

胆甾相液晶红外热成象

中国科学院生物物理研究所五室液晶热成象组

红外夜视仪、微光夜视仪在军事上均有重大意义。而在红外夜视中,由于主动式红外存在着易被暴露的缺点,研究被动式红外夜视系统尤为必要。目前已有各种类型的红外探测器,但也存在着某些问题。液晶的热敏性使得红外热成象变成可能。随着液晶材料以及这门学科的发展,液晶用于红外夜视显示器件将有可能。

一、胆甾相液晶和热成象

液晶不同于一般的气体、液体、固体物质,它是介于液体与晶体之间的一种介晶状态物质。液晶又可分为向列相、近晶相、胆甾相以及亲液型液晶。胆甾相液晶是液晶中的一类,它是由胆固醇衍生而来的。胆甾相液晶分子呈扁平状、并排成层、层内分子互相平行,分子长轴平行于层的平面,层与层间分子长轴取向有变化,相邻层之间分子长轴偏转 15° 。分子长轴排列方向相同的层之间的距离称为周期(或称为螺距)。周期随着温度、电磁场、化学蒸气、应力等外界条件的不同而变化。周期的变化使光反射、透射、圆偏光二色性、双折射、旋光性等相应发生变化。

胆甾相液晶的热成象基于微弱温度的变化引起周期的变化,当周期和入射光的波长一致时就产生强烈的选择性反射。当温度上升时,周期变短,最大反射波长向短波移动,由红经绿、蓝到紫、直到看不见的紫外。温度下降时,周期变长,最大反射波长向长波移动,由紫经蓝、绿、红直到红外。

胆甾相液晶的周期可用各种不同的胆甾相液晶混配后得到控制,混配后的周期可用下式求出。

$$\frac{1}{P} = \sum_i \frac{X_i}{P_i} \quad (1)$$

式中的 P_i 、 X_i 分别代表各单个胆甾相液晶的周期和克分子数。如以壬酸酯、油烯基碳酸酯和苯甲酸酯为例,通过改变液晶的百分比,可得到不同温度范围和不同灵敏度的混配液晶(表1)。

表1 混配后的液晶的温度范围

液晶单体的百分比			温度范围
壬酸酯	油烯基碳酸酯	苯甲酸酯	
25	65	10	17—23℃
45	45	10	26.5—30.5℃
46	44	10	30—33℃
52	38	10	33—36℃

目前可在 0—250℃,尤其是在 0—100℃ 的温度范围内做成各种温度灵敏度的温度配方。

二、热成象系统

用液晶研究物体的表面温度分布时,开始是直接涂液晶于物体表面,使不同的温度区域显示不同的彩色。后来制成液晶膜放于物体上面进行温度分布的研究。这两种方法都需接触物体表面,使用不便,也有局限性。因此研究液晶热成象系统,用非接触法显示物体热象是必要的。

目前使用的胆甾相液晶红外热成象系统的形式很多,但它们必须具备:(1)红外光学系统;(2)恒温系统;(3)接受器液晶膜;(4)照明光源。红外光学系统可用反射式的,如卡塞格林系统,牛顿系统。也可用透射式的,如锗、砷等红外透镜。恒温系统及液晶膜的制作也可采用不同的方式。液晶红外热成象系统如图1。

物体发出的红外辐射通过红外光学系统成象于液晶膜上。液晶膜置于光学系统的象平面上。液晶膜用恒温系统(如恒温水浴)控制在临

界温度上。使液晶膜有最大的灵敏度。液晶膜上的热分布与物体的热性质相对应。由于处于不同温度的液晶膜部分对光的选择性反射不同,若用一个观察光白光去照射液晶膜时,可得到相应的彩色图象,每种颜色对应于某种温度。若用单色光去照射液晶膜时,会得到明暗不同的图象,不同的亮度对应于不同温度。这样就使红外象变成了可见象。

