

ЛИТЕРАТУРА

1. Баев С. Г., Бесемельцев В. П., Коронкевич Д. В., Ткачук Ю. Н. Оптическая регистрация информации на бумаге при помощи CO_2 - и ИАГ-лазеров.— Квант. электроника, 1984, т. 11, № 2, с. 339—344.
2. Почтарь Э. И., Анфилов И. В. Сканирующие устройства ввода-вывода ЭВМ.— Зарубеж. радиоэлектроника, 1985, № 5, с. 36—50.
3. Несеребряные фотографические процессы/Ред. А. Л. Каргужанский.— Л.: Химия, 1984, с. 222.
4. Ломовский О. И., Михайлов Ю. И., Бросалан А. Б. Термическое разложение гипофосфита меди.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, т. 2, № 4, с. 50.
5. Бесемельцев В. П., Гриценко Д. А., Жилевский А. И. Универсальное лазерное устройство вывода изображений в стандарте КАМАК.— В кн.: Обработка изображений и дистанционные исследования. Ч. II. Новосибирск, 1984, с. 44—45.
6. Баев С. Г., Бесемельцев В. П., Ломовский О. И., Лушников А. Я. Оптическая регистрация информации на слоях термочувствительных солей меди.— Квант. электроника, 1984, т. 11, № 2, с. 385—386.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Химия, 1959.
8. Збинден Р. ИК-спектроскопия высокополимеров.— М.: Мир, 1966, с. 25.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966, с. 411.

Поступила в редакцию 17 октября 1985 г.

УДК 666.266.5 : 772 : 99

А. А. АНИКИН, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. А. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКРАШИВАНИЯ И ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ МЕДЛЕННО РЕЛАКСИРУЮЩЕГО ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНОГО ФОТОХРОМНОГО СТЕКЛА ФХС-2

Введение. Фотохромное стекло ФХС-2 имеет малую скорость релаксации и поэтому является удобным материалом для изучения процессов образования и разрушения серебра под действием света из различных областей спектра. Спектральные свойства фотохромных стекол типа ФХС-2 подробно исследовались в [1], где приведены исходные спектры поглощения, кинетика спектров в процессе окрашивания и обесцвечивания, кривые спектральной чувствительности окрашивания и фотообесцвечивания. Тем не менее некоторые спектральные особенности фотохромных процессов до сих пор остаются неизученными. Неясно, например, как будут выглядеть спектры дополнительного поглощения при малых уровнях экспонирования. При окрашивании от уровня $0,1D_{\max}$ до D_{\max} спектры почти подобны [1]. Однако уровень $0,1D_{\max}$ можно считать малым лишь с прикладной точки зрения. Поглощение света мельчайшей частицей серебра пропорционально третьей степени размера, поэтому уменьшение почернения ФХС на порядок соответствует уменьшению размера центра окраски всего лишь в 2 раза. Чтобы анализировать начальную стадию образования и роста частиц серебра, нужно регистрировать спектры поглощения по уровню $0,01D_{\max}$ и менее.

Отметим, что в работах [2, 3] предполагается механизм окрашивания ФХС, в котором процесс роста частицы серебра исключается из рассмотрения. Авторы статей [2, 3] считают, что изменение поглощения ФХС при облучении или релаксации можно связать с изменением концентрации центров окраски, представляющих собой серебряные оболочки диаметром ~ 150 нм и средним отношением внешнего диаметра к внутреннему $\sim 1,4$. Согласно этим соображениям уровню окрашивания $0,1D_{\max}$ должна соответствовать 10%-ная от максимальной концентрация сформировавшихся оболочек, $0,2D_{\max}$ — 20%-ная и т. д. Фактически это

означает, что по аналогии со щелочно-галогидными кристаллами центрам окраски в галогидосеребряных ФХС приписывается всего два возможных состояния: центр окраски есть — центра окраски нет.

