

# 重铬酸盐-三醋酸纤维素酯全息 材料的红敏性\*

汪国平 郭履容 陈其瑞 戴朝明

(四川大学信息光学研究所,成都 610064)

何 龙 庆

(安庆师范学院物理系,安庆 246011)

(1993年10月14日收到)

报道不经任何染料敏化处理的重铬酸盐-三醋酸纤维素酯(DCCTA)全息记录材料的红敏性.认为其红敏性是由 $\text{Cr}^{6+}$ 向 $\text{Cr}^{3+}$ 转换过程中形成的中间产物 $\text{Cr}^{3+}$ 产生的.实验中以He-Ne激光器(632.8nm)为光源直接在该材料上记录获得了实时透射全息光栅.

PACC: 4240

## 1 引 言

普遍认为,重铬酸盐型光敏材料,无论是重铬酸盐明胶(DCG)<sup>[1]</sup>,还是重铬酸盐聚乙烯醇(DC-PUA)<sup>[2]</sup>,其光谱响应都集中在紫外及蓝-绿光区,而对红光不敏感.要使其感光区扩展到红光部分,则需加入适当的增感染料(如亚甲基兰等)<sup>[3,4]</sup>.以加拿大的Lessard为首的研究小组曾在未经任何染料敏化的DCG上用He-Ne激光(632.8nm)首次记录了反射和透射全息光栅<sup>[5]</sup>.他们认为DCG的红敏性可能是由于重铬酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )和明胶之间的电荷转移吸收(charge-transfer absorption)或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 内部 $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ 之间键角的变化所致.

重铬酸盐-三醋酸纤维素酯(DCCTA)是我们研制成的另一种新的重铬酸盐型全感光材料<sup>[6,7]</sup>.这种材料同属于重铬酸盐型光敏体系,其光谱响应与DCG,DC-PUA相似.本文通过分析DCCTA在不同条件下的吸收光谱、电子顺磁共振(EPR)谱及铬离子各氧化态的吸收峰值波长,讨论了DCCTA产生红敏性的机制以及用红光记录DCCTA全息图的可能性,以进一步探索重铬酸盐型光敏体系的感光成象机理.

## 2 实验材料及仪器

DCCTA以三醋酸纤维素酯片基(第一感光胶片厂,保定)经乙醇和水的混合溶液预

---

\* 国家自然科学基金及高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

处理及 15% 的重铬酸铵水溶液敏化而成。吸收光谱曲线由岛津 UV-2100 型紫外光谱仪 (日本) 记录。EPR 谱用 ER-SRC-200D 型电子顺磁共振仪 (德国 BRUKER 公司) 测得。全息光栅的记录装置如图 1 所示, 激光光源为 He-Ne 激光器 (632.8nm)。图 1 中  $L$  为激光器,  $BS$  为分束器,  $M_1, M_2, M_3$  为反射镜,  $O$  为挡光板,  $H$  为 DCCTA 片基,  $D$  为光强探测器。

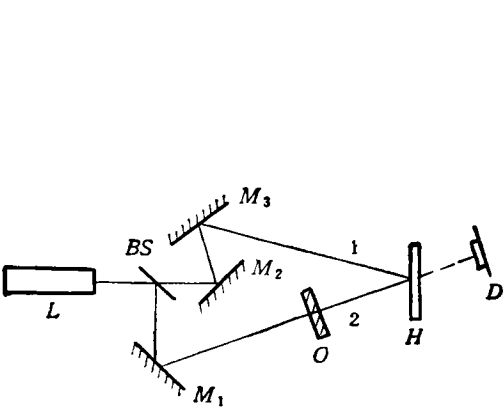


图 1 记录 DCCTA 透光光栅的实验原理图

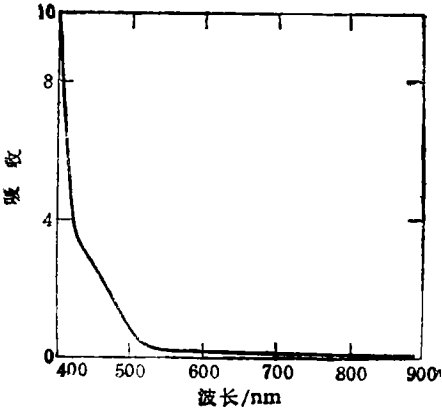


图 2 DCCTA 在可见光区的吸收光谱

### 3 结果及讨论

#### 3.1 DCCTA 的吸收光谱

DCCTA 片基在可见光区的吸收光谱如图 2 所示。吸收光谱数据显示出，经敏化后干燥的 DCCTA 片基在 600nm 附近有一弱的吸收波段。

#### 3.2 EPR 谱

由于  $\text{Cr}^{3+}$  属于顺磁种(其电子组态为  $d^1$ ,即有一个未配对的 d 电子),因此,有稳定的 EPR 谱。图 3 为不同条件下的 DCCTA 中的  $\text{Cr}^{3+}$  的 EPR 吸收谱,曲线  $a, b$  分别