恒温系统对于提高灵敏度、温度分布的定

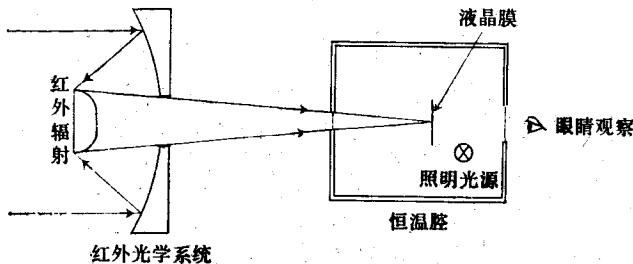


图1 液晶红外热成像装置

量分析是必要的。液晶膜不应该受环境温度的影响,若液晶膜的温度稍有波动会影响象的质量及颜色,也影响灵敏度。把温度恒定在临界温度上可提高灵敏度,使液晶膜上的热分布与热辐射体的热分布有对应关系。以利于温度分布的定量分析。恒温系统的精度要求是由液晶膜的灵敏度决定的。我们实验中使用了 0.5°C 灵敏度的液晶膜,因此需要的恒温系统的精度小于 0.5°C 。

液晶膜是由底膜和液晶薄膜组成。底膜是液晶薄膜的载体,也是热的接受器,它把热传给液晶薄膜,为了有效地吸收红外辐射需要涂黑。底膜的厚度为6微米左右,太薄了不形成液晶排列的极性平面,太厚了影响灵敏度。液晶薄膜厚度为5—20微米。一般来说比底膜厚些,这样才能产生一个排列整齐的平面结构,太薄了选择性光反射强度不足,但太厚了会产生高背景的漫反射。对于液晶膜的支持介质来说,其热传导不能太快以及热容量不能太大,否则成不了象。但太慢了产生热扩散和热滞现象,因此需要选择合适的材料,因液晶膜易受紫外线、二氧化碳以及有机蒸气等影响而失去作用,因此我们在制作液晶膜时采用了微胶囊技术,这

就保证了膜长期有效地和反复地使用。

我们在实验室作了胆甾相液晶红外热成像的原理实验。使用了由壬酸酯,油稀基碳酸酯,苯甲酸酯混配的室温范围的液晶微胶囊膜,室温范围可给恒温带来方便。液晶膜变色温度区间为 $3-4^{\circ}\text{C}$,灵敏度为 0.5°C (指从红变到绿所需的温度升高)。使用了恒温水浴的恒温方式,温度控制精度小于 0.5°C 。支持液晶的介质材料用泡沫塑料。红外光学系统为原卡塞格林系统的主镜,用单面反射成象,孔径200毫米,焦距0.5公尺。照明用钨丝灯或直接用日光。得到了500瓦红外灯灯丝在4公尺外的彩色像、 100°C 热水杯在1公尺外的彩色像及 100°C C型铜管在1.5公尺外的彩色像。

三、讨 论

液晶红外热成像系统的潜力有多大,也就是最小能够分辨的物体与环境的温度差是多少。为了解决这个问题,现在我们分析一下这个系统在液晶膜上的辐射平衡(图2)。

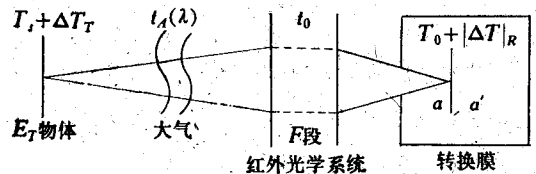


图2 液晶膜上的辐射平衡

现假设膜上没有横向热传导以及物体到光学系统的距离大于10倍焦距。图中 T_s 为背景温度, ΔT_T 为物体与背景的温度差, $|\Delta T|_R$ 为 ΔT_T 在液晶膜上产生的温度变化, $t_A(\lambda)$ 是大气吸收引起的减少因子,在大气窗口处可不考虑距离的影响。 t_0 是由光学系统引起的减少因子, F 为光学系统的 F 段,即 $F = \frac{f}{D}$ 。 a, a' 分别为底膜和液晶薄膜的反射率, G_T 为物体的发射率。在辐射平衡时可得:

(下转第11页)

去杂质, CoA 用 0.01 NHCl-0.4 M NaCl 洗脱, 其他步骤同 717 工艺。结果得率在 24—42% 之间, 纯度在 25% 以上。

新工艺产品经无锡第三制药厂质检室及无锡市药品检验所进行效价、热原、毒性、重金属、钡盐、降压等试验, 参照 1975 年版中国药典试行标准检验结果均符合规定。同时由南京大学化学系做了红外光谱分析, 图谱经上海药物研究所的同志分析, 确定结构为 CoA。

