

## ЛИТЕРАТУРА

1. Имобилизованные ферменты/Под ред. И. В. Березина, В. К. Антонова, К. Мартиника.— М.: Мир, 1976.
2. Самохин Г. П., Клебанов А. М., Мартинек К. Фотохимическая иммобилизация ферментов.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия, 1978, т. 19, № 4.
3. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Казанская Н. Ф., Никольская И. Н. Светочувствительные каталитические системы.— Успехи науч. фотогр., 1978, т. 19, с. 255.
4. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители.— М.: Химия, 1972, с. 127.
5. Сунь Тун, Чекалин М. А., Роговин З. А. Новый метод получения химически окрашенных волокон.— Журн. прикл. химии, 1961, т. 34, № 1.
6. Берстон М. Гистохимия ферментов.— М.: Мир, 1965.
7. Пирс З. Гистохимия.— М.: ИЛ, 1962.
8. Бармина Л. В., Зайчиков Е. Ф., Старостина В. К. Сравнение кинетических свойств растворимой и иммобилизованной щелочной фосфотазы из *E. Coli*.— Биохимия, 1974, т. 39, № 4.

Поступила в редакцию 8 апреля 1983 г.

УДК 666.266.5 : 772.99

А. А. АНИКИН, А. А. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ ФОТОЛИТИЧЕСКОГО СЕРЕБРА ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

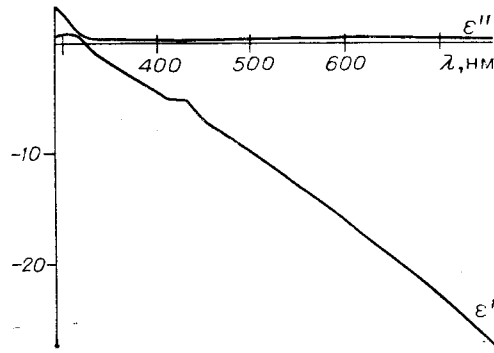
**Введение.** В последнее время широко ведутся исследования различных светочувствительных материалов. Заметное место среди них занимают материалы, в которых под действием света образуются мельчайшие металлические частицы. Это, главным образом, галогеносеребряные эмульсии, галогеносеребряные и галогеномедные фотохромные стекла и пленки. Непосредственное наблюдение частиц с помощью электронной микроскопии во многих случаях затруднительно, поэтому анализ спектров поглощения является основным способом получения качественной информации о процессах образования и трансформации металлических частиц. Справедливость сделанных при этом выводов, естественно, определяется обоснованностью модельных представлений.

До сих пор многие специалисты исходят из теории Ми, согласно которой смещение максимума спектра поглощения в сторону длинных волн должно означать увеличение размера частиц, а сдвиг в коротковолновую область — уменьшение. Этот эффект, однако, имеет место лишь для достаточно крупных частиц  $d \sim 20 \div 60$  нм. Следует заметить, что образование столь крупных металлических частиц в рассматриваемых материалах в одних случаях невозможно, в других — маловероятно.

В работе [1] было показано, что спектры дополнительного поглощения, возникающие при фотолитизе галогенов серебра, можно объяснить образованием сплюснутых частиц серебра весьма малого размера ( $\sim 2-4$  нм). Смещение максимума поглощения в длинноволновую область в этом случае объясняется увеличением степени несферичности частиц, а обратная ситуация — их округлением. При облучении галогеносеребряных фотохромных стекол был обнаружен эффект фотонаведения анизотропии, качественно и количественно подтверждающий наличие сплюснутых частиц [2, 3].

Таким образом, при анализе спектров поглощения серебряных частиц, выделяющихся как в объеме, так и на поверхности кристаллов галоидного серебра, необходимо учитывать возможность образования частиц несферической формы. Удобным приближением для учета несферичности является модель эллипсоидальных частиц. В настоящей работе детально рас-

Рис. 1. Оптические константы серебра  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.



