透射光强之和,那么透射率随时间变化为

$$T(t) = \frac{T_{\text{st}}}{1 + (e^{\epsilon d [D]_0} - 1) e^{-k_0 I_0 t}} \quad (5)$$

T_{st} 是与散射和反射相关的一个参数,理论值为 1.

对式(5)取自然对数,变成

$$\ln(T/1 - T) = k_0 I_0 t + \ln(T_0/1 - T_0) \quad (6)$$

式中, $T_0 = e^{-\epsilon d [D]_0}$

作 $\ln(T/1 - T) \sim t$ 图,就可得出染料的光化漂白速率常数 k_0 .

从上述动力学方程可以看出,影响染料光化漂白的因素主要有:1)光照强度;2)染料吸收光的能力;3)染料的浓度;4)引发反应的量子效率.

通过测量不同曝光时间的透射光强度,研究了不同万吨染料的光化漂白速率. 取混合物成份为 AA: $0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; TEA: $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Dye: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; PVA: 7%, 在曝光强度为 $24 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时测得染料的光化漂白曲线如图 3. 从以上理论可知,染料只对特定波长的光有吸收,当染料吸收一个光子被激发到三重激发态后,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. 开始时,由于染料吸收光后与引发剂发生反应形成自由基,引发单体的聚合,所以透射率随曝光时间增加而增加;随着单体的不断发生聚合与染料、引发剂浓度的降低,高分子膜硬度增加,染料与三乙醇胺发生电子转移过程变得困难,透

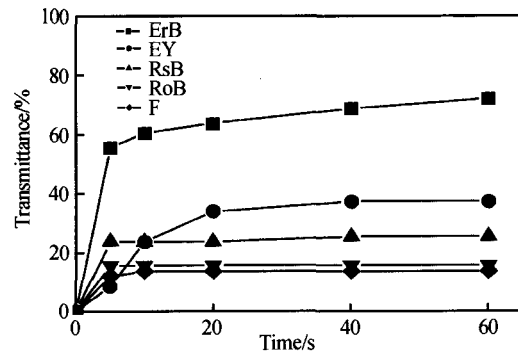


图 3 不同万吨染料的透射率随曝光时间的变化
Fig. 3 Temporal changes in transmittance of the photopolymer thick film for various xanthene dyes

射率趋于稳定. 在相同曝光强度下(3 mW), 罗丹明 B 和荧光素的透过率随时间几乎没有什么变化, 且透射率较低, 维持在 15% 左右. 这是因为它们激发态染料与三乙醇胺反应很少. 染料并没有被消耗, 所以透过率并没有发生多大变化. 根据方程(6)计算出各种染料的漂白速率常数, 如表 1, 可以看出, 在相同曝光条件下, 漂白速率为 $ErB > EY > RsB > RoB > F$.

表 1 不同沉积染料的光化漂白速率常数

dyes	ErB	EY	RsB	RoB	F
K_0 (s^{-1})	0.025	0.019	0.0078	0.0043	0.0035

2.2 曝光强度对透射率的影响

在漂白过程中, 曝光强度(单位: mW/cm^2)是一个非常非常重要的参数, 就像染料的浓度一样, 从式(2)中可以看出曝光强度对染料的漂白速率有较大影响. 图 4 表明, 在不同的曝光强度下, 染料完全漂白所用的时间不同, 图中取混合物参数为: AA: $0.33 mol \cdot L^{-1}$; TEA: $0.3 mol \cdot L^{-1}$; ErB: $2.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$; PVA: 7%. 显然, 随着曝光强度增加, 染料完全漂白所用时间在减少, 表明全息记录的曝光时间常数也在减小, 这与光聚物材料的曝光灵敏度特性有关. 当用 3 mW 激光直接照射时, 发生漂白过程不超过 10 s. 当用 0.4 mW 激光照射时, 在前 5 s 内, 几乎就没有光透过, 要将染料完全漂白需要 40 s. 从图 4 可以看出, 将染料漂白的曝光强度阈值为 2 mW, 饱和曝光强度是 3 mW. 超过曝光阈值, 在曝光过程中, 会发生很快的漂白变化, 但在超过饱和点后, 随曝光强度增加, 透过光强度变化很小.

