

激光对有机光色材料消色性的研究

陈 尚 庸

(中国科学院上海有机化学研究所)

翁文泉 唐春明

(上海市激光技术研究所)

提 要

有机光色材料是一种新的记录显示材料,在激光显示全息照相技术中得到了应用。本文报导的是我们研制的有机光色材料在激光束作用下光色胶片消色性能的实验研究。

一、引 言

激光显示在显示系统中是一门新的重要技术。随着新的记录材料的发现,激光显示的应用已变为现实。譬如计算机激光扫描大屏幕存储显示器 HRD-1 就是采用了新的光色记录材料来实现的^[1]。这种显示器是将激光束投射到光色胶片上,在桔黄色背景上显示黑色轨迹图象,图象再投影到大屏幕上可放大 10 倍。这种 HRD-1 显示器可用来实现高精细绘图显示。例如,汽车、飞机、轮船等的各种几何图形以及集成电路、地图、报纸、磁信息和军事指挥与控制系统的信息等均可显示。

在激光-光色胶片显示中,多采用氩离子激光器发射出的 351 毫微米和 363 毫微米紫外光束投射到有机光色胶片上使之变色显示。有时用 488 毫微米和 523 毫微米激光束作为指示标记^[2]。有机光色材料多是制成胶片使用,胶片大小有 100×70 毫米^[1]; 4×3 英寸^[3]和 35 毫米等^[5]。胶片有亮黄色的^[4]、

桔黄色的、红色的和蓝色的等等^[5],受到紫外激光照射后立即变成另一种颜色。美国 Cyanamid 公司生产的光色胶片有: 43-450 型、43-450A 型、51-142 型和 63-071 型^[6]均可作为信息显示的记录材料。

63-071 型光色胶片的吸收光谱图如图 1 所示^[4],当激光投射到该胶片上时,在亮黄色的背景上显示黑色轨迹,这种色彩柔和,看上

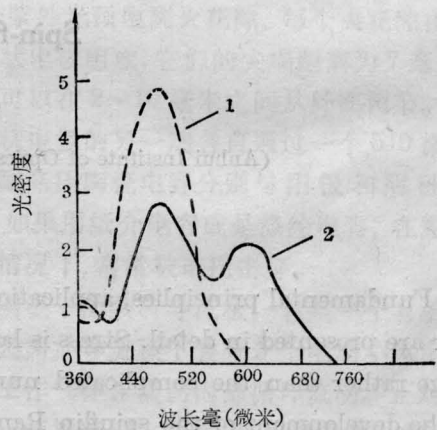


图 1 光色胶片 63-071 的吸收光谱特性
曲线 1—照射前; 曲线 2—照射后

收稿日期: 1979 年 3 月 21 日。

去明亮而清晰。

光色材料作为全息照相的记录介质，近年来进行了许多研究。光色玻璃材料作为记录介质时，全息图象在厚材料上由于读出光束引起衰变，但实际要求在记录与再现之间波长不应有所改变，所以目前正在对薄的有机光色材料开展活跃的研究。对于全息干涉仪和高速信号过程已建议采用有机光色胶片^[7]。

对许多应用来说，其发展在极大程度上依赖于发现并寻找到更为合适的记录材料以及对特殊用途的最佳材料。

有机光色材料是一种新型的记录显示材料。由于它的解相力高达2100条线/毫米，可重复使用，不需显影定影并可擦除等特点，所以在激光显示全息照相技术中得到了应用。光色材料的工作方式有两种：变色型和消色型。目前国外的显示系统多采用变色型，日本利用电子束及热来使光色材料消色，本文介绍的是激光束对有机光色胶片消色性能的研究实验结果。

二、实 验

1. 有机光色材料

a. 一般性质：许多有机化合物受到激光照射时会显示色的变化，置于暗处或加热又会恢复原状，这种可逆的色变性能称之为光致变色现象。通常把具有这种可逆性光致变色物质制成的材料简称为光色材料^[8]。