сма­три­ва­ет­ся за­ви­си­мость спек­тров по­гло­ще­ния мель­чай­ших эллипсоидальных частиц серебра от размера, формы, дисперсности по форме; решается обратная задача — определение формы частиц и дисперсности по форме из экспериментальных спектров поглощения.

**Спектры поглощения металлических эллипсоидальных частиц.** Об­щаясь со специалистами по оптике и смежным областям, мы обнаружили, что все знают теорию Ми и почти никто не знает формулы Ми — Ганса. Между тем Ганс еще в 1915 г. установил, что маленькая эллипсоидальная металлическая частица в общем случае будет иметь три полосы поглощения, причем положения полос не зависят от размера частицы, а определяются ее формой [4]. Последнее обстоятельство всегда вызывает удивление: каким образом расщепляются спектры, если размер частицы много меньше длины волны света.

Если поляризация света совпадает с одной из осей эллипсоида, то формула Ганса для коэффициента поглощения примет вид:

$$K = \frac{2\pi\epsilon''/\lambda}{(1 + (\epsilon' - 1)n_i)^2 + \epsilon''^2 n_i^2} V, \quad (1)$$

где  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости,  $\lambda$  — длина волны света,  $V$  — объем частицы,  $n_i$  — так называемый коэффициент деполяризации вдоль  $i$ -й оси эллипсоида.

Это известное выражение для сечения поглощения света диэлектрическим эллипсоидом, размер которого настолько мал, что поле световой волны в нем однородно. Его можно применять для частиц серебра размером 10 нм и меньше.

На рис. 1 приведены оптические константы серебра [5]. Во всем рассматриваемом диапазоне спектра действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  отрицательна и выполняется условие  $|\epsilon'| \gg \epsilon''$ . Отрицательное значение  $\epsilon'$  объясняется тем, что при частотах, соответствующих видимому диапазону и более низких, оптические свойства металлов определяются свободными электронами. Так как поле смещенных электронов в этом случае направлено в ту же сторону, что и поле световой волны, возможно возникновение резонансных колебаний электронов. Условие резонанса выполняется при обращении в нуль первого слагаемого в знаменателе (1), т. е.  $1 + (\epsilon' - 1)n_i = 0$ . В случае произвольного эллипсоида каждой оси соответствуют определенные коэффициент деполяризации и резонансная частота. Коэффициенты деполяризации связаны соотношением  $n_a + n_b + n_c = 1$ . Выражения для коэффициентов деполяризации можно найти, например, в [6].

Еще раз подчеркнем, что положение резонансных полос поглощения маленькой металлической частицы, найденное из (1), не зависит от ее размера, а определяется только формой. Влияние размера частицы на ее оптические константы исследовалось теоретически и экспериментально в [7]. Было показано, что уменьшение размера частиц приводит к возрастанию рассеяния электронов на поверхности и увеличению  $\epsilon''$ . Соответственно происходит уширение резонансных пиков. Далее будем пользоваться результатами [7].

Для коэффициента поглощения системы изотропно ориентированных частиц справедливо выражение

