丙烯酰胺基光致聚合物全息光栅的动力学研究*

陈 珂 成建群 肖 勇 唐道广 黄明举

(河南大学光学与光电子技术研究所 / 物理与电子学院 ,开封 475004) (2008年6月4日收到 2008年7月12日收到修改稿)

研究了光致聚合物的光化学反应和单体扩散反应的理论模型及动力学参数. 合成了以聚乙烯醇为粘结剂, 三乙醇胺为引发剂, 藻红 B 敏化的丙烯酰胺基光致聚合物全息存储材料, 通过对测定的透过率和衍射效率进行曲线拟合, 分析了染料浓度对光致聚合物的摩尔吸收系数 ϵ 、量子产率 Φ 和光化漂白速率常数 k 等光化动力学参数的影响规律,以及曝光强度对聚合反应速率 k_0 、扩散时间常数 τ_0 和最大折射率调制度 Δn 等扩散动力学参数的影响规律.

关键词:光致聚合物,透过率,衍射效率,动力学参数

PACC: 4270J, 4240D, 4240E

1. 引 言

具有超高密度、超大容量和超快存取速度等优 势的光全息存储技术已经成为当今信息社会的研究 热点[1-4]. 而光致聚合物以衍射效率高、动态范围 大、完全干法在线处理、成本低廉等优点,成为光全 息存储技术的理想材料之一,受到了国内外学者的 广泛研究. 研究认为,光化漂白机制是由染料吸收 光强度以及与引发剂反应的速率决定的5-10],而光 栅形成机制则是单体聚合过程和扩散过程相互影响 的结果[11,12], 在光化反应和单体扩散的理论模型 中 染料光化漂白速率、摩尔吸收系数和量子产率以 及单体聚合反应速率、扩散时间常数和折射率调制 度都是决定材料全息性能的重要参数,通常可以通 过固定染料浓度和曝光强度在实验中测出[13-15]. 这些理论大多是基于 Dupont 公司聚合物的研究 ,而 针对聚乙烯醇/丙烯酰胺(PVA/AA)型光致聚合物的 研究则较少 而且对其光栅形成的整个过程的理论 拟合研究在国内尚未见报道。本文根据光化反应和 单体扩散理论中的函数模型 ,使用 MATLAB 拟合工 具运用基于 Levenberg-Marquardt 算法的曲线拟合方 法 分别从不同染料浓度和不同曝光强度条件下对 藻红 B(ErB)敏化的 PVA/AA 型光致聚合物全息光

栅的反应动力学过程进行研究.

2. 理论模型

图 1 是光致聚合物位相型全息光栅的形成示意图. 全息图通过两束相干光形成,记录时参考光和物光相互干涉形成明暗相间的条纹. 在干涉条纹亮区,引发体系受激产生的自由基使单体发生聚合,单体浓度减小. 未聚合的单体开始从暗区向亮区扩散,从而形成了聚合物和单体的浓度梯度. 随着聚合反应的终止,聚合物和残留单体在亮区和暗区浓度的不同导致了材料折射率的梯度分布,这样就形成了全息图的折射率调制度 Δn .

2.1. 光化学反应原理

与该光致聚合物样品相关的光化学反应机制 如下:

当光敏染料分子(D)被适合波长的激光照射时 便吸收一个光子跃迁到单重激发态'D*

$$D + h\nu \rightarrow^1 D^*$$
.

处于单重激发态的分子系间窜跃到更加稳定、 寿命更长的三重激发态³D*

$$^{1}D^{*} \rightarrow ^{3}D^{*}$$
.

引发剂分子 Am 与三重激发态染料分子3D*发

^{*}河南大学自然科学基金重点项目(批准号 106ZDZR002)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail:hmingju@163.com

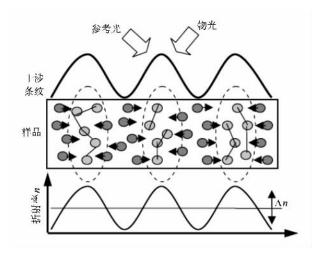


图 1 全息光栅的形成

生氧化还原反应失去一个氢离子 H⁺ 生成引起单体聚合的胺基自由基 Am⁻ 同时染料变成漂白态 LD.

$$^{3}D^{*} + Am \xrightarrow{k} D^{--} + Am^{-} + H^{+}$$
,
 $D^{--} \xrightarrow{+ H^{+}} LD$.

