

5000273

分类号_____

密级_____

UDC _____

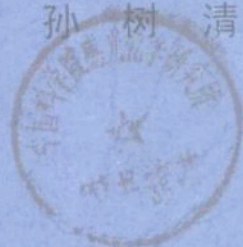
编号_____

中科院感光化学所
博士后研究工作报告

有机光信息存储材料的研究

—吡啶类菁染料的光、热及薄膜光学特性

孙 树 清

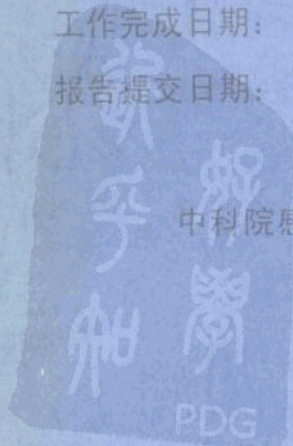


工作完成日期：1997年8月~1999年3月

报告提交日期：1999年3月

中科院感光化学所（北京）

1999年3月



DF45/51

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中科院感光化学所
博士后研究工作报告

有机光信息存储材料的研究
——吡啶类菁染料的光、热及薄膜光学特性

孙 树 清

工作完成日期：1997年8月～1999年3月

报告提交日期：1999年3月

中科院感光化学所（北京）

1999年3月

有机光信息存储材料的研究
----吡啶类菁染料的光、热及薄膜光学性能

THE STUDY ON ORGANIC MATERIALS FOR OPTICAL
INFORMATION STORAGE

----THE PHOTOSTABILITY, THERMAL PROPERTIES OF INDOLENINE CYANINE
DYES AND OPTICAL PROPERTIES OF THEIR THIN FILMS

博士后姓名：孙 树 清

合 作 导 师： 陈 萍
流动站（一级学科）名称：化 学
专业（二级学科）名称： 物 理 化 学

研究工作起始时间： 1997 年 8 月 30 日

研究工作期满时间： 1999 年 3 月 10 日

中科院感光化学研究所（北京）
1999 年 3 月

内 容 摘 要

吡啶类菁染料由于具有相对较好的光、热稳定性,优异的薄膜光学性能而在可录型光盘(CD-R)中或获得了实际应用。为进一步研究和开发可录型数字多用光盘(DVD-R)和下一代短波长高密度可录型光盘(HD DVD-R),必须对其记录存储介质的性质进行深入的研究。因此研究可作为高密度光存储介质的某些菁染料的光稳定性、热学性质及其薄膜的光学特性十分迫切与必要。

本文对一系列吡啶类菁染料的光稳定性、热学性质及薄膜的光学性能进行了系统的研究。具体结果如下:

1. 吡啶类菁染料的光氧化稳定性主要与甲川链的长短等结构有关;随着中央共轭甲川链增长,染料光稳定性逐渐变差;而结构中取代基对其稳定性的影响并不显著。

2. 在溶液中,菁染料的光氧化机理与单线态氧的产生有关,本文发现溶剂效应对吡啶类菁染料的光稳定性影响显著:随溶剂 $E_t(30)$ 值的增大,染料的光稳定性增强。主要原因是在 $E_t(30)$ 值高的溶剂中染料敏化产生单线态氧速度较慢,单线态氧寿命较短,而且染料与单线态氧反应的绝对速率常数较小。同时也注意到,溶剂效应随染料氧化速度的加快而减弱。

3. 作为有机光盘,介质的热稳定性是主要因素,本文通过扫描差示量热(DSC)和热重分析(TGA)对菁染料的热学性质进行了研究。结果表明,吡啶类菁染料的热分解温度在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。随着甲川链的增长,母核取代基的增多和母核N原子上取代基的增长,热分解温度降低;本文发现发生热分解反应是放热还是吸热主要取决于染料的对离子,而与染料结构无关。这对选择合适的离子对的菁染料作为光盘记录媒体有很好的参考价值。

4. 根据光在多层膜中的传播模型,本文模拟计算了激光波长在 780nm , 650nm 和 480nm 时,染料薄膜的复数折射率范围分别为: $2.1 + i0.02\sim 2.8 + i0.14$ 、 $5.1 + i0.02\sim 2.8 + i0.12$ 和 $2.0 + i0.02\sim 2.8 + i0.1$ 。这为选择合适的光盘记录媒体提供了指导,并在此基础上建立了一种选择光盘记录媒体薄膜厚度范围的简便模拟方法。