$$\bar{K} = (1/3)(K_a + K_b + K_c). \quad (2)$$

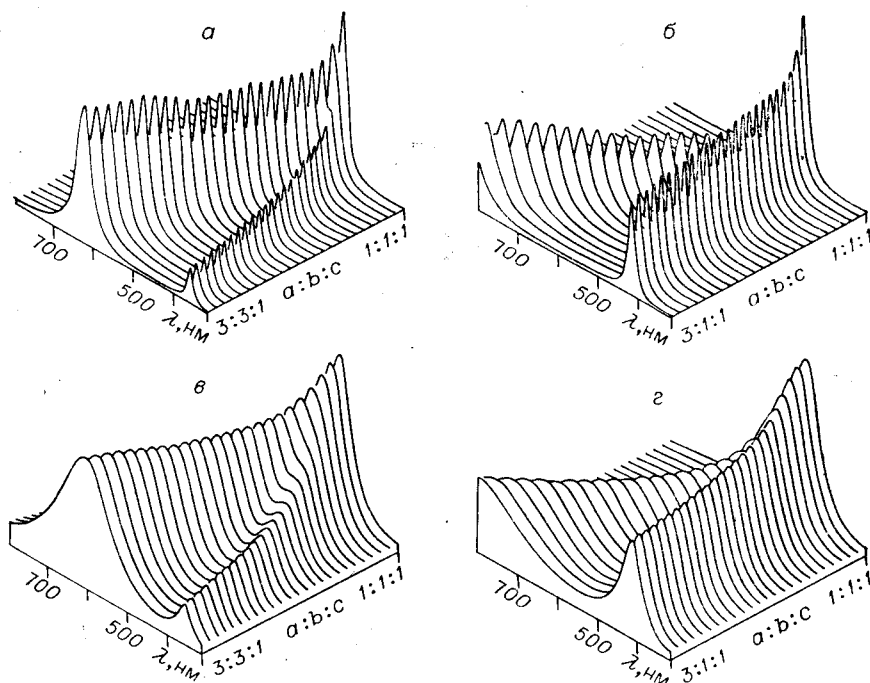


Рис. 2. Спектры поглощения частиц серебра, имеющих форму эллипсоидов вращения: а — сжатые эллипсоиды, константы серебра соответствуют  $R=10$  нм; б — вытянутые эллипсоиды ( $R=10$  нм); в — сжатые эллипсоиды ( $R=2$  нм); г — вытянутые эллипсоиды ( $R=2$  нм).

На рис. 2, а, б приведены спектры поглощения частиц серебра, имеющих форму эллипсоидов вращения и находящихся в хлористом серебре. Оптические константы  $\text{AgCl}$  взяты из [8].

На рисунках видны различия в характере расщепления спектров сплюснутых и вытянутых частиц. Для сплюснутых частиц преобладающей является длинноволновая полоса поглощения: она соответствует двум осям из трех. Для вытянутых эллипсоидов суммируются две коротковолновые полосы.

Различается также и степень смещения полос в зависимости от отношения осей.

Рис. 2, в, г иллюстрирует уширение полос поглощения, связанное с увеличением  $\epsilon''$  при уменьшении размера частиц (см. (2)). Характер расщепления спектров при этом сохраняется.

На рис. 3 показано расщепление спектров при переходе от сжатого эллипсоида вращения к вытянутому.

Из рис. 2, 3 следует, что спектры поглощения эллипсоидальных частиц серебра перекрывают весь видимый диапазон, захватывают ближнюю УФ-часть спектра и простираются в ИК-область. В экспериментах с галоидосеребряными материалами спектры поглощения обычно измеряются в видимой области. На рис. 4 приведены спектры дополнительного поглощения, характерные для различных типов галоидосеребряных фотохромных стекол. Наблюдаются различия как в положении максимумов, так и в ширине спектров. Все эти спектры могут быть получены наложением полос поглощения эллипсоидальных частиц, взятых с соответствующим весом. В качестве иллюстрации на рис. 5, а, б приведены спектры поглощения систем эллипсоидальных частиц, вычисленные по формуле

$$K(\lambda) = \int \bar{K}(\lambda) f(a/c) d(a/c). \quad (3)$$

Функция распределения  $f(a/c)$  для определенности полагалась гауссовой.

Обратим внимание на то, что в ближней УФ-области на спектрах имеется вторая полоса поглощения, значительно меньшая, чем в видимой области.

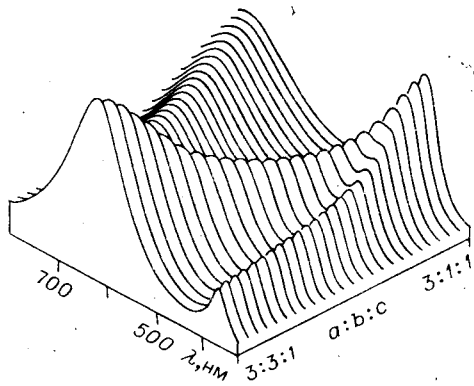


Рис. 3. Спектры поглощения частиц серебра, имеющих форму произвольного эллипсоида.

