

А. А. АНИКИН, В. К. МАЛИНОВСКИЙ*(Новосибирск)*

ны задачи ослабления света системами сферических частиц. Видимо, поэтому положение максимума поглощения обычно связывают с наличием сферических частиц соответствующего размера, который определяют с помощью теории Ми. Эти же спектры между тем можно объяснить поглощением эллипсоидальных частиц. Размер частиц в этом случае остается относительно свободным параметром, поскольку расщепление спектра эллипсоидальной частицы определяется формой, а не размером.

В данной работе анализируются спектры поглощения ансамблей частиц, имеющих форму сжатых и вытянутых эллипсоидов вращения с различными значениями эксцентриситетов. Размер частиц предполагается достаточно малым ($R \leq 10$ нм), что позволяет ограничиться приближением первых парциальных волн.

Поглощение эллипсоидальной частицы. Для малой частицы поглощение может быть вычислено по формулам Ми — Ганса [1], которые дают следующее простое выражение для случая совпадения вектора поля с какой-либо осью эллипсоида:

$$K = 2\pi\epsilon_2 / \{((1 + (\epsilon_1 - 1)n)^2 + \epsilon_2^2 n^2) \lambda\}. \quad (1)$$

Здесь λ — длина волны света; ϵ_1, ϵ_2 — оптические константы серебра ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$); n — коэффициент деполяризации эллипсоида вдоль соответствующей оси. Объем частицы здесь и ниже положен равным единице.

Для сплюснутого эллипсоида вращения с эксцентриситетом $e = ((a/c)^2 - 1)^{1/2}$

$$n_{\parallel} = (1 + e^2) (e - \operatorname{arctg} e) / e^3 \quad (2)$$

(ось вращения совпадает с вектором поля);

$$n_{\perp} = (1 - n_{\parallel}) / 2$$

(ось вращения перпендикулярна вектору поля).

Для вытянутого эллипсоида вращения, где $e = (1 - (b/a)^2)^{1/2}$,

$$n_{\parallel} = (1 - e^2) (\ln((1 + e)/(1 - e)) - 2e) / (2e^3);$$

$$n_{\perp} = (1 - n_{\parallel}) / 2. \quad (3)$$

Оптические константы частиц серебра размером менее 20 нм начинают зависеть от размера. Крейбигом [2] показано, что учет уменьшения длины свободного пробега электрона дает несколько лучшее со-

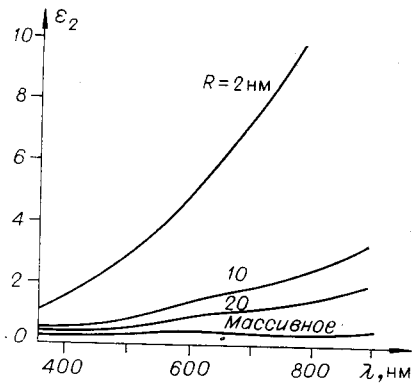


Рис. 1. Зависимость мнимой части комплексного показателя поглощения серебра ϵ_2 от радиуса частицы R .

ласие с экспериментом, чем поправка Кавабаты — Кубо [3]. Имеем [2]

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon_1(\omega) + i \left(\epsilon_2(\omega) + \frac{\omega_p^2 V_F}{\omega^3 R} \right), \quad (4)$$

где R — радиус частицы; ω_p — плазменная частота ($\omega_p = 1,38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$); V_F — скорость электрона на уровне Ферми ($V_F = 1,4 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$).

Дисперсия мнимой части комплексного показателя преломления, вычисленная по формуле (4) для частиц разного размера, приведена на рис. 1. Оптические константы массивного серебра взяты из [4].

Далее все расчеты будут выполняться для частиц серебра, находящихся в AgCl. Это представляет большой практический интерес, особенно при изучении фотоэмульсий и фотохромных стекол. Оптические константы AgCl взяты из [5].

Перейдем теперь к анализу формулы (1). Для достаточно больших частиц ($R \sim 10 \text{ нм}$) выполняется соотношение $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$. Максимальное значение K в этом случае достигается при обращении в нуль первого слагаемого в знаменателе (1). Для сферических частиц $n_{\parallel} = n_{\perp} = 1/3$, что соответствует максимуму поглощения на 475 нм. Если взять сжатый эллипсоид с соотношением осей $a/c = 2,5$, получим $n_{\parallel} = 0,59$, $n_{\perp} = 0,205$. Различия в n_{\parallel} , n_{\perp} приводят к расщеплению спектра поглощения. Эллипсоид, ось вращения которого параллельна вектору поля, будет иметь полосу поглощения на 370 нм, перпендикулярно ориентированный — на 590 нм (рис. 2).