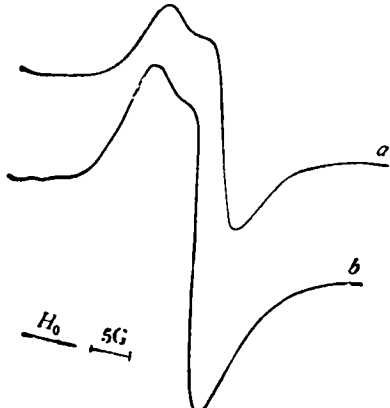


图 3 DCCTA 室温下的 EPR 谱

表 1 Cr 各氧化态的吸收谱

| Cr 状态            | 最大吸收<br>波长<br>$\lambda/\text{nm}$ | 消光<br>系数<br>$\epsilon$ |
|------------------|-----------------------------------|------------------------|
| $\text{Cr}^{6+}$ | 454                               | 4600                   |
| $\text{Cr}^{5+}$ | 590                               | 250                    |
| $\text{Cr}^{4+}$ | 1100                              | 10                     |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 575                               | 15.5                   |

对应于敏化后的片基在暗中放置一夜和经高压汞灯照射 10min 后的测试结果(汞灯功率为 50W,照射距离为 100cm,照射面积约为 0.5cm<sup>2</sup>)。由图 3 可见,即使是在暗中而不经光照射,也得到了 Cr<sup>3+</sup> 的 EPR 谱(吸收峰值处相应的  $g$  值为  $1.9780 \pm 0.0002$ )。这表明 DCCTA 中的 Cr<sup>6+</sup> 在暗中也可转换成 Cr<sup>3+</sup>。当光照射时, Cr<sup>3+</sup> 的自旋浓度增大(见曲线  $b$ )。此外,以 pH = 9.5 的重铬酸铵水溶液(经 28% 的氨水调节)敏化的 DCCTA 片基测试时,则没有观察到 Cr<sup>3+</sup> 的 EPR 谱,说明 Cr<sup>6+</sup> 没有转换成 Cr<sup>3+</sup>。

### 3.3 Cr 离子各氧化态的最大吸收波长

表 1 所列为 Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>4+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 各自的最大吸收波长及其相应的消光系数<sup>[9]</sup>。由表 1 可见, Cr<sup>3+</sup> 在近红光区有较弱的吸收峰 ( $\lambda = 590\text{nm}$ ,  $\epsilon = 250$ )。

重铬酸盐型光敏体系的感光成象机理大致是, Cr<sup>6+</sup> 经光照还原生成的 Cr<sup>3+</sup> 与高分子物的长链上的配位基团以配位键的形式结合,形成交联结构,导致曝光区和未曝光区之间折射率、溶解度及光谱吸收性等的差别,是形成全息图的原因。

理论和实验证明, Cr<sup>6+</sup> 向 Cr<sup>3+</sup> 的还原经历了如下过程<sup>[9]</sup>:



即 Cr<sup>6+</sup> 是经历了中间状态 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>4+</sup> 而向 Cr<sup>3+</sup> 转换的。其中 Cr<sup>4+</sup> 相当不稳定,很快便向 Cr<sup>3+</sup> 转换。

众所周知, Cr<sup>6+</sup> 具有很强的氧化能力,当它与含有一OH, —NH<sub>2</sub>, =CO 等配位基团的高分子物质混合时,一方面,各配位基上的 O, N 原子有提供电子的能力;另一方面,高分子物质中含有某些还原性物质(如 DCG 中的硫化物),必然导致 Cr<sup>6+</sup> 的还原,形成 Cr<sup>3+</sup>。因此,只要是经敏化了的重铬酸盐光敏体系,即使不经光照射,也有中间产物 Cr<sup>3+</sup> 的形成。光照只是加快了 Cr<sup>6+</sup> 向 Cr<sup>3+</sup> 转换的速度<sup>[10]</sup>。

综上所述,敏化后的 DCCTA 片基中(当 pH 值小于 8 时)必然有 Cr<sup>3+</sup> 的存在。由于 Cr<sup>3+</sup> 在 590nm 处的吸收峰的存在,使 DCCTA 的光谱响应因展宽而进入红光区,导致其对红光的敏感性。因此,我们认为 DCCTA 的红敏性在于暗中形成的中间产物 Cr<sup>3+</sup> 在近红光区有吸收的结果。

顺便指出,当重铬酸铵敏化液的 pH > 8 时, Cr<sup>6+</sup> 的氧化能力将大大减弱,此时不论是在暗中还是经光照射,都不能生成 Cr<sup>3+</sup><sup>[8]</sup>。这就是为什么 pH = 9.5 的 DCCTA 片基中没有观察到 Cr<sup>3+</sup> 的 EPR 谱以及通常以氨水调节 DCG 溶液的 pH 值到 8—9 以防暗反应发生的原因。