Константы серебра соответствуют  $R=5$  нм.

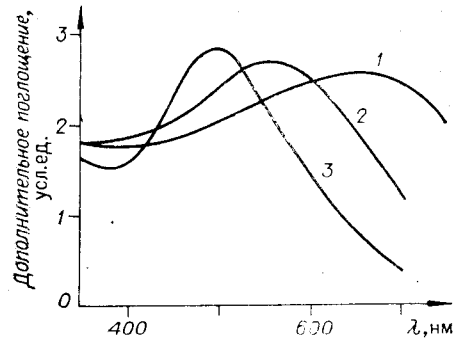


Рис. 4. Характерные спектры дополнительного поглощения галоидосеребряных фотохромных стекол.

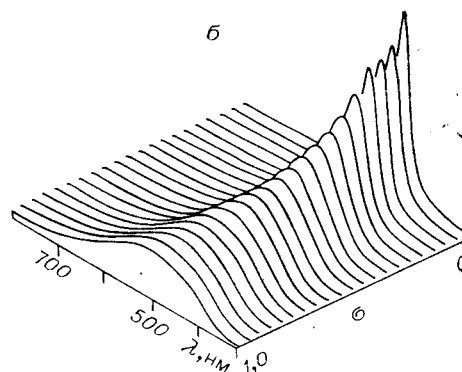
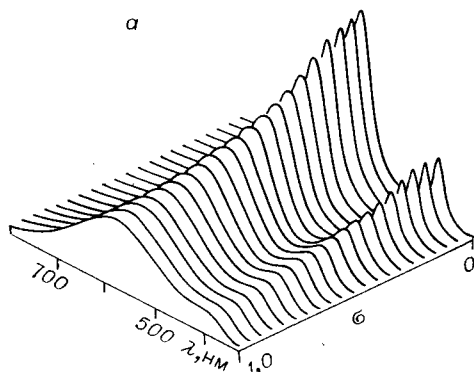


Рис. 5. Спектры поглощения систем эллипсоидальных частиц серебра с функцией распределения  $f(a/c) = (\sqrt{2\pi}\sigma)^{-1} \exp((a/c - U)^2/2\sigma^2)$ :

а — эллипсоиды вращения,  $U=2,0$ ,  $R=7$  нм; б — эллипсоиды вращения,  $U=1,0$ ,  $R=7$  нм.

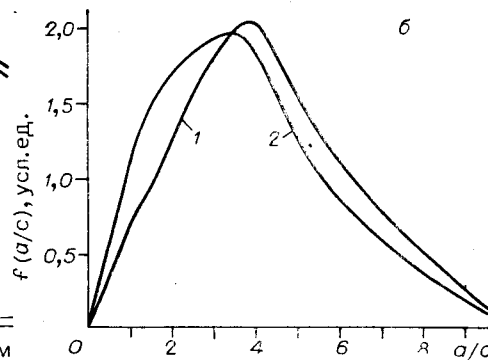
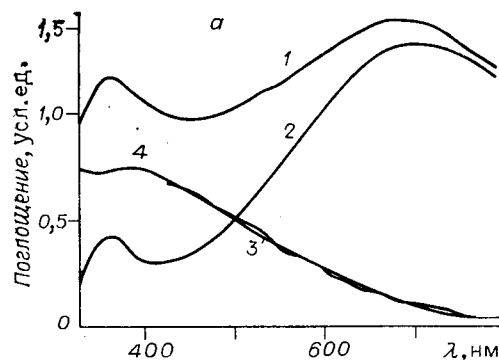


Рис. 6. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров поглощения в области  $330 \div 790$  нм:

а — аппроксимация экспериментального спектра: 1 — экспериментальный спектр, 2 — расчетный спектр серебряных частиц, 3 — спектр ионов  $\text{Cu}^{++}$ , 4 — разность спектров 1 и 2; б — вид функции распределения: кривая 1 соответствует аппроксимации частицами  $R=2$  нм, кривая 2 — частицами  $R=10$  нм.