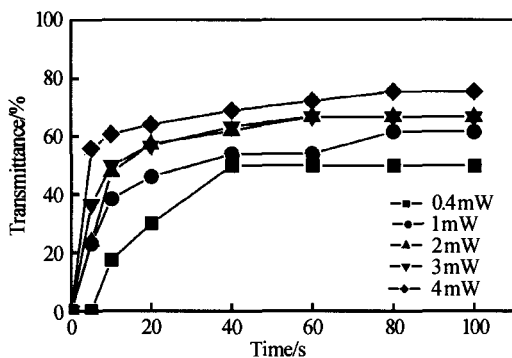


图 4 不同曝光强度下光聚物透射率随曝光时间的变化
Fig. 4 Temporal changes in transmittance of the photopolymer thick film under various beam intensity

在透射率随时间变化图上并没有出现一个向下的峰, 与 C. Zhou et al^[6]所观察的不一样, 可能是所用材料以及曝光条件不同. 随着曝光强度增加, 透射率也在增加, 因为光强度越大, 吸收光激发的染料分子越多, 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, 当染料和单体被消耗的差

不多时, 透射率趋于平衡, 不再有变化.

2.3 染料浓度对光化漂白过程的影响

图 5 为不同浓度曙红 Y 的透射率随曝光时间的变化, 图中混合物成份为: AA: $0.33 mol \cdot L^{-1}$; TEA: $0.3 mol \cdot L^{-1}$; PVA: 7%, 表明, 透射率随染料浓度增加而在下降. 因为随着染料浓度增加, 吸收光强度在增加, 所以透射率比较小. 从式(5)也可得出, 透射率随染料浓度增加而下降. 而且随着染料浓度增加, 需要将染料完全漂白所需的时间也在增加, 即漂白速率在下降. 因为染料浓度越高, 需要漂白的染料也在增多, 故漂白所需的时间也在增加. 在全息记录中, 染料浓度低, 有一个很大优点是光密度小, 当染料浓度过高时, 光密度太大, 在光穿过整个干膜前, 大部分光已被染料吸收, 使光不能穿过膜中较远的地方, 形成了较薄的体光栅, 从而降低全息图的衍射效率. 而且当染料浓度过高时, 容易形成染料的二聚体^[7]. 用其它染料作实验, 也得到了与曙红 Y 类似的结果.

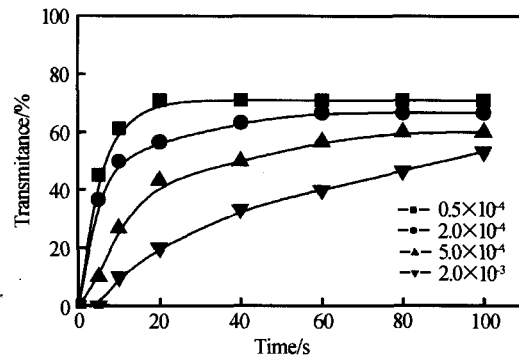


图 5 不同浓度染料透射率随曝光时间的变化
Fig. 5 Temporal changes in transmittance of the photopolymer thick film for various dye concentration

2.4 各种沉积染料的曝光特性曲线

衍射效率是全息存储的一个重要参数, 不仅直接影响信息页面重构时的亮度, 而且决定了同一体积中可以存储的页面数目, 即材料全息存储的动态范围. 取混合物成份为: AA: $0.33 mol \cdot L^{-1}$; TEA: $0.3 mol \cdot L^{-1}$; Dye: $2.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$; PVA: 7%, 功率密度为 $31 mW/cm^2$. 比较五种不同沉积染料的曝光特性曲线. 从图 6 可以看出, 在相同曝光条件下, 衍射效率大小次序分别是: 藻红 B > 曙红 Y > 玫瑰红 B > 罗丹明 B > 荧光素. 在相同曝光条件下, 藻红 B 的衍射效率均高于其它染料, 且其曝光灵敏度也高. 说明作为光敏剂, 藻红 B 是最适合于这个体系. 从透射率变化曲线中, 也可知道, 在相同时间下, 藻红 B 的漂白速率最快, 即产生自由基较快, 而且它的透射率均高于其它三种染料, 说明它具有高效的电子转移能力.

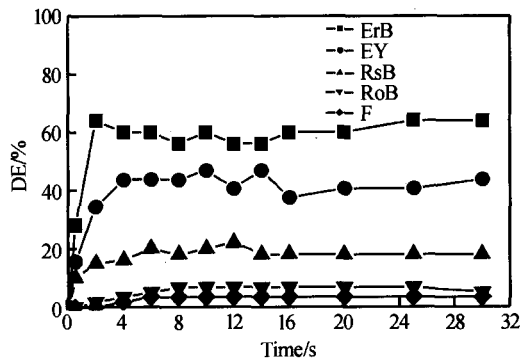


图 6 不同沉吨染料衍射效率随曝光时间的变化
Fig. 6 Growth of diffraction efficiency with time for different xanthenes dyes

藻红 B 的曝光灵敏度大于其它染料,与它们的吸收波长有一定关系,因为藻红 B 的最大吸收峰更接近于 514 nm. 不同染料的吸收光谱图如图 7,取混合物成份为:AA:0.33 mol · L⁻¹; TEA:0.3 mol · L⁻¹; Dye:2.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹; PVA:7%.

