

Результаты расчетов были использованы для объяснения спектров добавочного поглощения (СДП) окрашенных фотохромных стекол на основе галлоидного 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 галлоидосеребряных 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 галлоидного 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

затемненного образца с помощью нагрева либо длинноволновым излучением видимого спектра.

Считается установленным, что добавочное поглощение фотохромных стекол (ФХС) при облучении УФ или коротковолновым излучением возникает в результате выделения фотолитического серебра аналогично прямому почернению фотоэмульсионных кристаллов. Структура частиц фотолитического серебра, или, как их называют, центров окраски (ЦО), до сих пор не ясна. Спектры дополнительного поглощения (СДП) затемненных ФХС во многом похожи на спектры прямого почернения, наблюдаемые при засветке фотоэмульсионных кристаллов. Расчеты оптических свойств сферических частиц серебра, выполненные Савостьяновой [1], показали, что для объяснения спектров поглощения засвеченных кристаллов следует предположить наличие частиц размером до 60 нм. В монографии Мейкляра [2] прямо указывается на связь положения максимума СДП с наличием сферических частиц соответствующего размера. С помощью электронной микроскопии, однако, установлено, что размер микрокристаллов галоидного серебра в ФХС не превышает 30 нм [3]. Тем самым исключается возможность образования в ФХС крупных сферических частиц серебра, которые бы объяснили вид СДП.

В работе [4] показано, что специфика СДП хорошо объясняется в рамках модели, основу которой составляет предположение о несферичности центров окраски. Полоса поглощения маленькой сферической частицы серебра в AgCl находится на $480 \div 500$ нм. Спектр поглощения эллипсоидальной частицы расщепляется. Например, сжатый эллипсоид вращения, ось которого перпендикулярна вектору поля световой волны, будет поглощать в длинноволновой области. При ориентации оси параллельно вектору поля полоса поглощения будет в коротковолновой или УФ области спектра. Численные расчеты спектров поглощения совокупности сжатых эллипсоидов вращения, имеющих значительную дисперсию по эксцентриситетам и размер около 2 нм, приводят к хорошему совпадению расчетных кривых с экспериментальными СДП.

Обратимость ФХС позволяет поставить эксперименты, результаты которых будут зависеть от того, являются ли ЦО сугубо анизотропными либо представляют собой сферические частицы или сферические оболочки [5]. При обесцвечивании ФХС монохроматическим излучением из длинноволновой области видимого света должен наблюдаться так называемый эффект фотоадаптации, т. е. преимущественное разрушение ЦО, ответственных за поглощение на данной длине волны. Фотоадаптация будет проявляться тем сильнее, чем уже полосы поглощения отдельных ЦО. Фотоадаптация системы сферических частиц либо оболочек не должна зависеть от того, поляризовано обесцвечивающее излучение или нет. Для системы эллипсоидальных частиц, изотропной в совокупности, но состоящей из анизотропных элементов, состояние поляризации возбуждающего света существенно.

В настоящей работе исследованы зависимость СДП от условий облучения, особенно кинетики термического обесцвечивания, и фотоадаптация к линейно-поляризованному излучению для разных длин волн.

Экспериментальная техника. Исследовались стекла, легированные AgNaI, ФХС-1 и ФХС-2; длительность отжига ФХС-2 была в два раза больше, чем ФХС-1. Образцы имели толщину 1 мм. Для облучения образцов использовались ртутная лампа с фильтром, аргоновый и гелий-неоновый лазеры, монохроматор. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-14.

Спектры добавочного поглощения. Приводимые в литературе различными авторами СДП окрашенных ФХС существенно различаются как по положению максимума, так и по ширине полосы [6—8]. Это обстоятельство, а также обнаруженный недавно эффект фотонаведения анизотропии при облучении ФХС коротковолновым линейно-поляризо-

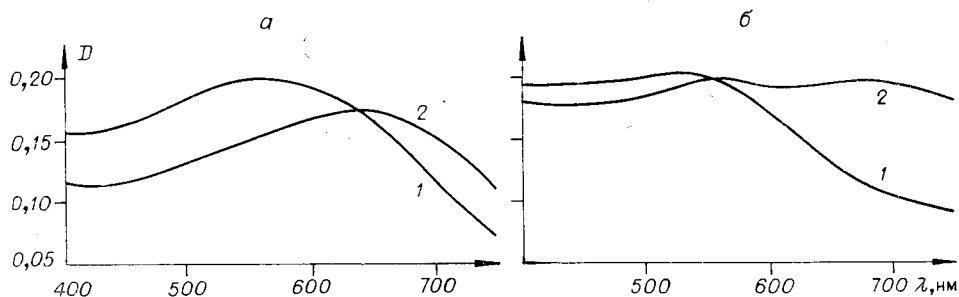


Рис. 1. Спектры добавочного поглощения окрашенных образцов:

а — СДП образца ФХС-1, окрашенного ртутной лампой — 1, окрашенного зеленой линией ($\lambda=514,5$ нм) — 2; б — СДП образца ФХС-2, окрашенного ртутной лампой — 1, окрашенного зеленой линией ($\lambda=514,5$ нм) — 2.