胺基自由基 Am 与单体 M 反应生成了可不断生长的聚合物自由基单元 M .

$$M + Am \rightarrow M_1$$
.

随着反应的进行,聚合物链不断增长直至终止反应开始.

$$M_1 + M \rightarrow M_2$$

$$M_{n-1} + M \rightarrow M_n$$
.

由于聚合物双分子终止反应几率会随着样品黏度的增加而减小^[8],因此在这种较高黏度的光致聚合物厚膜中,最有可能发生胺基自由基引发的单分子终止反应,而很难发生双分子终止反应.

Am +
$$\sum_{i=1}^{n} [M_i] \rightarrow \text{Polymer}.$$

参照以前研究的此种光漂白反应理论模型 ,材料的透过率随时间变化的表达式^[9]为

$$T(t) = \frac{T_{\text{sf}}}{1 + \left(e^{\varepsilon d D_{0}^{T}} - 1\right) e^{-\varepsilon \phi I_{0} t}}, \qquad (1)$$

其中 T_{sf} 是与散射损失相关的参数 ,d 为膜厚度 , [D], 为染料初始浓度 , ϵ 为摩尔吸收系数 ,单位是 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Φ 为产生胺基自由基的量子产率 ,单位是 mol·Einstein⁻¹. I_0 为曝光强度 ,单位是 mW·cm⁻². 由实验中测得材料的透射率随时间变化的离散点图 ,利用 Levenberg-Marquardt 算法进行曲线拟合 就可得出散射反射相关系数 T_{sf} 、摩尔吸收系数

 ε 和量子产率 Φ 等光化反应动力学参数 ,同时可由公式 $k = \varepsilon \Phi I_0^{[10]}$ 算出光化漂白速率常数 k.

2.2. 单体扩散模型

两束相干光产生的干涉条纹强度分布可由下式 表示

$$I(x) = I_0[1 + m\cos(K_g x)],$$
 (2) 式中 K_g 是光栅矢量, I_0 为平均记录光强, $I_0 = I_1 + I_2$, m 为曝光强度条纹调制度。 $m = \frac{2\sqrt{I_1I_2}}{I_0} \leqslant 1$,当 $I_1 = I_2$ 时, $m = 1$.材料曝光时,由于亮区单体聚合速率远大于暗区,所以可假定自由单体浓度 $\phi^{(m)}(x,t)$ 和聚合物浓度 $\phi^{(p)}(x,t)$ 随干涉光强分布也表现出正弦变化分布,其中聚合物浓度与干涉光位相相同,自由单体浓度位相移动 $180^{G^{11}}$.其表达式如下:

$$\phi^{(m)}(x,t) = \phi_0^{(m)}(t) - \phi_1^{(m)}(t)\cos(K_g x)$$
, (3)

$$\phi^{(p)}(x,t) = \phi_0^{(p)}(t) + \phi_1^{(p)}(t)\cos(K_g x).$$
 (4)

随着聚合反应的进行 , 亮区单体浓度不断减小 , 同时由于浓度梯度 , 暗区单体不断向亮区扩散 , 因此自由单体浓度和聚合物浓度随时间变化的关系式可表示为[12]

$$\frac{\partial \phi^{(m)}}{\partial t} = -k_{R}(t) I^{\delta}(x) \phi^{(m)}(x,t) + \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} \phi^{(m)}(x,t), \qquad (5)$$

$$\frac{\partial \phi^{(p)}}{\partial t} = k_{R}(t) I^{\delta}(x) \phi^{(m)}(x,t), \qquad (6)$$