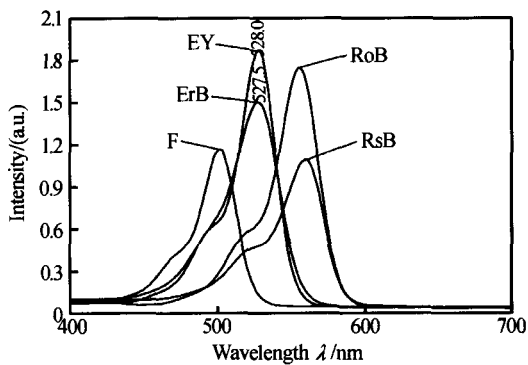


图 7 五种染料的吸收光谱
Fig. 7 Absorption spectra for five dyes studied in a PVA film

3 结论

研究了五种沉吨染料藻红 B、曙红 Y、玫瑰红 B、罗丹明 B 及荧光素的光化漂白动力学过程,比较了它们的漂白速率常数,得出其漂白速率大小顺序为藻红 B > 曙红 Y > 玫瑰红 B > 罗丹明 B > 荧光素. 曝光强度是漂白过程中一个很重要的参数,要使染

料发生漂白,必须超过曝光阈值,当曝光强度高于曝光强度饱和值时,透射率变化很小. 染料浓度对漂白过程影响也很大,透射率以及染料完全漂白的的时间随染料浓度增加而下降. 通过对五种染料全息性能研究表明,在相同曝光条件下,五种样品的衍射效率大小依次为藻红 B > 曙红 Y > 玫瑰红 B > 罗丹明 B > 荧光素. 说明在以三乙醇胺作为引发剂时,以藻红 B 的衍射效率最高,因为藻红 B 的最大吸收峰最接近激光器记录波长 514 nm.

参考文献

- 1 Close D H, Jacobson A D, Margeru J D, *et al.* Hologram recording on photopolymer materials. *Appl Phys Lett*, 1969, **14**(5): 159~160
- 2 姚华文, 黄明举, 陈仲裕, 等. 绿敏光致聚合物的制备及其全息存储性能研究. *光学学报*, 2002, **22**(8): 1021~1024
Yao H W, Huang M J, Chen Z Y, *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 1021~1024
- 3 黄明举, 姚华文, 陈仲裕, 等. 厚度对光聚合物高密度全息存储记录参量的影响. *光子学报*, 2002, **31**(2): 246~249
Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 246~249
- 4 Todorov T, Markovski P, Tomova N, *et al.* Photopolymers- holographic investigations, mechanism of recording and applications. *J Opt Quant Elec*, 1984, **16**(5): 471~476
- 5 Carretero L, Blaya S, Fimia A, *et al.* Study of the quantum yield and molar absorptivity for a dye photobleaching in a holographic recording material. *SPIE*, 1998, **3294**: 91~98
- 6 Zhou C, Wang D, Tao S, *et al.* Dynamic hologram recording characteristics in photopolymer films. *SPIE*, 2002, **4930**: 443~451
- 7 Blaya S, Carretero L, Mallavia R, *et al.* Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording. *Appl Opt*, 1998, **37**(32): 7604~7610

Study on the Photobleaching of Different Xanthenes Dyes and Holographic Properties

Gong Qiaoxia^{1,2}, Huang Mingju^{1,3}, Gu Donghong¹, Gan Fuxi¹

¹ Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

² School of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052

³ School of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001

Received date: 2004-08-30

Abstract Photobleaching of five different xanthenes dyes Erythrosin B (ErB), Eosin Y (EY), Rose Bengal (RsB), Rodamine B (RoB) and Fluorescein (F) were studied. The bleaching kinetics of xanthenes dyes followed the order $ErB > EY > RsB > RoB > F$ in presence of an electron donor triethanolamine (TEA). The influence of expose intensity and dye's concentration on the photobleaching process of xanthenes dyes and the holographic recording properties of the five dyes were presented.

Keywords Photopolymer; Xanthene dyes; Photobleaching; Holographic recording



Gong Qiaoxia was born in Shanxi Province in 1977. She got her M. S. degree from Wuhan University of Technology in 2002. Now she is studying for her Ph. D. in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her interest area is high-density holographic recording.