ваным излучением [9] побудили нас рассмотреть зависимость СДП от условий облучения. На рис. 1 представлены СДП для образцов ФХС-1 и ФХС-2, полученные при окрашивании ртутной лампой. Вид спектров аналогичен приводимым в работе [6].

При окрашивании образцов излучением с $\lambda=514,5$ нм вид СДП существенно меняется (см. рис. 1). Максимум спектра ФХС-1 сместился в длинноволновую область приблизительно на 100 нм. В спектре ФХС-2 наблюдаются два максимума: первый — в районе 550 нм, второй — около 700 нм. Вид этого спектра совпадает с приведенным в работе [8].

Таким образом, вид СДП окрашенного ФХС зависит от длины волны облучения. Это свидетельствует о том, что центры окраски затемненного до насыщения ФХС находятся в состоянии динамического равновесия: разрушение ЦО под действием коротковолнового излучения (аналогично длинноволновому) компенсируется ростом. При окрашивании ФХС УФ облучением большему разрушению подвергаются ЦО, имеющие сильно сплюснутую форму, которые ответственны за поглощение в УФ и длинноволновой областях видимого спектра [4]. Происходит как бы «подавление» этих участков спектра. При окрашивании зеленой линией картина меняется: длинноволновые и УФ участки СДП растут беспрепятственно, в то же время как ЦО, близкие к сферическим, подвергаются обесцвечиванию и дают меньший вклад в поглощение.

Различия в СДП образцов ФХС-1 и ФХС-2, отличающихся лишь временем отжига, можно понять, если принять во внимание увеличение размеров микрокристаллов AgNaI при увеличении времени отжига [3]. Это способствует образованию частиц серебра, которые не участвуют в процессе окрашивания — обесцвечивания. На рис. 2 приведена разность спектров поглощения термически обесцвеченных образцов ФХС-2 и ФХС-1. Спектры поглощения окрашенного ФХС-2 выше спектров окрашенного ФХС-1 примерно на эту разницу.

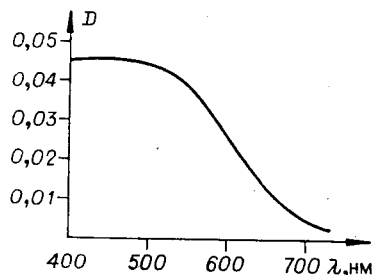


Рис. 2. Разница оптических плотностей термически обесцвеченных образцов ФХС-2 и ФХС-1.

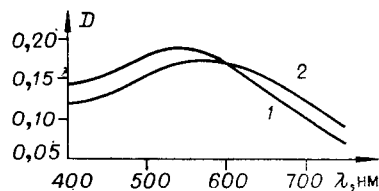


Рис. 3. СДП образца ФХС-1, окрашенного сначала ртутной лампой — 1, затем облученного ($\lambda=514,5$ нм) — 2.

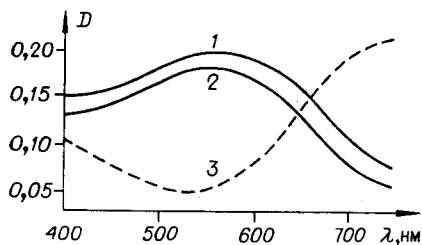


Рис. 4. Термическое обесцвечивание: 1 — поглощение окрашенного образца ФХС-1 СДП; 2 — поглощение после небольшой термической релаксации СДП; 3 — нормированная кривая изменений оптической плотности на начальное поглощение, выраженная в условных единицах.