大多数有机光色物质对紫外线敏感而变色，受热、可见光和红外线又会使其消色。消色型工作方式就是利用光色材料的消色特性。一般的光色化合物的变色与消色特性参见图2。光色物质可分为两大类：正光色性和逆光色性。正光色性物质如S-2，其稳定态A是无色的，受紫外光束激励转变为激发态B是有色的。

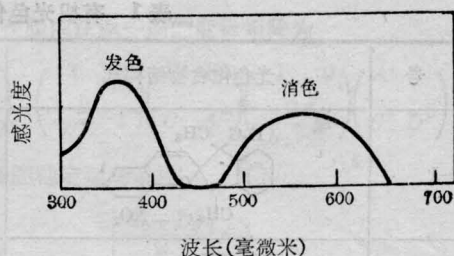
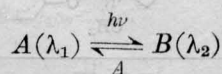
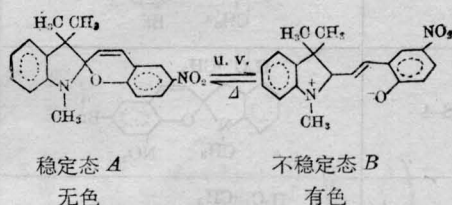


图2 光致变色的一般光谱感光度

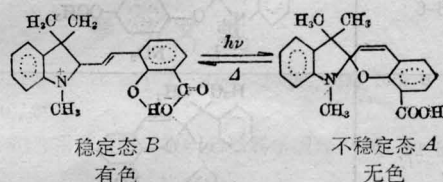


S-2:



逆光色性是指稳定态B为有色态，受光激活转变为不稳定态A是无色的。

S-30:



b. 有机光色化合物：目前激光显示技术中采用的多是正光色性材料。研究激光对有机光色材料的消色特性，利用正光色性材料及逆光色性材料均可，正光色性化合物品种多，色彩丰富，为此我们研制了下列十几种正光色性化合物，见表1（光色化合物的合成方法从略）。

c. 有机光色胶片制备 有机光色化合物均是一些结晶固体，通常是把它们溶解于高分子化合物粘液中涂布干燥制成胶片来使用的。胶片的组分有：①光色化合物；②高分子化合物（乙基纤维素、三醋酸纤维素、CDS-352、CDS-152和聚甲基丙烯酸甲酯等）；③溶剂（不同高分子化合物选用不同溶

表1 有机光色化合物的结构与物理常数

编号	光色化合物结构式	结晶颜色	有色态颜色	熔点实验值(°C)	熔点文献值(°C)
S-1		粉紫色		148~149	150~151
S-2		桔黄色	紫红色	177~178	176~177 177~178
S-3		绿色	紫色	220~230 (分解)	254~256
S-4		绿色	紫色	213~215 (分解)	128~131 122~123
S-5		米黄色	深蓝色	158~159	152.5~153.5
S-6		黄色	绿色	114~115	116~117
S-11		淡黄色	蓝色	142~145 164~165	
S-12		嫩黄色	蓝色	132~134 146~147	116~118
S-13		鲜黄色	蓝绿色	151~152	
S-14		桔黄色	绿蓝色	163~164	
S-15		桔黄色	蓝色	173~174	180~181

剂干燥时从胶片中挥发); ④增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯或二丁酯) ⑤添加剂(抗氧化剂、增韧剂和稀释剂等)。将上列光色化合物以不同浓度溶解在上述五种高分子化合物粘液中涂布干燥制成各种光色胶片。例如: 光色化合物 S-14 浓度为 1% 溶解在高分子粘液中, 高分子粘液先配制好, 其组分为: CDS-152—12%, 溶剂乙酸乙酯 82.5%, 增塑剂 0.5%, 稀释剂、增韧剂和抗氧化剂总共为 4%。混合均匀静置 24 小时, 将该无气泡粘液置于涂布机上涂布成膜, 干燥可于室温 25°C 自然干燥, 也可于 50°C 以下烘箱烘干成膜, 薄膜应于暗处保存。