Таким образом, варьируя вид функции распределения и размер частиц, можно добиться соответствия экспериментального и расчетного спектров системы эллипсоидальных частиц в диапазоне длин волн от 450 нм и более. Что касается коротковолнового участка спектра  $\lambda < 450$  нм, то возможности его аппроксимации ограничены взаимосвязью

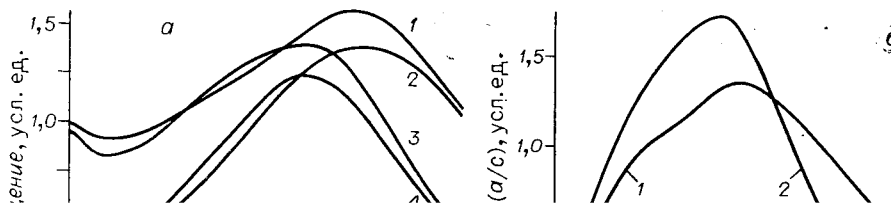


Рис. 7. Поведение функции распределения при термическом обесцвечивании фотохромного стекла:

*a* — спектры поглощения: 1 — спектр дополнительного поглощения, засвеченного до насыщения фотохромного стекла; 2 — расчетный спектр поглощения фотолитического серебра для 1; 3 — спектр дополнительного поглощения после непродолжительного нагрева; 4 — расчетный спектр для 3; *b* — вид функции распределения: 1 — для засвеченного образца, 2 — после нагрева.

поглощения эллипсоидальных частиц в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. Между тем измерения в УФ-области показывают, что на спектрах дополнительного поглощения галогеносеребряных материалов имеется максимум в районе  $360 \div 380$  нм [9, 10]. Высказано предположение, что это полоса поглощения *F*-центров. Мы считаем, что существование такого максимума следует рассматривать как подтверждение того, что образуются частицы фотолитического серебра преимущественно сплюснутой формы, как это видно из рис. 5.

**Определение формы частиц по спектрам поглощения.** Как отмечалось выше, в области  $\lambda > 450$  нм можно получить экспериментальный спектр наложением полос поглощения эллипсоидальных частиц различной формы. Представляет интерес сравнение коротковолновых участков расчетного и экспериментального спектров.

На рис. 6 приведен спектр дополнительного поглощения галоидосеребряного фотохромного стекла в диапазоне  $330 \div 790$  нм. Сопоставляя этот спектр с расчетными спектрами на рис. 5, легко заметить, что расчетный коротковолновый максимум заметно меньше экспериментального. Оказывается, что количественного согласия спектров можно достичь, если принять во внимание, что одновременно с образованием серебра появляются ионы  $\text{Cu}^{++}$ , спектр поглощения которых имеет подъем в коротковолновую область (рис. 6, кривая 3) [11]. Медь является акцептором галогена и всегда добавляется в галоидосеребряные материалы как sensibilizator. С учетом поглощения  $\text{Cu}^{++}$  расчетные спектры хорошо согласуются с экспериментальными (см. рис. 6, кривые 1—4). Алгоритм аппроксимации описан в приложении.

В результате выявляется следующее.

1. Экспериментальные спектры хорошо аппроксимируются поглощением как мелких  $R \sim 1 \div 2$  нм, так и более крупных  $R \sim 10$  нм частиц. Функция распределения при этом меняется незначительно.