Вряд ли можно согласиться с подобными рассуждениями. Чтобы сформировалась серебряная оболочка, содержащая сотни атомов, необходимо многократное повторение единичных актов захвата фотозобужденного электрона и присоединения подвижного иона Ag^+ . Хотя каждый акт подчиняется вероятностным законам и может произойти либо не произойти, многократное повторение этого процесса за определенный промежуток времени экспонирования будет описываться среднестатистическими величинами. Поскольку нет никаких оснований считать, что вероятность элементарного акта сильно различается для отдельных центров окраски, оболочки должны расти с близкими скоростями. Если все же допустить, что скорость фотолиза может изменяться в пределах образца на порядок и более, то и в этом случае резонно рассматривать систему оболочек, находящихся на разных стадиях роста.

Вопрос о том, считать центры окраски растущими или возникающими сразу, является далеко не праздным. Если исходить из оболочечной модели и естественным образом рассматривать окрашивание как увеличение толщины оболочки, то уровню поглощения $0,1 D_{\max}$ будет соответствовать оболочка примерно в 7 раз тоньше, чем в состоянии насыщения. Спектр поглощения такой оболочки должен сильно сместиться в длинноволновую область. В эксперименте это не наблюдается, что является сильным аргументом против оболочечной модели. Это обстоятельство, по-видимому, и вынудило авторов оболочечной модели приемом заставить центры окраски до поры до времени не реагировать на освещение, а в нужный момент возникать в виде готовых оболочек.

Кроме изучения спектров в начальной стадии окрашивания, представляет интерес выяснение особенностей воздействия на ФХС света из диапазона 450—550 нм. Известно, что в этой области у ФХС пониженная чувствительность и к окрашиванию, и к обесцвечиванию. Очевидно, что здесь начинают конкурировать два процесса: образование серебра в результате поглощения света и разрушения его этим же светом. Предельное почернение в таком случае должно определяться равновесием этих процессов. Поскольку в состоянии равновесия можно прийти от неокрашенного и от окрашенного состояний, возникает вопрос: будут ли при этом получены одинаковые значения почернения?

В упоминающейся работе Айрапетянца и других приведен спектр чувствительности фотообесцвечивания ФХС, имеющий вид широкой полосы с максимумом на 650 нм. Чувствительность возрастает с 500 до 650 нм, далее спадает, повторяя спад спектра дополнительного поглощения. Спектр фоточувствительности окрашивания приведен в этой работе только до 450 нм, поэтому нельзя сказать, является ли уменьшение чувствительности фотообесцвечивания в коротковолновой области результатом увеличения эффективности фотоокрашивания или за этим стоит какой-либо другой механизм. Для устранения неясности желательно проведение экспериментов с различными длинами волн, лежащими за пределами спектра чувствительности фотоокрашивания.

Экспериментальная техника. В настоящей работе применен известный способ экспонирования фотохромных материалов, позволяющий однородно засвечивать исследуемый объем образца и в то же время получать большие значения добавочных оптических плотностей. Схема измерений показана на рис. 1. Направления распространения экспонирующего и зондирующего излучений ортогональны. Щель, через которую проходит зондирующий луч, имеет ширину 0,4 мм, высоту 5 мм, находится на расстоянии 0,1 мм от кромки образца. Использовались образцы, имеющие геометрию $3 \times 5 \times 15$ мм. Источниками экспонирующего излучения были ртутная лампа, аргоновый и криптоновый лазеры. Окрашенные образцы приводились в исходное состояние термическим отжигом при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ в течение часа.

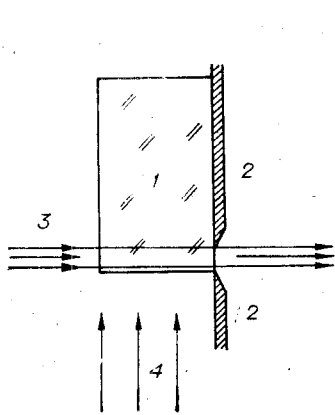


Рис. 1. Способ получения однородной экспозиции:
1 — образец, 2 — шелловая диафрагма, 3, 4 — зондирующий и экспонирующий лучи.