2. 激光

实验用激光有下列几种。

(a) 氦分子激光: 波长 $\lambda=3771$ 埃, 脉冲宽度为 6 毫微秒, 输出能量为 0.8 焦耳, 光斑呈椭圆形, 粗略地按 2 毫米半径计算其光斑面积, 则单位平方厘米面积上的能量为:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{功率(尔格/秒)} \times 1 \text{ 秒}}{\pi r^2 (\text{厘米})^2} \\ &= \frac{0.8 \times 10^7 \times 1}{3.14 \times 2^2 \times 10^{-2}} \\ &\approx 6.3 \times 10^7 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

(b) 氦-氖激光: 波长 $\lambda=6328$ 埃, 输出功率为 1 毫瓦, 聚焦物镜的焦距 $f=60$ 毫米, 发散角 $\theta=1.5$ 毫弧度, 光斑的直径 $d=f \cdot \theta=60 \times 1.5 \times 10^{-3} \approx 0.1$ 毫米。其激光的能量密度为:

$$\begin{aligned} & \frac{1 \times 10^{-3} \times 10^7 \times 1}{\frac{3.14}{4} \times (0.01)^2} \\ &\approx 1.3 \times 10^8 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

(c) 氩离子激光: 多模总功率为 2 瓦, 经分光后分为四种波长的光, 其中绿色光的波长为 5145 埃, 而蓝色光波长为 4880 埃, 功率分别为 200 毫瓦和 100 毫瓦。作用时间分别为 0.05 秒和 0.025 秒。聚焦物镜的焦距为 60 毫米, 发散角 $\theta=3.3$ 毫弧度。光

斑直径 $d=f \cdot \theta=60 \times 3.3 \times 10^{-3} \approx 0.2$ 毫米。蓝光的能量密度为:

$$\begin{aligned} & \frac{100 \times 10^{-3} \times 10^7 \times 1}{3.14 \times (0.01)^2} \\ &\approx 3.1 \times 10^9 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

绿光的能量密度为:

$$\begin{aligned} & \frac{200 \times 10^{-3} \times 10^7 \times 1}{3.14 \times (0.01)^2} \\ &\approx 6.3 \times 10^9 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

(d) 氦离子激光: 波长 $\lambda=6471$ 埃, 输出功率为 35 毫瓦, 作用时间为 4 秒, 光斑半径约为 1 毫米, 其激光能量密度为

$$\frac{35 \times 10^{-3} \times 10^7 \times 1}{3.14 \times (0.1)^2} \approx 1.1 \times 10^7 \text{ 尔格/厘米}^2$$

(e) 钕铝石榴石激光: 波长 $\lambda=1.06$ 微米, 输出功率有 8 瓦、4 瓦和 2 瓦, 光斑半径约为 2 毫米, 则其能量密度为:

$$\begin{aligned} & 2 \text{ 瓦:} \\ & \frac{2 \times 10^7 \times 1}{3.14 \times 2^2 \times 10^{-2}} \approx 1.59 \times 10^8 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 4 \text{ 瓦:} \\ & \frac{4 \times 10^7 \times 1}{3.14 \times 2^2 \times 10^{-2}} \approx 3.18 \times 10^8 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 8 \text{ 瓦:} \\ & \frac{8 \times 10^7 \times 1}{3.14 \times 2^2 \times 10^{-2}} = 6.36 \times 10^8 \text{ 尔格/厘米}^2 \end{aligned}$$

(f) 调 QYAG 激光: 波长 $\lambda=1.06$ 微米, 平均功率为 2.4 瓦, 光斑直径约为 8 丝, 其能量密度为:

$$\frac{2.4 \times 10^7 \times 1}{3.14 \times (4 \times 10^{-3})^2} = 4.8 \times 10^{11} \text{ 尔格/厘米}^2$$

3. 实验结果

(a) 变色: 用 3771 埃、6 毫微秒激光投射到上列光色胶片上, 大多数光色胶片均能变色, 其中以 S-2、S-14 及 S-12 最为敏感, 变色响应是毫微秒级的。