5. 对若干染料的薄膜光学常数进行了模拟计算,发现数个染料分别

适合于作为 780nm, 650nm 和 480nm 激光波长处的光记录介质, 为研制实用 CD-R、DVD-R 和 HD DVD-R 光盘提供了有益的参考。

关键词: 光记录, 菁染料, 有机薄膜, 热学性质, 光稳定性, 光学性质

Abstract

Infrared absorbing indolenine cyanine dyes have been used as optical recording media in compact disc-recordable (CD-R) due to their relatively high photo, thermal stability and excellent optical properties of their thin films. To develop the optical recording media digital and next generation high definition digital versatile disc-recordable, the physical and chemical properties of these dyes must be studied extensively. It is necessary to study the photo stability, thermal properties and optical properties of thin films of cyanine dyes which may be used as optical recording media. Because the recording characters of optical disc is closely related with the above properties of dye materials.

In this thesis, the photo stabilities thermal properties and optical properties of thin solid films of a series of indolenine cyanine dyes were studied systematically. The main results are as follows:

1) Similar to other cyanine dyes, the photo stability of indolenine cyanine dyes are mainly due to the indolenine cyanine dyes are mainly due to the conjugated methine length: the shorter the conjugated methine length the higher the photo stability of dyes; the more or less and shorter or longer of the substitutes do not affect much on the photo stability of dyes.

2) In solution, the photostability is related with the formation of singlet oxygen. In this paper we have found that the solvent have much effect on the photo stability of dyes: the higher the value of ET(30) of solvent, the higher the photo stability of dyes. This is not only because that the absolute reaction rate between dyes and singlet oxygen is smaller in solvents with high EY(30) values, but because the generation rates of singlet oxygen sensitized by dyes themselves are lower and the life time of singlet oxygen are short in such solutes.

3) As organic optical recording media, the thermal properties are very important for their practical application. The results of differential scanning calorimeter (DSC) and thermal gravity analysis (TGA) indicate that the decomposition temperature of indolenine cyanine dyes are between 200~300 °C. The longer the central conjugated methine length, the more and the longer of the substitutes, the lower the decomposition of the dyes. Whether an endothermic decomposition reaction or exothermic decomposition reaction occurred is dependent on the counter anion of dyes, but not on the chemical structure of dyes. In addition, the decomposition temperature can be lowered by exothermal reaction.

These results are very useful for the selection of proper optical recording media.

4) In terms of the propagation of light in multilayer model, we modulated and calculated the range of complex refractive index of dye films. The results indicate the complex refractive index of dye layers should be range from $2.1+i0.02$ to $2.8+i0.1$ for optical recording at 780nm, 650nm and 480nm respectively. Based on these results, a convenient method for selection of proper dye films with excellent optical properties has been developed.

5) The optical constants of a number of indolenine cyanine films are modulated and calculated. Several dyes suitable for optical recording at 780nm, 650nm, and 480nm have been discovered. These results are important for the development of CD-R, DVD-R and HD DVD-R.

Key words: Optical recording, cyanine dyes, organic thin films, thermal properties, photostability, optical properties

目 录

第一部分 光信息存储研究概述	1
1.1 光盘存储技术	1
1.1.1 光存储和磁存储的比较	1
1.1.2 光盘存储系统与技术	2
1.2 一次写入型光盘	3
1.2.1 一次写入型光盘的发展历史	3
1.2.2 可录 CD 光盘 (CD-R)	3
1.2.3 有机一次记录材料	5
1.2.3.1 菁染料	5
1.2.3.2 酞菁染料	6
1.2.3.3 偶氮染料	7
1.2.4 CD-R 有机记录媒体的光稳定性研究	7
1.3 光盘存储技术的发展趋势	9
1.3.1 实用化高密度光盘存储技术	10
1.3.2 高密度数字多用光盘	11
1.3.3 超高密度光存储技术	14
1.4 研究课题的提出	15
参考文献	16
第二部分 实验部分	21
2.1 实验样品	21
2.2 光稳定性实验	23
2.2.1 实验试剂	23
2.2.2 主要实验仪器	23
2.2.3 染料的光氧化速率测定	24
2.2.4 溶剂效应对单线态氧产生速率影响的测定	24
2.2.5 溶剂效应对染料绝对氧化速率常数影响的测定	24
2.3 热学性质测量	25
2.4 薄膜光学性能的测量	25
2.4.1 染料薄膜的制备	25

