

一种新的激光可逆变色体系的研究

郑广霖 石道钧

(中国科学院化学所)

提要: 本文报告一种由含氯高聚物和二甲基黄染料组成的激光可逆变色体系, 并讨论了它的变色机理。在紫外光作用下高聚物分解放出 HCl, 并进一步与染料反应使之从黄色变为红色。用 Ar^+ 激光照射后, 它又可从红色变为原来的黄色, 这可能由于激光加热作用所致。

Study of a new reversible colour-change system by laser

Zheng Guanglin, Shi Daojun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: A new reversible colour-change system composed of a chlorine-containing polymer and dimethyl yellow dye is reported and this colour-change mechanism is discussed. Upon exposure to UV radiation the polymer is decomposed and releases HCl which reacts further with the dye to induce a colour-change from yellow to red. When irradiated with Ar^+ laser, an inverse colour-change occurs presumably from the heating action of the laser.

前 言

激光技术的发展, 为研究光和物质的相互作用提供了有力的手段。应用激光手段, 已为人们提供了许多重要而有趣的实验结果。其中包括使一些用一般光辐射难以引发的反应得到引发。

本文报导一种激光引发染料——高聚物体系的化学反应。初步研究了它的引发机理, 并证明这一体系可作为一种激光信息实时显示记录介质。

实验结果和讨论

将偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯共聚物和二

甲基黄偶氮染料的甲苯溶液, 在玻璃片上涂膜、晾干, 膜厚约为 3~5 微米。

所得有机薄膜呈黄色, 它的可见光谱吸收峰在 420 毫微米处 (见图 1 实线), 这种膜对 250~290 毫微米波长的紫外光敏感, 在 10 瓦低压汞灯下曝光 2~3 分钟, 由黄色变为红色。它的光谱吸收峰移到 520 毫微米 (见图 1 点划线), 用波长 488 毫微米 (514 毫微米也可以) 3 瓦的氩离子激光照射时, 又可由红色变为原来的黄色 (见图 1 点线), 在紫外光作用下, 可再次由黄色变为红色 (见图 1 虚线), 表现出可逆的颜色变化, 并可多次重复。

偏二氯乙烯共聚物在紫外光、热等作用下容易分解产生 HCl, 这是人们早已了解的

收稿日期: 1981 年 12 月 8 日。

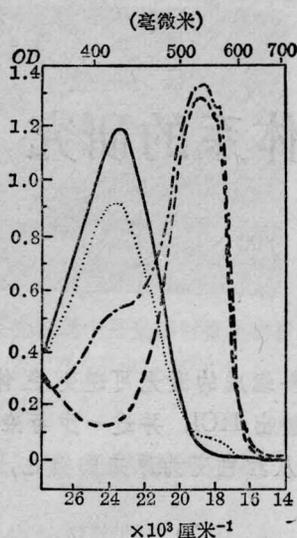
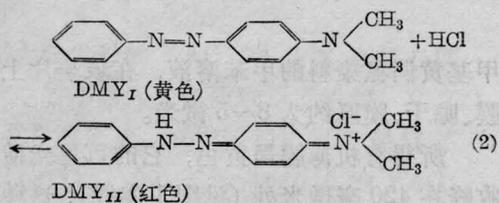
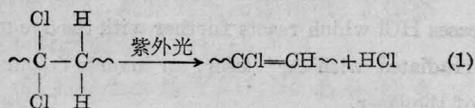


图1 光可逆变色过程

——曝光前; ---紫外曝光后;
激光照射后; -·-·-紫外再曝光后

事实。二甲基黄染料是一个经典的酸碱指示剂, pH 值在 4.4~2.8 范围内, 则由黄色变为红色。因此, 在紫外光作用下有机薄膜从黄色到红色的变化过程可认为是:



反应 (2) 表示二甲基黄染料在酸性介质中由黄色的偶氮结构变为红色的醌式结构。这一点可由红色薄膜的吸收光谱与二甲基黄染料的丙酮溶液加入盐酸后的吸收光谱非常相似的事实予以证明 (见图 2)。有趣的是, 这一从黄到红的变色反应只需在一定的时间内供给体系一定的能量, 反应可向相反的方向进行。我们用波长 488 毫微米的氙灯绿光长时间照射红色薄膜 (光强 0.7 毫瓦/厘米², 照射 6 小时), 并未发现由红色到黄色的逆变色过程进行, 而且红色还稍有增加 (见图 3)。但