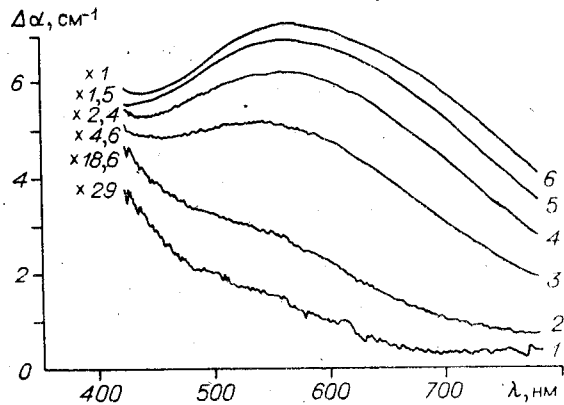


Рис. 2. Спектры дополнительного поглощения, соответствующие разным уровням экспозиции E , мДж/см². Плотность мощности экспонирующего излучения 35 мВт/см², длина волны 365 нм:
1 — 1,7, 2 — 4,7, 3 — 7,7, 4 — 14, 5 — 26, 6 — 51.

Измерения делались на спектрофотометре «Specord UVVIS», подключенном к лабораторной системе автоматизации экспериментов [4]. Применение вычислительной техники позволило уверенно регистрировать спектры дополнительного поглощения в диапазоне оптических плотностей 0,002—2,0.

Экспериментальные результаты. Кинетика спектров окрашивания. На рис. 2 приведены спектры дополнительного поглощения, соответствующие разным уровням окрашивания фотохромного стекла ФХС-2 излучением с длиной волны $\lambda = 365$ нм. Кривые 1 и 2 получались усреднением по нескольким измерениям. Обратим внимание, что при малых экспозициях спектр дополнительного поглощения имеет вид, совершенно не характерный для частиц фотолитического серебра. Таким образом, применяя метод активации и зондирования в ортогональных направлениях и используя систему автоматизации эксперимента, можно изучать процесс, предшествующий образованию металлического серебра. Аналогичная трансформация спектров наблюдается при окрашивании излучением $\lambda = 405$ и 436 нм.

Положение максимума полосы поглощения, металлического серебра при окрашивании мало меняется, начиная с уровня $\sim 0,01 D_{\max}$ (эта полоса отчетливо заметна уже на кривой 2).

Частичное просветление и явление гистерезиса. Проведены две серии экспериментов. В первой отожженный образец экспонировался монохроматическим излучением разных длин волны до насыщения, т. е. до состояния, при котором изменения поглощения образца прекращались. Во второй то же самое делалось с образцом, предварительно окрашенным УФ-излучением. Спектральные кривые дополнительного поглощения, соответствующие первому и второму случаю, показаны на рис. 3. Хотя с увеличением длины волны света эффект обесцвечивания возрастает, оптическая плотность после частичного просветления всегда выше, чем после окрашивания светом той же длины волны, т. е. имеет место гистерезис. В частности, свет с длиной волны 578 нм совсем не приводит к окрашиванию и в то же время просветляет образец далеко не до конца в отличие от красного света.

Эффективность фотообесцвечивания. На рис. 4 приведены экспериментальные кривые зависимости дополнительного поглощения от числа поглощенных квантов света, полученные для трех длин волн обесцвечивающего излучения: $\lambda = 578, 647$ и 676 нм. Все три волны лежат за пределами области чувствительности фотоокрашивания. Таким образом, можно четко утверждать, что с увеличением длины волны света квантовая

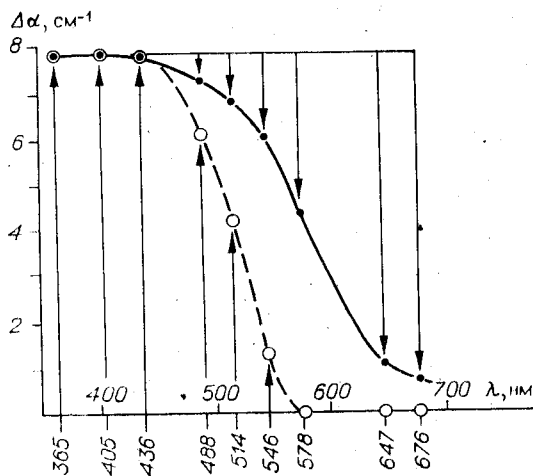


Рис. 3. Зависимость дополнительного поглощения от исходного состояния образца. Стрелки указывают длину экспонирующего излучения и направление изменений:

стрелки вверх — прозрачный образец окрашивается до состояния равновесия; стрелки вниз — окрашенный образец обесцвечивается до состояния равновесия.