2.4.2 薄膜厚度的测量	25
2.4.3 染料光谱性能的测量	26
2.4.4 染料薄膜光学常数的模拟	26
第三部分 结果与讨论	28
3.1 光稳定性研究	28
3.1.1 染料结构对其光氧化性能的影响	28
3.1.2 溶剂效应对染料光稳定性能的影响	29
3.1.3 溶剂效应对 β 值及染料绝对氧化速率的影响	29
3.1.4 小结	32
参考文献	33
3.2 菁染料的热学性质	34
3.2.1 菁染料的 DSC 测量结果	34
3.2.2 光记录过程的机理	36
3.2.3 小结	38
参考文献	39
3.3 薄膜光学性质	40
3.3.1 对光盘存储染料介质光学特性的要求	40
3.3.1.1 对光盘存储染料介质光学特性的一般要求	40
3.3.1.2 CD-R 对光存储介质的要求 (780 nm)	40
3.3.1.3 DVD-R 对光存储介质的要求 (650 nm)	43
3.3.1.3 HD DVD-R 对光存储介质的要求 (以 480 nm 为例)	44
3.3.2 染料薄膜的光学性质	46
3.3.2.1 D-4 薄膜的光学性质	46
3.3.2.2 D-10 薄膜的光学性质	51
3.3.2.3 D-1 薄膜的光学性质	56
3.3.2.3 染料薄膜光学性质的比较	59
3.3.3 小结	60
参考文献	61
第四部分 结论	62

致谢

第一部分 光信息存储研究概述

1.1 光盘存储技术^[1-5]

信息时代需要有高度先进的信息存储技术。信息的数字化是存储技术发展中的一个重要步骤。数字化信息以字节为单位表示其容量,例如,一页A4文件约为2KB(千字节),一张A4黑白照片为40KB,而一张A4彩色照片就占5MB(兆字节)。放一分钟VHS质量的全活动视像(Full Motion Video)要10MB,而放一分钟广播级的FMV就要40MB,信息量日益剧增。信息存储的对象以从最简单的文字、图象和数据的纸张记录存储、缩微照相存储发展到磁记录存储。信息存储的方式也从只读式的(Read Only Memory, ROM)、一次写多次读式的(Write Once Read Many, WORM)发展到可擦重写式(Write and Erase)。数据存入和读出的速度也从KB/s发展到MB/s。

光盘存储技术是本世纪七十年代发展起来的。这项技术是将很高的相干性和单色性的激光束,汇集到光衍射极限的斑点(一般在 $1\mu\text{m}$ 以下)上,使这个微光斑区域内某种存储介质产生物理或化学变化,从而导致该微区域的某种光学性质(如折射率、反射率等)与四周介质形成较大的反衬度。用调制激光束载入要存储的信息,而用另一激光束检测光信号,经过解调以取出信息。

光盘存储技术发展到了八十年代,在声视领域内的应用促进了激光唱片和激光唱机产业的兴起,包括小型声响唱片(Compact Disc, CD)和激光视盘(Laser Video Disc, LVD)。作为一种新兴的信息存储手段,这项技术在计算机外部存储设备中的应用也很快地成长和发展着,并与磁存储技术相竞争。

进入九十年代,光存储技术依然高速发展。1996年,数字多用光盘(Digital Versatile Disc, DVD)的制式被统一,只读式(DVD-ROM)单面单层的存储容量达到4.7G,采用红光半导体激光读出。预计1999年的销售将有较大规模的增长。目前,人们又将研究重点转移到下一代高密度多用光盘(HD DVD)的研究上,虽然在制式上还未统一,其目标存储容量为13.5G。这时将采用400~500nm蓝绿色半导体激光读出。

1.1.1 光存储和磁存储的比较

在现代数字数据存储中,磁带、软磁盘和硬磁盘已被普遍应用,并形成了巨大的产业,磁存储技术近年来迅速地发展着。

与磁存储技术相比,光盘存储技术具有以下优点:

(1) 存储密度高。光盘的道密度比磁盘高十几倍。

(2) 存储寿命长。只要光盘介质稳定，一般寿命在10年以上，而磁存储的信息只能保存3-5年。

(3) 非接触式读/写和擦。光盘机中光头与光盘间约有1-2mm的距离，光盘不会磨损式划伤盘面，因此光盘可以自由更换。而高密度的磁盘机，由于磁头飞行高度（几个微米）的限制，较难更换磁盘。应用自动更换的光盘盒，可以实现磁量存储。

(4) 信息的载噪比（CNR）高。载噪比为载波天平与噪声天平之比，以dB（分贝）表示。光盘的载噪比可以达到50dB以上，而直径多次读写不降低。因此，光盘多次读出的音质和图象的清晰度是磁带和磁盘无法比拟的。

(5) 信息位的价格低。由于光盘的存储密度高，而且只读式的光盘（如CD或LD唱片）可以大量复制，它的信息位价格是磁记录的几十分之一。

光盘技术经过近十年的应用，在许多方面已可替代或正在替代磁存储技术进入市场。虽然光盘存储容量大大高于磁盘存储，但其发展潜力依然非常大，这就为光盘存储技术显示了今后应用的广阔前景和市场。

1.1.2 光盘存储系统与技术

数字光盘存储技术业已进入商品阶段的有3种类型：只读存储（Read Only Memory, ROM），一次写多次读出存储（Write Once Read Many, WORM）以及可擦重写存储（Direct Read After Write-Erasable, DRAW-E）。

只读式光盘存储系统只能用来读出已经记录在光盘中的信息，不能写入信息。目前市场上的电视录象光盘系统和数字音响光盘系统属于这一类型。CD-ROM主要有三方面的应用：一是用来存储声视图象数据，文本和数字数据。二是用于公司内部的数据分配。三是CD-ROM光盘软件。CD-ROM光盘都以复制法生产，光盘衬底材料一般采用聚甲基丙烯酸甲酯，聚碳酸酯和聚烯类非晶材料。

一次写入多次读出型光盘存储系统（WORM）用于数据需要经常检查跟踪的场合，主要用来取代纸张的缩微胶片进行文件密集记录，诸如文件存档，图文处理，彩色印刷，计算机辅助工作站等。当前发展的很快的一次写入多次读出的光盘是可记录CD（CD-R）和照相CD（Photo-CD）。它们均采用CD的制式，其读出驱动器与CD-ROM的驱动器兼容。由于采用了有机光存

储介质，因此记录的激光功率很低（ $<10\text{mW}$ ）。WORM技术都利用聚焦激光在介质上产生不可逆的物理和化学变化而写入信息，利用产生的微光变化与周围介质在光反射率上的差异而记录信息。为增强这个差异，WORM光盘一般采用多层结构即在介质上增加一层金反射膜，用以增加盘片的反射率。WORM光盘基片常有预刻槽和制式，以跟踪伺服和读写数据，其制作方法与CD-ROM相仿，但精度要求更高。盘基材料有时用无机玻璃，以保证其光热稳定性和精密度。

可擦重写光盘存储技术是近10年来开发出来的新一代光盘存储技术，它使光盘存储技术克服了以往不可擦除的弱点，从而能与磁记录存储技术相竞争，而且可擦重写光盘也可与计算机联机使用。光盘可擦重写技术的关键是解决新的存储介质材料，目前在磁光型和相变型存储材料上得到突破而实用化。

1.2 一次写入型光盘^[6-13]

1.2.1 一次写入型光盘的发展历史

一次写入多次读出型(Write Once Read Many, WORM)光盘是最早在光盘存储系统中获得应用的数字光盘，由于光盘数据保存时间很长(10年以上)，因而很快在文档存储上得以应用。但因为驱动器和存储系统都相当庞大，价格也高，因而发展不很迅速。再者，WORM介质一直采用价格昂贵的无机碲(Te)合金，几乎长期没有技术突破，也影响到WORM光盘和驱动器的市场发展。

近年来出现了以有机染料为记录介质的一次写入光盘，采用CD制式，所以又称为可录CD(Recordable CD, CD-R)。录入数据后的CD-R可以在CD-ROM驱动器上播放，十分方便。与无机存储介质相比，有机存储介质无毒、成本低、制备工艺简单，因而很快得到应用市场也飞速发展。