式中 D 是扩散常数 ,与温度和材料物理性质有关. I_0 是入射光强度 , δ 是反应级数 ,这里的光致聚合反应为一级反应 ,所以 δ 取 1. k_R (t)是聚合速率 . 把 方程(2)—(4)分别代入(5)和(6)式求解可得到自由 单体和聚合物的谐波方程 . 根据 Piazolla 和 Jenkins 研究的扩散模型 [13] ,只考虑到浓度的一次谐波成分 表达式如下:

$$\frac{\mathrm{d}\phi_0^{(\mathrm{m})}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{R}}(t)I_0\left(\phi_0^{(\mathrm{m})} - \frac{1}{2}\phi_1^{(\mathrm{m})}\right), \quad (7)$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_{1}^{(\mathrm{m})}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{R}}(t)I_{0}(\phi_{0}^{(\mathrm{m})} - \phi_{1}^{(\mathrm{m})}) - \frac{\phi_{1}^{(\mathrm{m})}}{\tau_{D}}, \quad (8)$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_0^{(P)}}{\mathrm{d}t} = k_R (t) I_0 \left(\phi_0^{(m)} - \frac{1}{2}\phi_1^{(m)}\right) , \qquad (9)$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_1^{(P)}}{\mathrm{d}t} = k_{R}(t)I_0(\phi_0^{(m)} - \phi_1^{(m)}). \tag{10}$$

对于聚合物体全息光栅的折射率可以用傅里叶

级数的形式表示[14]

率的一次谐波方程

$$n(x,t) = n_0 + n_1(t)\cos(K_g x) + n_2(t)\cos(2K_g x) + \dots, (11)$$

忽略二次项及以后的高次项 ,可以得到体光栅折射率调制函数

$$n(x,t) = n_0 + n_1(t)\cos(K_gx)$$
, (12)
其中 n_0 是材料初始折射率 $n_1(t)$ 是材料的折射率 调制度. 一般来说 ,材料折射率除主要受自由单体 和聚合物的浓度影响之外,还与材料各组分的折射率有关. Aubrecht 等 15 1 通过对各组分折射率谐波成分的研究分析了光栅的形成过程,得出了材料折射

$$n_1 = C_1 \left[- C_2 \phi_1^{(m)} + C_3 \phi_1^{(p)} \right], \quad (13)$$

中

$$\begin{split} C_1 &= \frac{\left(\begin{array}{c} n_0^2 + 2 \end{array} \right)^2}{3 n_0} \ , \\ C_2 &= \left(\begin{array}{c} \frac{n_{\rm m}^2 - 1}{n_{\rm m}^2 + 2} - \frac{n_{\rm b}^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) \ , \\ C_3 &= \left(\begin{array}{c} \frac{n_{\rm p}^2 - 1}{n_{\rm p}^2 + 2} - \frac{n_{\rm b}^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) \ , \end{split}$$

 $n_{\rm m}$, $n_{\rm p}$, $n_{\rm b}$ 分别代表单体、聚合物、粘结剂的折射率.

由于材料在曝光前未发生单体聚合反应 ,且单体分布均匀 ,初始浓度为 ϕ_0 ,则 $\phi_1^{(n)}(0) = \phi_0^{(n)}(0) = \phi_0^{$

假定聚合速率为一常数 ,即 $k_R(t) = k_0$,应用初始条件就可求出折射率调制度一次谐波方程的解

$$n_{1}(t) = \frac{2C_{1}\phi_{0}}{2 + I_{0}k_{0}\tau_{D}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 + 2I_{0}^{2}k_{0}^{2}\tau_{D}^{2}}} \exp\left[-\left(I_{0}k_{0} + \frac{1}{2\tau_{D}}\right)t\right] \times \left\{ \left[\left(C_{3} - C_{2}\right)I_{0}^{2}k_{0}^{2}\tau_{D}^{2} - C_{3}\right] \times \sinh\left(\frac{\sqrt{1 + 2I_{0}^{2}k_{0}^{2}\tau_{D}^{2}}}{2\tau_{D}}t\right) + C_{3} - C_{3}\sqrt{1 + 2I_{0}^{2}k_{0}^{2}\tau_{D}^{2}} \cosh\left(\frac{\sqrt{1 + 2I_{0}^{2}k_{0}^{2}\tau_{D}^{2}}}{2\tau_{D}}t\right) \right\} + C_{3} \right\}, \quad (14)$$

$$\eta = \sin^2\left(\frac{n_1(t)\pi d}{\lambda\cos\theta}\right) , \qquad (15)$$

根据实验中测得的数据,利用衍射效率随时间变化的表达式,运用 Levenberg-Marquardt 算法进行曲线拟合就可得出聚合速率常数 k_0 和扩散时间常数 $\tau_0^{[12]}$.