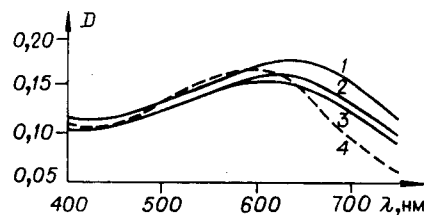


Рис. 5. Изменения СДП в результате светового и термического обесцвечивания:

1 — СДП ФХС-1, окрашенного зеленой линией; 2 — поглощение после небольшого обесцвечивания 632,8 нм, векторы поляризации записывающей и обесцвечивающей волны перпендикулярны; 3 — то же, но векторы поляризации параллельны; 4 — СДП в результате небольшой термической релаксации окрашенного образца.

Динамический характер СДП должен приводить к эффекту фотоадаптации не только при обесцвечивании, но и при активации уже окрашенного ФХС другой длиной волны. На рис. 3 приведены результаты эксперимента по облучению окрашенного ртутной лампой образца ФХС-1 зеленой линией. Как и следовало ожидать, произошла перестройка спектра.

Термическое обесцвечивание. На рис. 4 показано изменение СДП ФХС-1 в результате небольшой термической релаксации. Пунктирной линией изображена кривая $(\text{СДП}_0 - \text{СДП}_{t_0})/\text{СДП}_0$, характеризующая относительную скорость изменения различных участков спектра. Видно, что преимущественно разрушаются ЦО, ответственные за поглощение в длинноволновой и коротковолновой областях видимого спектра. Такое поведение СДП в процессе термического обесцвечивания согласуется с эллипсоидальной моделью ЦО [4], согласно которой поглощение в коротковолновой и длинноволновой областях спектра обусловлено сплюснутыми эллипсоидальными частицами серебра, ориентированными различным образом относительно вектора поля световой волны. Следовательно, сплюснутые частицы обладают меньшей стабильностью и их разрушение приводит к опусканию длинноволнового и коротковолнового участков СДП.

Кривая $(\text{СДП}_0 - \text{СДП}_{t_0})/\text{СДП}_0$ не является только характеристикой скорости термического обесцвечивания различных участков спектра, но зависит также от вида СДП. Приведенные на рис. 5 результаты термического обесцвечивания ФХС-1, которое было окрашено зеленой линией, показывают, что наряду со значительным опусканием спектра в коротковолновой и длинноволновой областях наблюдается некоторый подъем в районе 520–570 нм. Это является следствием изменения формы сплюснутых частиц при термическом распаде, т. е. округления и деления на части.

Обнаруженная взаимосвязь изменения разных участков спектра при обесцвечивании ставит под сомнение правомерность аппроксимации скорости термического обесцвечивания двумя экспоненциальными членами: быстрым и медленным [10]. В частности, если наблюдать кинетику обесцвечивания на длине волны 550 нм, в начальный момент будет происходить увеличение поглощения, но никак не экспоненциальный спад.

Поясним, откуда возникают представления о двух скоростях термической релаксации. На рис. 6 показано изменение СДП в процессе полного термического обесцвечивания (образец ФХС-2, окрашенный зеленой линией). При уменьшении поглощения на $\lambda = 750$ нм в два раза в области 550 нм поглощение уменьшилось примерно на 3%. Если вести

измерения в длинноволновой области, то произойдет быстрый спад поглощения, связанный с разрушением менее стабильных сплюснутых частиц, и в дальнейшем будет наблюдаться медленное уменьшение поглощения, обусловленное «хвостом» поглощения более стабильных частиц, имеющих форму, близкую к сферической. Измерение на 550 нм даст кривую сложной формы, вид которой, как указывалось выше, зависит от формы СДП₀.

Обесцвечивание излучением. Изменение СДП под действием линейно-поляризованного монохроматического излучения с $\lambda = 632,8$ и 700 нм показано на рис. 7 и 8 соответственно. Исследовался образец ФХС-1, окрашенный УФ излучением. Экспозиция для обеих длин волн не выравнивалась, но подбиралась достаточно малой, чтобы обеспечить небольшое изменение СДП. Если образец подвергнуть более длительному обесцвечиванию, произойдет почти полное разрушение нестабильных ЦО и оставшееся поглощение будет полностью определяться ЦО, имеющими почти сферическую форму. Обнаружить при этом фотоадаптацию спектра анизотропных ЦО будет весьма затруднительно. Дифференциальный характер воздействия на образец является обязательным условием успешного проведения эксперимента.

Если рассматривать только СДП, получившиеся в результате обесцвечивания (кривые 2 на рис. 7 и 8), как это делается в работе [6], можно прийти к ошибочному заключению об отсутствии фотоадаптации, т. е. преимущественного обесцвечивания вблизи линии облучения. Между тем, сравнивая изменения СДП на рис. 7 и 8, легко обнаружить различия. Необходима, следовательно, корректная обработка экспериментальных данных. Проанализируем сначала более простые возможные ситуации.