WORM光盘的膜层结构一般分为衬底层、记录层、反射层和保护层。记录方式是记录层薄膜吸收写入激光能量后由于热效应产生烧蚀，形成小穴和气泡。由小穴和周围介质反射率差异而获得读出信号。对WORM光盘记录介质总的要求是：(1) 对记录光波长的吸收系数要大；(2) 热烧蚀的温度要低；(3) 小穴与周围介质的反射率差值要大；(4) 小穴或气泡规整、均匀；(5) 小穴或气泡以及介质要长期稳定。

1.2.2 可录CD光盘(CD-R)

继CD-ROM之后，CD-R是开发出来的较成功的光信息存储产品。由于记录过的CD-R光盘的数据格式的CD-ROM是兼容的，其读出和播放可以在CD-

ROM驱动器上进行。同时, CD-R光盘的制作基本上可以在CD-ROM光盘生产线的基础上改建, 部分主要制作工艺是一致的, 所以CD-R光盘和驱动器近来有很大的发展。

图1.1表示了CD-R的光盘结构。

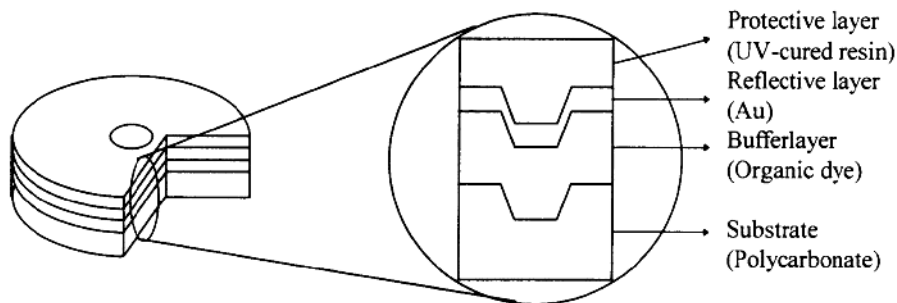


图1.1 CD-R盘片结构示意图

与CD-ROM光盘结构相比, CD-R增加了一层记录层。为了写入信息, 在光盘基板上刻录了伺服槽。

与WORM不同, CD-R光盘的记录材料是采用有机材料, 如菁染料、酞菁染料和偶氮化合物等。为了要符合CD-ROM制式, 在读数据时, 光盘反射率要大于70%。为此, CD-R光盘的反射层用金(Au)膜, 而不是铝(Al)膜。金为惰性材料, 对有机薄膜能起到保护作用。与WORM光盘不同的另一方面是CD-R光盘采用了摆动(wobbling)槽伺服, 不用连续-混合式跟踪伺服槽。带摆动伺服槽的CD-R母盘可以用单光束激光刻录完成。

在记录薄膜层, 记录点是靠有机染料吸收写入激光能量, 由于热过程使染料分解, 由此引起染料的漂白或鼓泡、在PC塑料中的暴沸或变形等。CD-R光盘的寿命由有机染料薄膜和记录点结构的稳定性来决定。

在CD-R光盘的制作工艺中, 染料涂膜是其特有的工艺, 一般采用旋涂法(Spin coating)。制膜的工艺条件决定于配制的染料溶液。注塑后的片基首先经过冷却, 然后将配制的染料溶液滴到光盘基片表面, 经旋涂形成薄膜。要求薄膜有很高的均匀性($\pm 2\sim 5\%$)。由于染料溶液的消耗较大, 一般采用回收工艺, 希望能回收80%的染料。涂膜后的基片必须经过修边工艺操作, 即清洗掉盘片边缘的染料层, 以便以后镀上的金层和保护层覆盖严密, 防止大气从边缘对染料薄膜起化学作用。涂膜和修边工艺一般需20秒的时间。

1.2.3 有机一次记录材料^[14-20]

用于CD-R的有机一次记录材料有菁染料、酞菁和偶氮染料。工业生产上所用的大部分为菁染料，制成的CD-R光盘呈绿色，俗称“绿盘”；也有一部分有酞菁染料，光盘呈淡绿的金色，称“金盘”；用偶氮染料制成的CD-R光盘为蓝褐色，目前还较少应用。下面分别介绍这几种材料。