3. 实 验

3.1. 实验装置图

实验测试装置如图 2 所示 " Ar^+ 激光器和 He-Ne 激光器分别作为曝光光源和再现光源. BS 是渐变分束器 M_1 M_2 M_3 M_4 是反射镜 SF_1 SF_2 是空间滤波器 L 是焦距为 f 的傅里叶透镜 L 起样品和滤波器

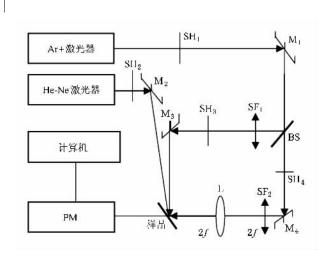


图 2 实验装置图

的距离均为二倍焦距,保证在样品上的入射点不随 反射镜的转动而改变;SH₁,SH₂,SH₃,SH₄,是快门; PM 是激光功率能量测试仪,可以由计算机实时监 控.测试透过率时,关闭 SH₂,SH₃,调整光路,使光 束垂直入射到样品上.测试衍射效率时,调整两曝 光光束均沿 45°的入射角照射在样品上,再现光束以 布拉格角入射。

3.2. 样品的制备

在温度 20—25℃和相对湿度 40%—60%的暗室环境中 将一定量聚乙烯醇(PVA)加入蒸馏水中加热搅拌至溶解得到质量分数为 10%的透明溶液,然后加入一定比例的丙烯酰胺(AA)和双丙烯酰胺(BAA)混合单体溶液,待充分搅拌至透明后,分别加入一定浓度的三乙醇胺(TEA)和 ErB 溶液,最后搅拌均匀得到透明溶液.将适量的混合溶液涂布到洁净的玻璃片上,室温下自然干燥 24—48 h 得光聚物厚膜,通过改变滴涂量可控制膜的厚度.

4. 结果与讨论

4.1. 染料浓度对光化动力学参数的影响

4.1.1. 透射率

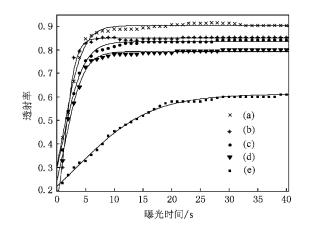


图 3 曝光强度为 $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时不同 ErB 浓度下透射率曲线拟合 实线代表拟合曲线 . ErB 浓度为(a)0.5 × 10^{-4} mol· L^{-1} ,(b) 1.0×10^{-4} mol· L^{-1} (c)1.5 × 10^{-4} mol· L^{-1} ,(d)2.0 × 10^{-4} mol· L^{-1} ,(e)3.0 × 10^{-4} mol· L^{-1}

实验中制备的 ErB 敏化的光聚物干膜的最大吸收波长是 527 nm ,所以采用波长 514 nm 的连续 Ar⁺ 激光器作为记录光源. 用分光比为 1:1 的物光和参考光照射样品 ,曝光强度为 10 mW·cm⁻². 根据上述光化反应理论中透射率函数模型 ,可以对实验数据进行曲线拟合. 图 3 是曝光强度为 10 mW·cm⁻²时不同 ErB 浓度的样品透射率随曝光时间变化拟合图. 可以看出 ,实验值和拟合值符合较好. 图中表明,透射率随染料浓度增加而下降. 因为染料浓度增加 ,吸收光的强度就增加 ,则透射光强度减少 ,透射率变小. 不同浓度的样品在曝光 10 s 左右透射率

均达到饱和值,以后趋于稳定.这说明光致聚合过程是随染料分子浓度的减少逐渐达到饱和的.在曝光初期,大量染料分子吸收光并与引发剂分子进行能量转移产生初级自由基,引发单体聚合.随着染料和引发剂分子数减少,聚合物浓度增加,自由基产生愈发困难.光致聚合过程终止,染料分子吸收光子被漂白.透射率达到饱和值.

要判断理论拟合是否成功,可以从图中直观的判断,也可以定量判断. 定量判断就是计算误差平方和,再进行统计检验. 统计检验指标 R-Square(the square of the multiple correlation coefficient)是决定系数,该值越接近1表示拟合越好. 在对上述5种 ErB浓度下材料的透射率的拟合中,R-Square 值分别为0.9897,0.9868,0.9905,0.9871和0.9963,这进一步说明拟合是成功的.