Допустим, что обесцвечивается система одинаковых частиц и форма спектра каждой частицы в процессе небольшого обесцвечивания уменьшается подобно. В этом случае нормировка изменения поглощения на его начальное значение даст постоянную величину по всему спектру, т. е. налицо полное отсутствие фотоадаптации.

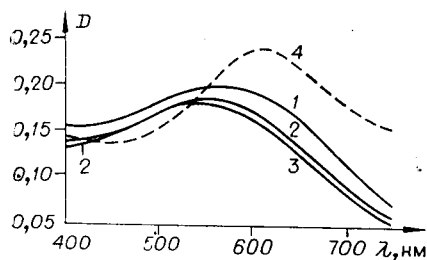


Рис. 7. Фотоадаптация к обесцвечивающему облучению ($\lambda = 632,8$ нм): 1 — начальный СДП; 2 — СДП после обесцвечивания, векторы поляризации обесцвечивающей и считывающей волн перпендикулярны; 3 — то же, но векторы поляризации параллельны; 4 — разность спектров 1 и 3, отнормированная на изменения СДП при термической релаксации (см. рис. 4).

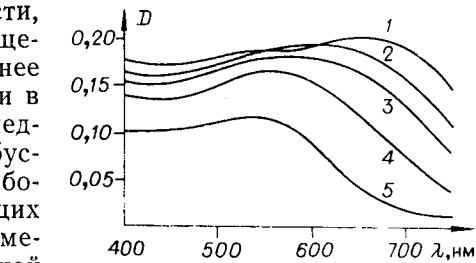


Рис. 6. СДП, образующиеся в результате термического обесцвечивания. (Кривой с большим порядковым номером соответствует большее время обесцвечивания.)

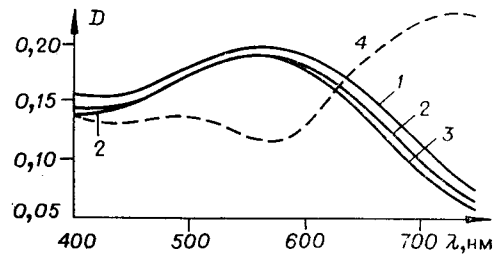


Рис. 8. Фотоадаптация к обесцвечивающему облучению ($\lambda = 700$ нм):

1 — начальный СДП; 2 — СДП после обесцвечивания, векторы поляризации обесцвечивающей и считывающей волн перпендикулярны; 3 — то же, но векторы поляризации параллельны; 4 — разность спектров 1 и 3, отнормированная на изменения при термической релаксации (см. рис. 4).

При обесцвечивании системы частиц, имеющих узкие полосы поглощения, будет наблюдаться отчетливо выраженное «выедание» спектра вблизи линии облучения. Нормировка изменений спектра на начальное значение дает спектральную кривую, близкую к спектральной зависимости поглощения отдельной частицы.

В нашем случае задача осложняется тем, что частицы имеют широкую полосу поглощения, в пределах этой полосы сильно меняется стабильность частиц, меняется положение полосы поглощения частицы при термическом обесцвечивании вследствие изменения формы. Если бы не было последнего обстоятельства, для выявления фотоадаптации было бы достаточно отнормировать изменения спектра под действием света на термические релаксационные изменения. Тем не менее для достаточно длинных волн обесцвечивания ($\lambda > 630$ нм) такая формальная нормировка дает хорошие результаты (см. пунктирные кривые 4 на рис. 7, 8). Величина полуширины кривых фотоадаптации подтверждает сделанное в [4] предположение о малом размере $R \sim 1$ нм центров окраски в ФХС.

На рис. 5 показано обесцвечивание $\lambda = 632,8$ нм образца ФХС-1, окрашенного зеленым излучением. Этот эксперимент указывает на различия в механизме структурных изменений ЦО при термическом и световом обесцвечиваниях. В отличие от термического при световом обесцвечивании не происходит, по-видимому, значительного изменения формы разрушаемых частиц.

Сравнение кривых 2 и 3 на рис. 7, 8 показывает, что изменения спектра имеют различный характер для случаев параллельной и перпендикулярной ориентации векторов поляризации обесцвечивающей и считывающей волн. Это различие легко объясняется в рамках эллипсоидальной модели ЦО. Эллипсоиды, плоскость которых совпадает с вектором поля обесцвечивающей волны, разрушаются с большей скоростью, чем ориентированные перпендикулярно. Если поляризации считывающей и обесцвечивающей волн совпадают, большее изменение наблюдается в длинноволновой области спектра, если они перпендикулярны — в коротковолновой.