三、讨 论

新工艺与原工艺相比, 具有收率高、设备简单、操作方便、材料易得, 不污染环境等优点。但外观色泽较差。脱色问题, 正在研究中。

CoA 的稳定性据文献[1]报道, 纯 CoA-SH 虽在干、冷却条件下, 每月仍有 1—2% 的失活。76 年 11 月新产品(纯度 29%) 到 77 年 6 月复测, 纯度为 23%, 每月失活 3%、纯度为 50% 的产品, 二个月后复测降到 48.4%, 平均月失活 1.6%。可见 CoA 成品纯度越高越稳定。

用 Ba(OH)₂ 沉淀阴离子的工艺来分离提取低单位发酵液(发酵不正常的发酵液)的 CoA 是得不到合格产品的, 而用大孔吸附剂脱盐的

工艺, 同样能得到纯度为 50% 的产品, 仅仅得率低一些, 在 30% 左右。这是因为低单位发酵液中, ATP 和 CoA 前体物质很多, 而在我们的工艺中, 717 树脂很难把 ATP、CoA 前体物质与 CoA 完善分离, 而大孔吸附剂能分离出大部分 ATP、CoA 前体物质。

工艺采用 2-巯基乙醇还原, 从表 2 编号 3 和 4 的还原结果看出, 产品中含有一定量的除 CoA 以外的巯基化合物, 纸层析和纸电泳图谱经硝普盐定性检定有两个以上显红色的斑点。为了提高 CoA 纯度, 也可考虑在吸附 CoA 的树脂柱上经还原处理, 然后再从柱上洗去除 CoA 以外的巯基物质。

参 考 文 献

- [1] 北京药物检验研究所等: 《药品与生物制品》, 1977 年, 第 3 期, 第 177 页。
- [2] 四川抗菌素研究所: 《医药工业》, 1975 年, 第 3 期, 第 31 页。
- [3] Abiko, Y. et al.: *The Journal of Biochemistry*, 61 (1), 10, 1967.
- [4] Kaplan N. O. et al.: *J. Biol. Chem.*, 174, 37, 1948.
- [5] Grunert, R. R. et al.: *Arch. Biochem. Biophys.*, 30, 217, 1951.

[本文于 1977 年 9 月 12 日收到]

(上接第 13 页)

$$\frac{\Delta T_R}{\Delta T_T} = \frac{a}{a + a'} \frac{t_0}{1 + 4F^2} \epsilon_T \phi \quad (2)$$

ϕ 是强烈依赖于水成份的一个物理量, 在给定的情况下为常量。由(2)移项得:

$$\Delta T_T = \Delta T_R \frac{a + a'}{a} \frac{1 + 4F^2}{t_0} \frac{1}{\epsilon_T \phi} \quad (3)$$

从(3)式可知: 物体与背景的温度差 ΔT_T 与液晶膜的 ΔT_R 、光学系统、大气吸收分子等有关。 ΔT_T 越小, 测量灵敏度越高, 系统能分辨的物体与环境的温度差就越小。液晶膜的灵敏度越高, 恒温系统的精度也要高。对红外光学系统来说, 要求集光本领大; 即孔径要大, F 数要小。考虑到液晶膜有横向热传导, 空间分辨率的要求影响测量灵敏度, 对于分辨细节的东西, 测量灵敏度就要降低, 最后由于液晶膜本

身空间分辨率的限制而无法分辨。

目前液晶红外热成像的能力方面, 美国陆军系统某夜视实验室得到了 4 公尺以外人头的热象, 并报道测量灵敏度可做到 0.2℃, 如果用线偏振光可望达到 0.02℃。也有报道测量灵敏度已达 0.01℃。关于空间分辨率有专刊报道达 50 对线/毫米, 响应时间为十分之一秒。

液晶热成像器件目前的水平与其它热成像器件相比, 在温度灵敏度、空间分辨率、响应时间、距离等方面还远远不足。但液晶热成像器件可在常温下工作, 结构简单、制作方便以及成本低方面却显出优越性, 从发展角度看可作为夜视手段之一。而在其它民用方面如工业、医学、农业等方面可望发挥独特的作用。

[本文于 1977 年 10 月 28 日收到]