4.1.2. 摩尔吸收系数 ε 量子产率 ϕ 散射损失系数 T_{ε} 光化漂白速率常数 k

在相同曝光条件下,通过实验中对不同浓度 ErB 的样品测得的随时间变化的透射率数据进行曲 线拟合得出材料的摩尔吸收系数 ε 量子产率 Φ 散 射损失系数 T_a 和光化漂白速率常数 k 分别如图 4 和图 5 所示. 由图 4 可知 随着染料浓度的增加 摩 尔吸收系数变化较小,量子产率先增大后减小.这 可能是溶剂笼效应的影响结果, 当染料浓度较低时. 染料分子周围聚集了大量的溶剂分子,染料分子数 越少,笼效应越明显, 因此随着染料浓度的增加, 三 重态染料分子数增加 ,与引发剂分子结合的几率增 加 胺基自由基的量子产率就增加,这对提高全息 光栅的衍射效率也十分有利,但当样品中染料浓度 过高时 大量生成的激发态染料分子不能充分与引 发剂分子结合以及染料二聚体的形成都影响了胺基 自由基的生成,量子产率便会降低.在图5中,散射 损失系数 T。随染料浓度增加略有减小 这可能是由 于染料浓度越高对光的散射越强引起的,它与入射 光波长和材料性质有关[4]. 相同曝光强度下 .不同 浓度 ErB 样品光化漂白速率常数分别为:0.18 s⁻¹ $(0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}) 0.36 \text{ s}^{-1} (1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}) 0.41$ $s^{-1}(1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}), 0.54 \text{ s}^{-1}(2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}),$ 0.25 s⁻¹(3.0×10⁻⁴ mol/L). 它表征了染料发生光化 学漂白反应过程的快慢 随着染料浓度的增加 光 化漂白速率常数先增大后减小, 这也说明在染料浓 度较低时,光化漂白反应与三重态染料分子引发产 生胺基自由基的敏化效率有关, 根据光化学反应机

理 染料浓度越高 产生三重激发态的染料分子就越多 激发产生自由基的数量就越多 从而引发单体聚合的速率就越高. 但当染料浓度达到一定程度后,光化漂白速率常数开始减小. 这可能是染料浓度过高导致量子产率降低,从而影响了光化漂白反应的进行,漂白速率逐渐变小的原因.

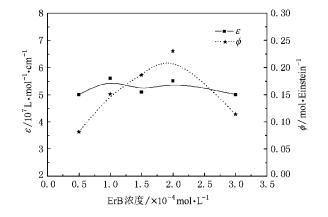


图 4 摩尔吸收系数 ε 和量子产率 Φ 随染料浓度变化规律图

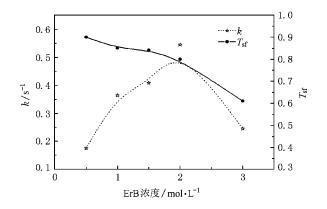


图 5 光化漂白速率 k 和散射损失系数 T_{st} 随染料浓度变化规律图

4.2. 曝光强度对扩散动力学参数的影响

4.2.1. 衍射效率

根据上述理论,利用衍射效率随时间变化的函数模型,对在不同曝光强度下随时间变化的衍射效率实验数据进行曲线拟合如图 6 所示. 从图中可以看出,曝光强度较低时,衍射效率也很低. 随着曝光强度增加,衍射效率也快速增大,当曝光强度达到10 mW·cm⁻²时,衍射效率达到54% 随后增加缓慢.这说明曝光强度是决定材料衍射效率的重要指标. 当曝光强度过大时,衍射效率在前期出现快速增加趋势,10 s 左右达到最大值随后又快速降低,在反应

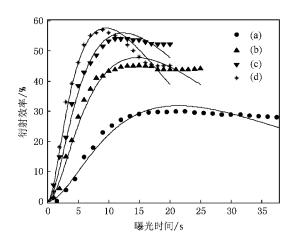


图 6 不同曝光强度下衍射效率曲线拟合 实线代表拟合曲线. I_0 为(a)5.9 mW·cm⁻² ,(b)8.5 mW·cm⁻² ,(c)10 mW·cm⁻² ,(d) 12.8 mW·cm⁻²