1.2.3.1 菁染料

菁染料按照端基杂环母核结构的不同，分为吡啶、噻唑、咪唑和硒唑等多种类型。其结构示于图1.2中。

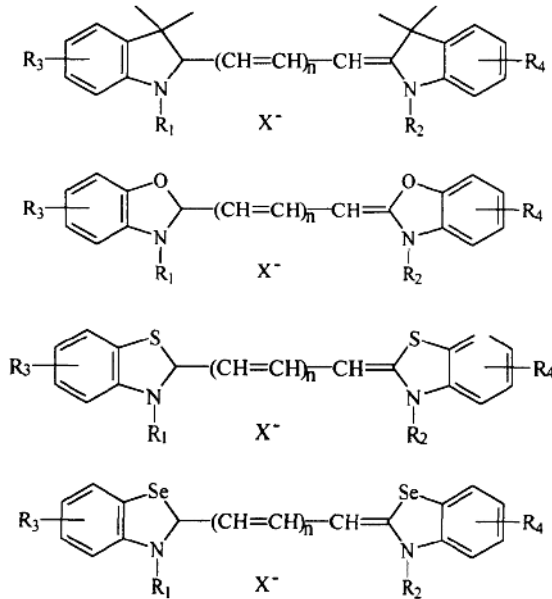


图1.2 几种菁染料的结构通式 (X^- 可为 ClO_4^- 、 I^- 和 BF_6^- 等, R 可为烷基和苯基等, $n = 0 \sim 3$)

另外，还有方酸类菁染料，喹啉类菁染料等。

这些菁染料都具有较高的摩尔消光系数，其主要缺点是容易发生光氧化反应 (Photooxidation Reaction)，即被单线态氧 (Singlet Oxygen) 所氧化。由于吡啶类菁染料薄膜的具有较高的折射率，在有机溶剂中具有较高的溶解度和相对较好的光稳定性，因而在CD-R光盘中获得了实际应用。

菁染料的光氧化反应一般通过添加金属螯合物来抑制，即用金属螯合物来淬灭单线态氧从而提高菁染料的稳定性。金属螯合物的分子式如图1.3所示。

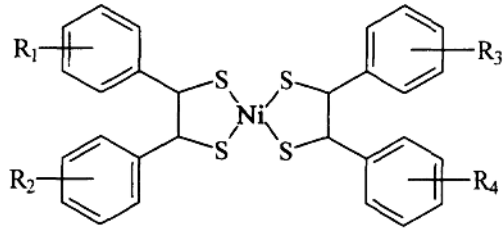


图1.3 镍螯合物的分子式

1.2.3.2 酞菁染料

酞菁染料的分子式如图1.4所示。

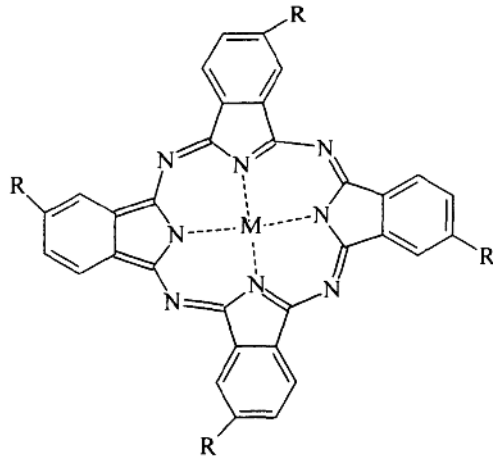


图1.4 酞菁分子结构通式

酞菁分子具有较高的化学稳定性，其中金属离子（M）和取代基（R）可以被替换，从而改变酞菁的光学和光谱性质。例如在钒氧酞菁（VOPc）中，随着支链长度的增加（分别为H, OC₅H₁₁和OC₉H₁₉），吸收峰向短波长移动。酞菁的吸收光谱由Q带和B带组成，B带在紫外光区。光记录过程所利用的是位于可见光区的Q带，它受分子四周的给电子基团的作用，影响到共轭体系中 $\pi-\pi^*$ 跃迁。随着中心金属离子的不同，酞菁染料吸收光谱也有所变化，其中钒氧酞菁的吸收峰最靠近长波。