Расчеты показывают, что расщепление спектров поглощения сжатого и вытянутого эллипсоидов имеет различный характер (см. рис. 2). Длинноволновый пик вытянутого эллипсоида при увеличении эксцентриситета быстрее смещается в сторону ИК области, чем сжатого. Коротковолновый же медленнее движется в сторону УФ области. На рис. 3 приведены кривые, показывающие положение максимума и полосы поглощения сжатого и вытянутого эллипсоидов в зависимости от соотношения осей. Это замечание поможет понять особенности спектров поглощения статистических систем сжатых и вытянутых эллипсоидов.

Уменьшение размера частицы сопровождается уменьшением максимума и уширением пика поглощения. Это иллюстрирует рис. 4.

Поглощение системы частиц. Совокупное поглощение невзаимодействующих эллипсоидов различной формы можно записать в

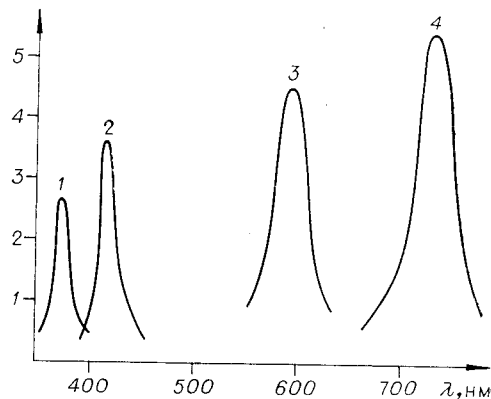


Рис. 2. Полосы поглощения эллипсоидальных частиц серебра в AgCl. Отношение большей оси к меньшей равно 2,5. Оптические константы соответствуют $R = 10 \text{ нм}$.

Сжатый эллипсоид вращения: ось вращения параллельна вектору поля — 1, перпендикулярна — 3; вытянутый эллипсоид вращения: ось вращения параллельна вектору поля — 4, перпендикулярна — 2.

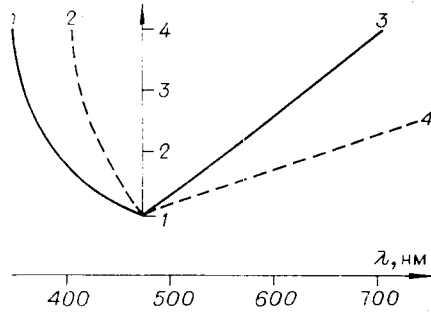


Рис. 3. Положение максимума полосы поглощения в зависимости от отношения осей: для сжатых эллипсоидов — 1—3; для вытянутых — 2—4.

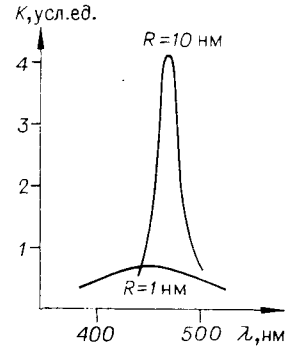


Рис. 4. Поглощение сферической частицы серебра в AgCl размером $R=10$ и 1 нм.

виде суммы поглощения отдельных эллипсоидов, взятых с соответствующим весом:

$$K_{\Sigma} = \int_1^{\infty} K(a/c) f(a/c) d(a/c), \quad (5)$$

где $K(a/c)$ — среднее поглощение изотропно ориентированного эллипсоида; $f(a/c)$ — функция распределения. Верхний предел интегрирования устанавливается из геометрических соображений, определяемых строением материала.

Вводя обозначения для поглощения эллипсоида при параллельной ориентации оси вращения вектору поля $K_{\parallel}(a/c)$, при перпендикулярной — $K_{\perp}(a/c)$ и усредняя по всем ориентациям, получаем