2. Хорошего совпадения спектров удастся добиться лишь при отношении количества ионов  $\text{Cu}^{++}$  к количеству атомов металлического серебра, близком к 1 : 10.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности описываемой методики, проведем анализ спектральных кривых при термическом обесцвечивании окрашенного фотохромного стекла. На рис. 7 приведены спектры дополнительного поглощения и соответствующие им функции распределения частиц. Можно сделать вывод, что на начальной стадии термического обесцвечивания происходит, главным образом, округление частиц и лишь потом разрушение фотолитического серебра.

**Заключение.** Показано, что спектры поглощения фотолитического

серебра в галоидосеребряных материалах весьма хорошо аппроксимируются поглощением эллипсоидальных частиц серебра и ионов  $\text{Cu}^{++}$ . Совпадение спектров достигается при отношении количества ионов меди к количеству атомов металлического серебра, близком к 1:10. Предложена методика нахождения функции распределения частиц по форме. Согласно развитым в данной работе представлениям, сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область может означать рост частиц серебра в плоскости, а смещение максимума в сторону коротких волн — округление частиц.

Что касается определения размера частиц, то в случае размытых спектров можно добиться совпадения расчетных данных с экспериментальными как для мельчайших ( $R \sim 1$  нм), так и для более крупных ( $R \sim 10$  нм) частиц, причем положение максимумов функции распределения по форме различаются незначительно. Иначе говоря, по виду спектра поглощения нельзя сделать заключения о размере частиц. Размер частиц можно оценить по ширине полосы селективного обесцвечивания фотолитического серебра монохроматическим длинноволновым светом [3].

Хотя полученные здесь результаты относятся к галоидосеребряным материалам, они могут быть применены и к другим твердым телам, содержащим мельчайшие металлические частицы.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Пусть  $K_{ex}(\lambda)$  — спектр, который требуется аппроксимировать. Будем проводить эту операцию следующим образом. Для начала выберем  $N$  длин волн  $\lambda_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , так, чтобы все они лежали в диапазоне  $\lambda_i > 480$  нм. Для каждой длины волны  $\lambda_i$  существует эллипсоид с соотношением осей  $(a/c)_i$ , спектр поглощения которого имеет максимум на длине волны  $\lambda_i$ . Если дополнительно потребуем, чтобы эллипсоид был сплюснутым, то выбор  $(a/c)_i$  будет однозначным.

Если длины волн выбирать достаточно часто (так, чтобы расстояние между ближайшими  $\lambda_i$  не превышало ширины пика в спектре поглощения соответствующих частиц), то в соответствии с (3) исходный спектр  $K_{ex}(\lambda)$  можно представить как суперпозицию спектров поглощения эллипсоидов с соотношением осей  $(a/c)_i$ . Функцию распределения  $f(a/c)$  в (3) аппроксимируем сплайном, построенным на точках  $\{(a/c)_i\}$ .

Выпишем систему уравнений для нахождения  $f(a/c)$ . Будем требовать выполнения условий

$$K_{ex}(\lambda_i) = K(\lambda_i) + K_{\text{Cu}}(\lambda_i) \quad (4)$$

для выбранных  $\{\lambda_i\}$ . Здесь  $K(\lambda)$  находится в соответствии с (3), а  $K_{\text{Cu}}(\lambda)$  — поглощение ионов  $\text{Cu}^{++}$ . Зададим отношение числа ионов  $\text{Cu}^{++}$  к числу атомов фотолитического Ag  $n_{\text{Cu}^{++}}/n_{\text{Ag}}$ . Тогда

$$K_{\text{Cu}}(\lambda) = (n_{\text{Cu}^{++}}/n_{\text{Ag}}) S \alpha_{\text{Cu}}(\lambda), \quad (5)$$

где  $S = \int f(a/c) d(a/c)$  — число атомов фотолитического серебра, а  $\alpha_{\text{Cu}}(\lambda)$  — сечение поглощения одного иона  $\text{Cu}^{++}$ .  $K(\lambda)$  определяется функцией распределения  $f(a/c)$  (3), а она, в свою очередь, есть сплайн, построенный на значениях  $f_i$  в точках  $(a/c)_i$ . Таким образом,  $N$  чисел  $f_i$  являются неизвестными. Преобразуем (4) с учетом (3), (5) и изложенного выше:

$$K_{ex}(\lambda_i) = K(\lambda_i, f(f_1, \dots, f_N)) + (n_{\text{Cu}^{++}}/n_{\text{Ag}}) S \alpha_{\text{Cu}}(\lambda_i). \quad (6)$$