与菁染料相比，酞菁染料具有较高的光稳定性和化学稳定性，但其在有机溶剂中的溶解度极小，难于用旋涂法制备薄膜。通过在酞菁分子结构中引

入烷基侧链，可以增加其溶解度，但合成较复杂，成本较高。另外，酞菁染料薄膜也可以用物理气相沉积的方法制备。

1.2.3.3 偶氮染料

噻唑杂环的偶氮染料的光吸收峰值靠近长波区域。图1.5表示一种新的偶氮染料[4氯-5(丙二氰叉基)甲基噻唑-4' N,N-二乙胺基偶氮染料]的结构式。

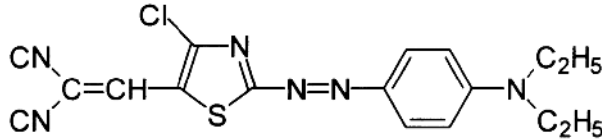


图1.5 一种新的偶氮染料的结构式

将有机一次记录材料应用于高性能CD-R和DVD-R光盘，必须要解决高的反射率（~70%）和长寿命的问题。

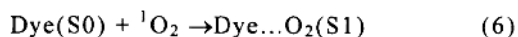
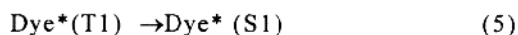
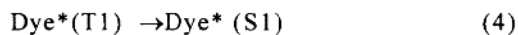
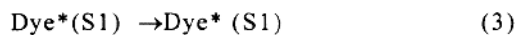
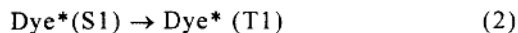
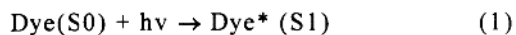
光盘的多层膜具有高的反射率。目前应用反射率高的金膜作反射层，并且利用染料在吸收带尾部的反常色散（Kramers-Kronig Relation），希望染料有高的折射率 n 和相对较低的吸收系数 k 。菁染料是复合上述要求的，但酞菁染料的折射率偏低。因此，有人尝试在有机介质中掺入金属颗粒形成复合材料ORMets，从而获得高的 n 值和低的 k 值。

当用有机材料作为长期文档一次记录存储介质时，光盘寿命是关键所在。与酞菁染料相比，菁染料的光、热稳定性均较差。高温度和高湿度的加速老化实验证明了这一点。按照JIS H 8685要求，使用碳弧灯测试并推算出：酞菁CD-R光盘在暗室中的寿命为200年，在日常灯光下的寿命为40年。

1.2.4 CD-R有机记录媒体的光稳定性研究^[21-31]

菁染料虽然是CD-R的良好记录媒体，但其光稳定性是制约它应用的因素。因此研究菁染料的光褪色机理和解决手段很早就已经引起了人们重视。经探明，其褪色的机理主要是由于染料的光氧化反应。根据其光氧化反应过程不同，可分为自敏光氧化反应和敏化光氧化反应。

所谓自敏光氧化反应，是指在光的照射下，由染料的自敏化作用产生的活性态氧而破坏染料。研究表明，主要是染料的三线态参与了退色反应过程。由染料的三线态所产生的单线态氧氧化染料，从而导致染料永久性褪色，染料自敏化氧化示意图^[32, 33]如下：



单线态氧在一些生命过程和光化学过程中具有重要的作用,已被广泛研究。它在不同的溶剂体系中寿命差别较大,通常在1 ms到2 μ s之间(见表1.1)。

表1.1 不同溶剂体系中单线态氧的相对寿命 (τ)^[34, 35]

Solvent	τ (s)
H ₂ O	2.0×10^{-6}
CH ₃ OH	5.0×10^{-6}
C ₂ H ₅ OH	5.6×10^{-6}
C ₆ H ₆	1.25×10^{-5}
环己烷	1.7×10^{-5}
甲苯	2.0×10^{-5}
氯仿	6.0×10^{-5}
氯代苯	9.1×10^{-5}
CH ₂ Cl ₂	1.05×10^{-4}
CS ₂	2.0×10^{-4}
CCl ₄	7.0×10^{-4}
CCl ₂ FCClF ₂	2.2×10^{-3}

对于不同的染料,其光退色作用主要取决于染料的分子结构与其自敏化产生活性态氧的能力,并且自身是不是一个好的活性氧的受体,这与染料分子的氧化还原电位有关。