$$K\left(\frac{a}{c}\right) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(K_{\parallel}\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right)}{\left(K_{\parallel}^2\left(\frac{a}{c}\right) - K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right)\right)^{1/2}} \ln \left(1 + \frac{\left(K_{\parallel}^2\left(\frac{a}{c}\right) - K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right)\right)^{1/2}}{K_{\parallel}\left(\frac{a}{c}\right)} \right) \right), & K_{\parallel}\left(\frac{a}{c}\right) \geq K_{\perp}\left(\frac{a}{c}\right); \\ \frac{1}{2} \left(K_{\parallel}\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right)}{\left(K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right) - K_{\parallel}^2\left(\frac{a}{c}\right)\right)^{1/2}} \times \right. \\ \left. \times \arcsin \left(\frac{\left(K_{\perp}^2\left(\frac{a}{c}\right) - K_{\parallel}^2\left(\frac{a}{c}\right)\right)^{1/2}}{K_{\perp}\left(\frac{a}{c}\right)} \right) \right), & K_{\parallel}\left(\frac{a}{c}\right) \leq K_{\perp}\left(\frac{a}{c}\right). \end{cases} \quad (6)$$

Остается задать функцию распределения.

Тривиальным случаем является система, состоящая из одинаковых эллипсоидов. Такая система будет иметь две полосы поглощения. По положению полос можно оценить форму частиц (см. рис. 3). Ширина полос поглощения может определяться как размером частиц, так и некоторым отклонением формы от средней.

Более интересной, конечно, является система, в которой форма эллипсоидов подчиняется непрерывному закону распределения, например нормальному:

$$f(a/c) = \exp\left(-\frac{(a/c - 1)^2}{2\sigma^2}\right) / (2\pi)^{1/2}\sigma. \quad (7)$$

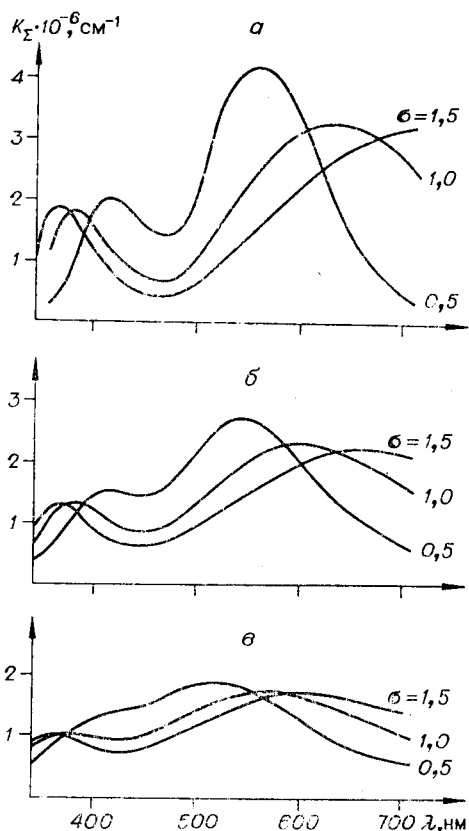


Рис. 5. Спектры поглощения K_{Σ} системы сжатых эллипсоидальных частиц серебра в AgCl.
a — $R=10$ нм, *б* — $R=2$ нм, *в* — $R=1$ нм.

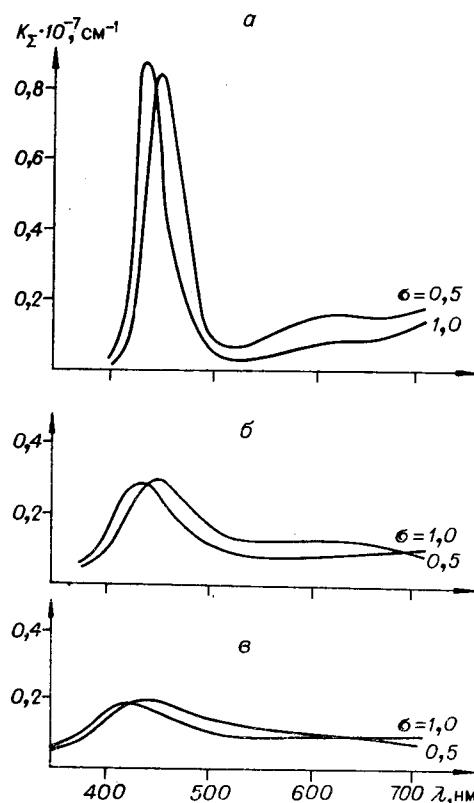


Рис. 6. Спектры поглощения K_{Σ} системы вытянутых эллипсоидальных частиц серебра в AgCl:
a — $R=10$ нм, *б* — $R=2$ нм, *в* — $R=1$ нм.