Некоторые представления о величине анизотропии частиц, обуславливающих поглощение в длинноволновой области спектра, можно получить на основе упрощенной модели. Максимальная разность в изменениях спектра при считывании ортогональными поляризациями будет в том случае, если спектры поглощения эллипсоидов при различной ориентации не перекрываются. Можно показать, что для системы эллипсоидов, ось вращения которых изотропно ориентирована в плоскости поляризации обесцвечивающей волны, максимум отношения изменений спектра будет равен $\pi/2 \approx 1,6$. Полученное в эксперименте отношение (см. рис. 8) близко к этому значению, что указывает на существенную анизотропию центров окраски. Для получения более точных количественных соотношений необходимо учесть все возможные ориентации эллипсоидов.

Заключение. Все приведенные выше экспериментальные результаты объясняются на основе представлений центров окраски в виде системы сплюснутых эллипсоидальных частиц с различными значениями эксцентриситетов и достаточно убедительно подтверждают эту модель. Важным результатом экспериментов является выявление фотоадаптации к обесцвечивающему излучению. На основании ширины спектральной кривой фотоадаптации можно заключить, что частицы серебра, являющиеся центрами окраски в ФХС, имеют малый размер.

Хотя результаты данного исследования относятся к фотохромным стеклам, есть основания полагать, что частицы фотолитического серебра, образующиеся в фотоэмульсионных кристаллах, имеют аналогичную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савостьянова М. В.— «Изв. Физ.-мат. ин-та им. В. А. Стеклова», 1930, № 3, с. 169.
2. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М., «Наука», 1972.
3. Smith G. P. Photochromic glasses: properties and applications.— "J. Material Sci.", 1967, vol. 2, p. 139.
4. Аникин А. А., Малиновский В. К. Спектральные свойства статистических систем не взаимодействующих эллипсоидальных частиц серебра малого размера.— «Автометрия», 1978, № 1, с. 61—65.
5. Доценко А. В., Захаров В. К., Чеботарева Т. Е. Оболочечная модель центров окраски в фотохромных стеклах на основе галогенидного серебра. Прямая и обратная спектральная интерполяционная задача.— В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Л., 1974, с. 185.
6. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Цехомский В. А. Спектральные исследования фотохромных стекол, сенсibilизированных галогенидами серебра.— «Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1972, № 1, с. 21.
7. Megla G. K. Exploitation of photochromic glass.— "Opt. and Laser Technolog.", 1974, vol. 6, N 2, p. 61.
8. 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.
9. Аникин А. А., Жданов В. Г., Малиновский В. К., Туниманова И. В., Цехомский В. А. Эффект Вейгерта в фотохромных стеклах.— «Автометрия», 1976, № 4, с. 88.
10. Agaujo R. J. Kinetics of bleaching of photochromic glass.— "Appl. Opt.", 1968, vol. 7, N 5, p. 781.

Поступила в редакцию 25 июля 1977 г.

УДК 772.52 (088.5)

В. И. ГОРУНОВ, В. И. ЕРОШКИН, А. М. МАККАЕВ, М. Г. ФОМЕНКО

(Новосибирск)

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ФОТОСЛОЯХ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Развитие фотографических процессов с использованием физического проявления идет по двум направлениям: изучение и повышение эффективности процесса физического проявления и создание новых светочувствительных слоев, не содержащих солей благородных металлов. В этом отношении представляет интерес разработка фотослоев на основе карбонилы металлов. Известно [1], что карбонилы металлов могут разлагаться под действием света с длиной волны менее 400 нм. Это свойство было использовано для создания светочувствительных слоев. Например, на основе пентакарбонила железа разработана своеобразная эмульсия, используемая при производстве чертежных «синек» [2]. Карбонилы тяжелых металлов обладают фотохромизмом, т. е. через некоторое время после экспонирования, в результате которого получается изображение, светочувствительность слоя снова восстанавливается, а прежнее изображение исчезает [3].

Описанные способы получения изображения характеризуются тем, что в них отсутствует стадия усиления: изображение, которое состоит либо непосредственно из продукта фотолиза карбонила, либо из соединения, в которое этот продукт может быть переведен.

Другой способ записи информации с использованием карбонилы металлов основан на способности восстанавливать ионы металлов, особенно благородных, продуктами реакции фотохимического разложения