开始后的 20 s 左右, 衍射效率就降到了 45%. 衍射 效率随曝光强度变化的这种趋势可能与衍射效率自 身特性和光化反应特性有关. 由 Kogelnik 耦合波理 论可知 衍射效率是按正弦的平方作周期性变化的 函数 材料的厚度、曝光波长和折射率调制度的变化 都会对衍射效率产生较大影响, 从上述扩散理论上 看 增加曝光强度可以增大饱和折射率调制度. 在 衍射效率周期性变化的前半个周期内 ,曝光强度增 加 折射率调制度也增加 从而可以有效提高光栅的 衍射效率 但当曝光强度的变化超出衍射效率变化 的半个周期时 折射率调制度增加 衍射效率反而下 降. 此外, 曝光强度过大, 可能导致反应初期产生大 量胺基自由基. 由于溶剂的笼效应,它们在笼内通 过碰撞可导致重结合反应的发生 这将加快聚合反 应的终止,从而降低光栅的衍射效率. 因此,衍射效 率随曝光强度的增大呈现先增大后减小的这种趋势 说明了曝光强度存在一个最佳值,即当曝光强度处 于最佳值时,光栅衍射效率最大.

在图 6 中可以看到实验数据和理论曲线符合较好. 4 种曝光强度下衍射效率曲线拟合的统计指标R-square 值分别是 0.9615 0.9645 0.9768 和 0.9677. 只是在反应的后期,实验数据与理论曲线有所偏差,这可能是随着单体浓度减小,扩散速度变慢,单体还未到达干涉条纹亮区中心,聚合反应就已经终止,形成了稳定的光栅,成为衍射效率不再改变的原因.

4.2.2. 聚合速率常数 k_0 ,扩散时间常数 $\tau_{\rm D}$,最大折射率调制度 Δn

由上述实验结果拟合出材料的聚合速率 k_0 、扩

散时间常数 τ_n 、最大折射率调制度 Δn 随曝光强度 变化的规律如图 7.8 所示. 由图 7中可以看出,当 曝光强度低于最佳值时 随着曝光强度增加 聚合速 率常数 k_0 也在增加 ,这说明由 ErB 敏化的 PVA/AA 型光聚物光化反应响应快,光栅达到稳定性的时间 早 这也是目前人们多采用 ErB 做全息光致聚合物 材料光敏剂的原因. 扩散时间常数 τ_n 变化较小 相 对于 DuPont 光聚物单体扩散时间要长一些. 曝光强 度较低时 对扩散时间影响较小 这是由于通常情况 下扩散时间常数主要依赖干单体浓度及材料其他物 理性质. 当曝光强度继续增加时 聚合速率仍在增 加 扩散时间常数略有减小. 说明在过曝光条件下, 聚合反应过快导致反应终止较早,单体扩散时间变 短. 从图 8 中可以看到,最大折射率调制度随曝光 强度的增加而增加,这说明曝光强度对最大折射率 调制度影响很大 曝光强度越大 最大折射率调制度 增长越快. 曝光强度较低时,光栅最大折射率调制 度和衍射效率的变化规律一致,但当曝光强度过大 时 最大折射率调制度虽在增加 而衍射效率却先有 一个显著的峰值出现,然后逐渐降低,这说明提高

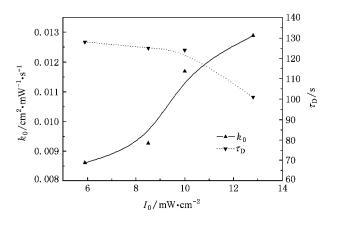


图 7 聚合速率 k_0 和扩散时间常数 τ_D 随曝光强度变化规律图

折射率调制度并不意味着一定能够增大衍射效率. 因此,选择合适的曝光强度对改善光栅的衍射效率十分重要.