Выражения (6) представляют собой систему нелинейных уравнений относительно неизвестных  $f_i$ . Численным решением (методом Брауна) находим корни  $f_i$ , по которым строим искомую функцию распределения  $f(a/c)$ .

Для точек  $\{\lambda_i\}$  и  $\{(a/c)_i\}$ , выбранных, как описано выше, существование решения системы (6) и его единственность представляются очевидными.

Решение может оказаться не единственным, если для некоторых  $\lambda_i$  поглощение частиц с соотношением осей  $(a/c)_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , равно нулю (малю). Если выбрать  $\lambda_i$  так, чтобы они находились по обе стороны от максимума поглощения круглых частиц, то возможна ситуация, когда решения (6) не существует. Это объясняется взаимосвязью длинноволновой и коротковолновой областей спектра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин А. А., Малиновский В. К. Спектральные свойства статистических систем не взаимодействующих эллипсоидальных частиц серебра малого размера.— *Автометрия*, 1978, № 1.
2. Аникин А. А., Жданов В. Г., Малиновский В. К., Туниманова И. В., Цехомский В. А. Эффект Вейгерта в фотохромных стеклах.— *Автометрия*, 1978, № 1.
3. Anikin A. A., Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. On the mechanism of Weigert effect in silver halide materials.— *J. Optics (Paris)*, 1981, N 2, p. 115—121.
4. Gans R. Über die Form Ultramikroskopischer Silberteilchen.— *Ann. Phys.*, 1915, Bd 47, S. 217—284.
5. Jonson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals.— *Phys. Rev. (B)*, 1972, vol. 6, p. 4370—4379.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.
7. 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—1114.
8. Bauer R. S., Spicer W. E., White J. J. Investigation of the Kramers—Kronig analysis: revised optical constants of AgCl.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1974, vol. 64, N 6.
9. Moriya V. Absorption bands due to silver particles in glasses containing halogen ions.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1976, vol. 21, p. 233—241.
10. Галашин Е. Е. и др. О природе центров окраски, возникающих при фотолизе ультрамелкозернистой эмульсии.— *ЖНПФХ*, 1980, т. 25, № 2.
11. Moser F., Nail N. R., Urbach F. Optical absorption studies of the volume photolysis of large silver chloride crystals.— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1959, vol. 9, p. 217—234.

Поступила в редакцию 16 февраля 1983 г.

УДК 537.311.1

В. А. ГУСЕВ, В. А. ДЕТИНЕНКО, А. П. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

### ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ И ОПТИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В СИЛЛЕНИТАХ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Силлениты германия и кремния — широко известные в настоящее время материалы. Возможность их технического использования в конкретных устройствах (ПВМС типа ПРОМ, ПРИЗ) вызывает большой интерес к изучению физических свойств этих материалов. Многие свойства, в частности оптические и фотоэлектрические, определяются локальными центрами, уровни которых расположены в запрещенной зоне кристаллов. В работах [1, 2] сообщается, что в специально нелегированных кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), находящихся при  $T = 80$  К и облученных светом  $\lambda = 365, 436$  нм, наблюдается изменение оптического поглощения (потемнение). Потемнение кристаллов сохраняется длительное время после включения возбуждающего света. В исходное состояние силлениты возвращаются при прогреве до  $T = 350—400$  К. Дополнительное экспонирование потемневших кристаллов красным светом с  $\lambda > 540$  нм также почти полностью восстанавливает их поглощение. Наряду с этим отмечается, что облучение кристаллов  $\lambda = 365, 436$  нм приводит к запол-