(b) 消色: 先将待测试的光色胶片置于高压汞灯 GHF-125 型灯光下曝光约 1 分钟使之变色达到最大浓度, 然后用上述几种激光束投射到光色胶片上, 测试胶片的消色性能, 其实验结果见表 2。

表2 激光使有机光色胶片消色的结果

激光波长	功率	能量(尔格/厘米 ²)	曝光时间	光色胶片	消色性能
1.06 微米	8 瓦	6.38×10^8	0.5 秒	S-2 S-14 S-12 S-15 S-蓝紫 S-混合 S-5 S-13	消色 消色 消色 消色 消色 消色 消色 消色
1.06 微米	8 瓦	6.38×10^8	100 毫秒	S-12 S-14 S-蓝紫 其它	消色 消色 差些 不消色
1.06 微米	4 瓦	3.18×10^8	0.5 秒	S-12 S-14 S-15 S-蓝紫	消色 消色 消色 消色
1.06 微米	2 瓦	1.59×10^8	0.5 秒	S-14 S-12 S-蓝紫	消色(好) 消色(中) 消色(差)
1.06 微米	2.4 瓦	4.8×10^{11}	6 毫秒	S-14	消色
6328 埃	1 毫瓦	1.3×10^8	4 秒	S-14 S-12 S-15 S-蓝紫	消色 消色 消色 不消色
6328 埃	1 毫瓦	1.3×10^8	15 秒	S-14 S-12 S-15 S-蓝紫	消色 消色 消色 消色
6328 埃	1 毫瓦	1.3×10^8	60 秒	S-14 S-12 S-15 S-蓝紫 S-13	消色 消色 消色 消色 消色
6471 埃	35 毫瓦	1.1×10^7	4 秒	S-2 S-14 S-12	不消色 消色 消色
5145 埃	200 毫瓦	6.3×10^9	50 毫秒	S-2 S-14 其它	消色 消色 不消色

(续表)

激光波长	功率	能量(尔格/厘米 ²)	曝光时间	光色胶片	消色性能
4880 埃	100 毫瓦	3.1×10^9	1 秒	S-2 S-14 S-12 S-15	消色 不消色 不消色 不消色
4880 埃	100 毫瓦	3.1×10^9	100 毫秒	S-2 其它	消色 不消色
4880 埃	100 毫瓦	3.1×10^9	25 毫秒	S-2 其它	消色 不消色

从以上试验结果可以看出, 要使光色胶片消色应考虑到能量与波长。

从我们研制的光色胶片测试结果来看其变色响应可在微秒级的, 这对某些显示是可胜任的。

今后研制更多的光色化合物, 采用各种激光波长进行试验, 将会从中选出激光-光色显示系统中所特殊要求的最佳材料。

参 考 文 献

[1] "The HRD-1 Laser Display" (技术说明书)。

- [2] B. A. Cannon; *Proc. of SID*, 1975, **16**, No. 1, 31-40.
 [3] *Electronics*, 1973, **46**, No. 25, 10E-14E.
 [4] G. G. Fuller; *Radio & Electronic Engineer*, 1970, **39**, No. 3, 123-129.
 [5] *Electronics*, 1973, **46**, No. 25, 51-52.
 [6] (a) «BJP» 1976-1977. (b) «Industr. Photogr. Golben book» 1975-1976. (c) R. J. Cox; «Non-Silver Photographic Processes» Academic Press. 1975, 155.
 [7] K. Biederman; *Optica Acta*, 1975, **22**, No. 2, 103-124.
 [8] G. H. Brown; "Photochromism", N. Y. Wiley-Interscience, 1971, 1-10.

Decoloration studies of organic photochromic materials by laser

Chen Shangyong

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Weng Wenjuan Tang Chunming

(Shanghai Institute of Laser Technology)

Abstract

Organic photochromic material is a new record and display material, and has been used in laser display of holography. Our experimental investigations on the decoloration of organic photochromic films under the action of laser beam are reported.