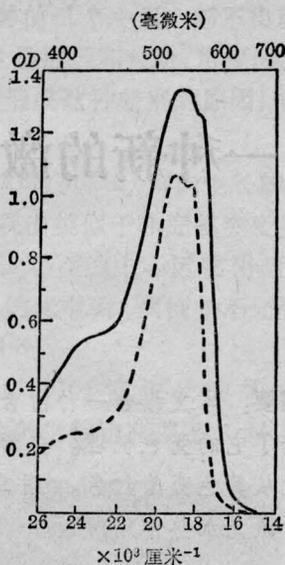


图 2

实线——红色有机薄膜的吸收曲线;
 虚线——DMY 丙酮溶液加 HCl 后的吸收曲线

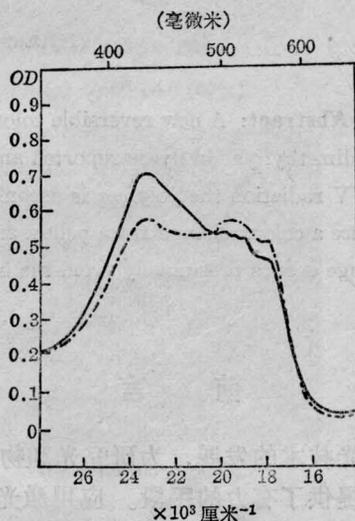


图3 氙灯绿光照射结果

实线——照射前; 点划线——照射后

在氙离子连续激光作用下, 才能引发这一逆变色反应。而且光强越大, 响应灵敏度越高 (见表 1)。问题在于在激光作用下, 这一逆的变色反应过程是通过什么机理引发的? 为此, 我们考察了入射光强度对变色过程的影响。结果表明: 当用波长 530 毫微米, 功率 1 兆瓦的 YAG 脉冲激光的二次谐波 (脉宽 7 毫微秒) 照射红色薄膜时, 并未引起逆变色。如

果逆变色是通过双光子吸收而引发光化反应的话,那么在用高功率脉冲激光照射时,其效果应更为显著,但事实并非如此。此外,通过对红色薄膜进行紫外吸收光谱测定的结果表明,这一体系并不存在相当于两个绿光光子的能级(见图4)。也从另一方面证明由双光子吸收引发机理的可能性不大。另一可能的机理是,逆变色过程是由于激光加热作用所致。因为DMY_{II}在Ar⁺激光波长范围有强的吸收(见图2),它很可能通过电子激发能

表1 逆变色灵敏度随激光光强增加而提高

激光光强 (瓦)	0.2	2	3
照射时间 (秒)	~25	0.5	0.05
结 果	红→黄	红→黄	红→黄

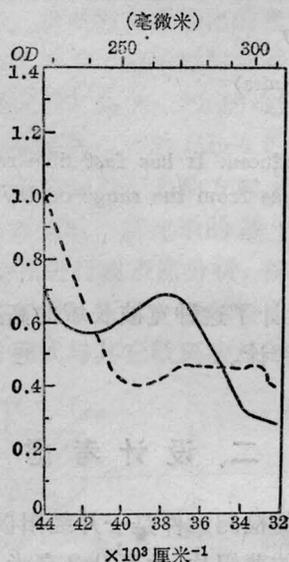


图 4

实线——DMY_I 吸收曲线
虚线——DMY_{II} 吸收曲线

表2 加热时的逆变色过程

烘箱温度	130°C	175°C	200°C
加热时间	2分	1分	45秒
结 果	红→黄	红→黄	红→黄

的内转换而将介质加热。在不同模拟加热条件下,红色薄膜变色可能性考察结果如表2所示。

由表2可见,加热作用确实可以引起逆变色,其原因可能是由于加热会使膜中的HCl挥发逸出,从而使反应(2)向逆方向移动,并将薄膜从红色恢复到原来的黄色。

用普通绿光照射,由于光强太小,所以不能引发逆向变色反应。要把薄膜加热到足以引起逆向变色反应,需要较长的照射时间以积累能量。但薄膜很容易向周围环境散热,因而它不可能将薄膜加热到使HCl挥发所必需的温度。这就使红色薄膜暴露在室光下,仍能保持颜色稳定性。脉冲YAG激光照射不能引起逆向变色的原因是:它虽然可以快速加热,但每个脉冲之间的时间间隔(约1秒)比起脉宽(7毫微秒)大得多。而它从单个脉冲所吸收的能量又不足以将介质加热到逆变色所要求的温度所致。只有在很短的时间内吸收足够的能量,在能量来不及散失的条件下,将介质加热到使HCl能挥发逸出所必要的温度时,才能引起逆变色反应。这就解释了为什么激光光强越大,响应灵敏度越高,光照时间与光强之间没有倒易律关系。

基于上述实验结果,可以预期这一变色反应体系可作为一种可重复使用的激光图象实时显示记录介质。在这一应用方面,目前我们已取得了初步实验结果。

本工作得到四机部15所、中国科学院物理所的实验帮助和郭础同志的指导,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. S. Stollo; USP3, 425, 867, 1963年。
- [2] 中国科学院化学研究所一室三组;《化学通报》, 1978, 3, 13。
- [3] 王艳乔等;《科学通报》, 1981, 26, No. 22, 1368。