### 3.4 用 He-Ne 激光器制作的 DCCTA 全息图

比较表 1 中 Cr 离子各氧化态的吸收峰值波长对应的消光系数  $\epsilon$  可知, DCCTA 中的 Cr<sup>3+</sup> 在 590nm 处的吸收强度 ( $\epsilon = 250$ ) 比 Cr<sup>6+</sup> 在 454nm 处的吸收强度 ( $\epsilon = 4600$ ) 弱得多,则 DCCTA 在红光区的感光灵敏度比在蓝—绿光区的弱。因此,用红光 (632.8

nm) 记录 DCCTA 全息图必然需要很高的曝光量。为此,除敏化时引入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为电子供体以提高感光灵敏度外<sup>[11]</sup>,我们用 He-Ne 激光器 (632.8nm) 的两束细光束在 DCCTA 上相干涉记录透射光栅 (如图 1)。二相干光束之间的夹角约为  $25^\circ$  (1200lines/mm), 光束比为 1。由于 DCCTA 具有较强的实时效应<sup>[12-14]</sup>, 我们考察了光栅实时衍射效率  $\eta$  与曝光量  $E$  之间的关系。定义:

$$\eta = \frac{I_d}{I_i} \times 100\%, \quad (4)$$

式中  $I_d, I_i$  分别为一级衍射光强和入射光强。测量方法如图 1, 挡住光束 2, 测

出光束 1 在光束 2 方向的衍射光强度  $I_d$ , 以及光束 2 自身的强度  $I_i$ , 二者的比值即为形成的光栅的  $\eta$ 。实验结果如图 4 所示,  $\square$ 、 $\triangle$  分别对应于曝光后的 DCCTA 光栅未经后烘及经过后烘处理的测试结果。

## 4 结 论

DCCTA 全息记录材料, 即使不经任何染料增减处理, 同样具有红敏性的特征。用 He-Ne 激光器 (632.8nm) 同样可在 DCCTA 上记录全息图。这种红敏性是由 DCCTA 中的  $\text{Cr}^{6+}$  经还原生成的中间产物  $\text{Cr}^{3+}$  产生的。

- [1] B. J. Chang, *Opt. Eng.*, **19** (1980), 642.
- [2] 傅子平、张菊芹、徐大雄, *光学学报*, **4**(1984), 1101.
- [3] T. Kubota, T. Ose, *Appl. Opt.*, **18** (1979), 2538.
- [4] J. J. Couture, R. A. Lessard, *Proc. SPIE*, **1213**(1990), 47.
- [5] C. Solano, R. A. Lessard, P. C. Roberge, *Appl. Opt.*, **24**(1985), 1189.
- [6] L. R. Guo, Q. R. Chen, K. P. Wang, *Proc. SPIE*, **1461** (1991), 91.
- [7] 汪国平、陈其瑞、郭履容, *光学学报*, **13**(1993), 924.
- [8] P. Datta, B. R. Soller, *Photographic Sci. Eng.*, **23** (1979), 203.
- [9] M. Miteva, P. Bontchev, V. Bojinov, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**(1972), 51.
- [10] 汪国平、郭履容、陈其瑞, *感光科学与光化学*, **12**(1994), 39.
- [11] K. P. Wang, Q. R. Chen, L. R. Guo, *Chin. J. Lasers*, **1**(1992), 429.
- [12] L. R. Guo, K. P. Wang, Q. R. Chen, *Proc. SPIE*, **1555**(1992), 291.
- [13] 汪国平、郭履容、陈其瑞, *光学学报*, **11**(1991), 956.
- [14] 陈其瑞、汪国平、郭履容, *中国科学 (A 辑)*, **24**(1994), 108.

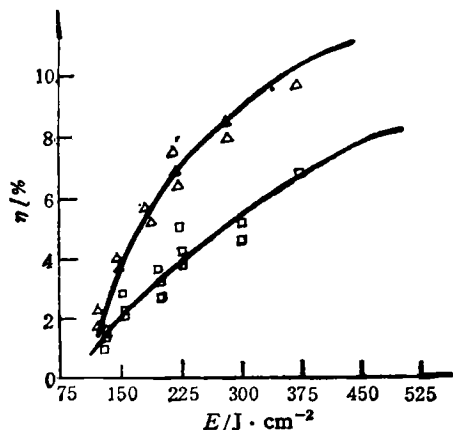


图 4 DCCTA 透射光栅的  $\eta$  与  $E$  之间的关系曲线  
 $\square$  为未烘烤;  $\triangle$  为  $80^\circ\text{C}$ , 烘烤 30min

## RED SENSITIVITY OF DICHROMATED CELLULOSE TRIACETATE HOLOGRAPHIC MATERIAL

WANG GUO-PING GUO LÜ-RONG CHEN QI-RUI DAI CHAO-MING  
(*Institute of Information Optics, Sichuan University, Chengdu 610064*)

HE LONG-QING  
(*Department of Physics, Anqing Normal College, Anqing 246011*)  
(Received 14 October 1993)

### ABSTRACT

The red sensitivity of dichromated cellulose triacetate (DCCTA) holographic recording material without any dye sensitization is reported. This sensitivity is due to the absorption of the intermediate chromium (V) formed in the process of  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . The real time transmission grating has been recorded using a He-Ne Laser as light source (632.8nm).

PACC: 4240