Спектры K_{Σ} для системы сплюснутых и вытянутых эллипсоидов находились численным интегрированием (5) с учетом (1) — (3), (6), (7). Ограничивающий размер принимался равным максимальному размеру микрокристалла AgCl в фотохромном стекле $d=30$ нм. На рис. 5, 6 приведены спектры K_{Σ} для различных значений параметров σ и R .

Обсуждение результатов расчета. Как следует из рис. 5, увеличение дисперсии сплюснутых эллипсоидов по эксцентриситетам приводит к уширению спектра поглощения и сдвигу его в длинноволновую область. Расщепление спектра вначале проявляется в его несимметричности; при увеличении дисперсии возникает второй максимум поглощения в УФ области.

Вид спектра поглощения системы вытянутых эллипсоидов имеет другой характер (см. рис. 6). Основным в поглощении стал коротковолновый максимум. Длинноволновая полоса поглощения очень размыта.

Уменьшение размера частиц приводит к сглаживанию особенностей спектра (см. рис. 5, 6).

Таким образом, полоса поглощения системы эллипсоидальных частиц может находиться как слева, так и справа от полосы поглощения сферических частиц в зависимости от того, являются ли они вытянутыми или сплюснутыми. Другой характерный признак несферичности частиц — расщепление спектра поглощения, которое проявляется либо в несимметричности, либо в наличии двух (или более) максимумов поглощения.

Результаты расчетов были использованы для объяснения спектров добавочного поглощения (СДП) окрашенных фотохромных стекол на основе галоидного серебра. Наибольшее соответствие с экспериментальным СДП дают спектры поглощения системы сплюснутых эллипсоидов вращения, имеющих размер $R=1$ нм (см. рис. 5, *в*). Наши экспериментальные возможности не позволяли исследовать СДП в УФ области. Максимум СДП фотохромного стекла в УФ области был обнаружен экспериментально Морией [6].

В работе [7] приведены экспериментальные результаты по окрашиванию и обесцвечиванию фотохромных стекол линейно-поляризованным монохроматическим излучением. Обнаружен эффект фотоадаптации, т. е. более быстрого обесцвечивания на длине волны воздействия. Ширина спектральной кривой фотоадаптации указывает на размер частиц серебра около 2 нм. Величина дихроизма, возникающего при обесцвечивании, свидетельствует о значительной анизотропии частиц серебра. Результаты экспериментов убедительно подтверждают эллипсоидальную модель центров окраски.

Для облегчения расчетов в работе были сделаны некоторые упрощения. Объем всех эллипсоидов в статистическом ансамбле считался одинаковым, длина свободного пробега электрона — не зависящей от ориентации эллипсоида и его эксцентриситета. Учет этих обстоятельств, однако, не внесет качественных изменений в общую картину.

Некоторый произвол имеется и при выборе закона распределения. В частности, обнаруженный Морией третий максимум СДП фотохромного стекла на 500 нм объясняется пиком в функции распределения частиц сферической формы [7]. Эти сферические частицы стабильны и не участвуют в процессах окрашивания — обесцвечивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gans R. Über die Form ultramikroskopischer Silber teilchen.—“Ann. d. Physik”, 1915, Bd 47, S. 270.
2. Kreibitz U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence.—“J. Phys. F: Metal Phys.”, 1974, vol. 4, p. 999.
3. Kawabata A., Kubo R.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1966, vol. 21, p. 1765.
4. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals.—“Phys. Rev. B.”, 1972, vol. 6, p. 4370.
5. Bauer R. S., Spicer W. E., White J. J. Investigation of the Kramers-Kronig analysis: revised optical constants of AgCl.—“JOSA”, 1974, vol. 64, N 6, p. 830.
6. Moriya Y. Absorption band due to silver particles in the glasses containing halogen ions.—“J. Non-Crystalline Solids”, 1976, vol. 21, N 2, p. 233.
7. Аникин А. А., Малиновский В. К., Цехомский В. А. Спектральные исследования галоидосеребряных фотохромных стекол.—«Автометрия», 1978, № 1, с. 65—71.

Поступила в редакцию 12 сентября 1977 г.

УДК 666.266.5 : 772 : 99

А. А. АНИКИН, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, В. А. ЦЕХОМСКИЙ

(Новосибирск)

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ

Фотохромизм стекол обусловлен микрокристаллами галоидного серебра, образующимися при термической обработке стекла, в шихту которого при варке был добавлен AgHal . Матрица стекла препятствует потере галогена при фотолизе, поэтому возможно полное обесцвечивание