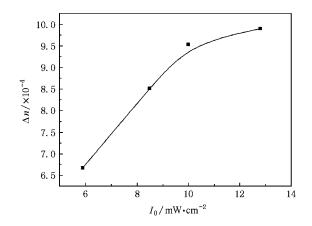


图 8 最大折射率调制度 Δn 随曝光强度变化规律图

5.结 论

研究了丙烯酰胺基光致聚合物全息光栅动力学的理论模型,通过对合成的光聚物材料透射率和衍射效率进行曲线拟合,得到了光栅形成动力学模型中的染料光化漂白速率常数k、摩尔吸收系数 ϵ 和量子产率 Φ 等光化动力学参数以及单体折射率调制度 Δn 、聚合反应速率 k_0 、扩散时间常数 τ_D 等扩散动力学参数,且理论拟合和实验数据符合较好、研究发现,随着染料浓度的增大, Φ 和k呈现先增大后减小的规律 ϵ 则受影响较小,随着曝光强度的增大, k_0 和 Δn 迅速增大, τ_D 则略有减小。这些参数都是决定材料光化学特性和全息存储特性的重要参数,揭示其变化规律对改善超高密度全息存储材料的性能有着非常重要的指导意义。

- [1] Fu B, Zhang G Q, Liu X M, Shen Y, Xu Q J, Kong Y F, Chen S L, Xu J J 2008 Acta Phys. Sin. 57 2946 (in Chinese) [付博、张国权、刘祥明、申 岩、徐庆君、孔勇发、陈绍林、许京军 2008 物理学报 57 2946]
- [2] Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, Yu D W, Hou L S, Gan F X 2002 Acta Phys. Sin. 51 2536 (in Chinese) [黄明举、姚华文、陈仲裕、余达文、侯立松、干福熹 2002 物理学报 51 2536]
- [3] Liu Y W, Liu L R, Guo Y C, Zhou C H 2000 Acta Phys. Sin. 49 880 (in Chinese)[刘友文、刘立人、郭迎春、周常河 2000 物理

学报 49 880 1

- [4] Huang M J, Wang S L, Wang A R 2005 Chin. Opt. Lett. 3 268
- [5] Gong Q X , Huang M J , Gan F X 2006 Dyes and Pigments 69 204
- [6] Jallapuram R, Naydenova I, Martin S 2006 Opt. Mater. 28 1329
- [7] Toishi M , Tanaka T , Watanabe K 2007 Jpn . J . Appl . Phys . 46 3438
- [8] Oster G, Yang N 1968 Chem. Rev. 68 125
- [9] Carretero L , Blaya S , Mallavia R 1998 Appl . Opt . 37 4497
- [10] Carretero L , Blaya S , Mallavia R 1998 J. Mod . Opt . 45 2345

[16]

```
11 ] Kwon J H , Hwang H C , Woo K C 1999 J. Opt. Soc. Am. B 16
1651
```

[14] Zhao G , Mouroulis P 1994 J. Mod. Opt. 41 1929

[12] Neipp C , Gallego S , Ortuno M 2003 J . Opt . Soc . Am . B **20** 2052

15] Aubrecht I , Miler M , Koudela I 1998 $J.\ \mathit{Mod}$. Opt . 45 1465

Kogelnik H 1969 Bell Syst. Tech. J. 48 2909

[13] Piazolla S , Jenkins B J 2000 J. Opt. Soc. Am. B 17 1147

Dynamics of acrylamide-based photopolymer holographic gratings *

Chen Ke Cheng Jian-Qun Xiao Yong Tang Dao-Guang Huang Ming-Ju[†]
(Institute of Photon and Optoelectronics Technique, College of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)
(Received 4 June 2008; revised manuscript received 12 July 2008)

Abstract

The theoretical photochemical and photopolymerization diffusion model and the dynamic parameters of the photopolymer are studied. A new holographic photopolymer which is composed of acrylamide as monomer, ployvinylalcohol as binder, triethanolamine as initiator sensitized by erythrosine B is prepared. By means of fitting the experimental data of transmittance and diffraction efficiency as a function of time, the influence of the molar-absorption coefficient ε , the quantum yield Φ and the photobleaching coefficient k in photochemical dynamics for different concentrations of erythrosine B, and polymerization rate k_0 , diffusion time constant τ_D and the maximal refractive index modulation Δn in photopolymerization diffusion dynamics for different exposure intensity, are presented.

Keywords: photopolymer, transmission, diffraction efficiency, dynamics parameters

PACC: 4270J, 4240D, 4240E

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Henan University , China (Grant No. 06ZDZR002).

[†] Corresponding author. E-mail hmingju@163.com