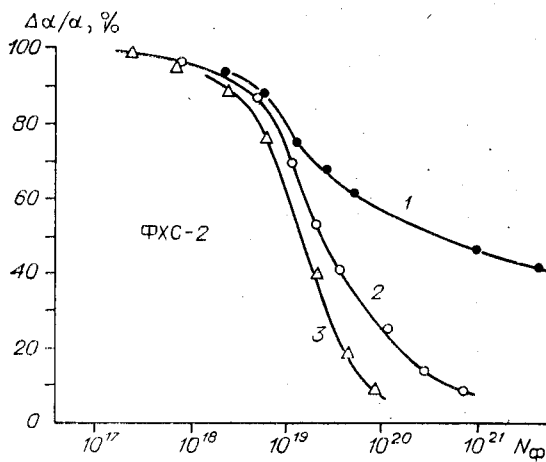


Рис. 4. Кинетика фотообесцвечивания. Длина волны обесцвечивающего излучения 578 (1), 647 (2) и 676 нм (3); N_{ϕ} — число поглощенных фотонов.

поглощения этих центров. На рис. 5 приведены спектры дополнительного поглощения, соответствующие экспериментальным точкам кривой 1 (см. рис. 4). Кривая с нулевым номером соответствует исходному спектру, спектр 1 — первой точке на кривой, спектр 5 — пятой, спектр 6 — шестой.

На первый взгляд особых различий в спектрах нет. Однако если рассматривать не сами спектры, а изменения спектров, открывается любопытная картина. На рис. 5 штриховыми линиями показана разность двух верхних и двух нижних спектров. С некоторыми оговорками изменения спектра дополнительного поглощения можно считать пропорциональными спектру поглощения разрушаемых центров окраски. Следовательно, менее стабильным центрам окраски соответствует спектр поглощения 0-1 (см. рис. 5), стабильным — спектр 5-6.

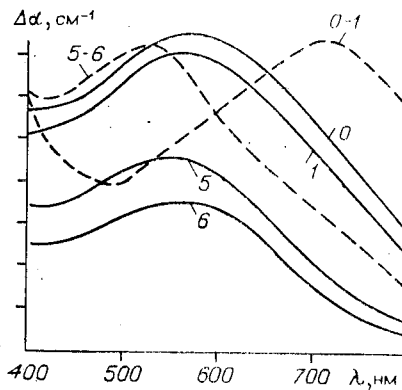


Рис. 5. Поведение спектров в процессе фотообесцвечивания.

Длина волны обесцвечивающего излучения 578 нм: 0 — исходный спектр; 1, 5, 6 — спектры, соответствующие первой, пятой, шестой точкам на кривой 1 (см. рис. 4); 0-1 и 5-6 — разности соответствующих спектров; масштаб произвольный.

эффективность разрушения серебра возрастает.

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Кривые эффективности обесцвечивания не подобны друг другу. Лишь на начальной стадии они ведут себя одинаково. Начиная с уровня ~75% резко падает эффективность обесцвечивания для $\lambda = 578$ нм. То же самое, но в меньшей степени наблюдается и для $\lambda = 647$ нм с уровня 50%.

Очевидное различие в эффективности обесцвечивания излучением $\lambda = 578$ нм на начальной стадии и при более длительном экспонировании приводит к мысли, что центры окраски можно условно разделить на две категории: нестабильные и стабильные. Вполне естественно попытаться обнаружить различия в спектрах

Анализ кинетики спектров поглощения при обесцвечивании излучением $\lambda = 647$ и 676 нм показывает, что и в этих случаях сначала происходит опускание длинноволнового участка спектра.

Обсуждение. 1. Приведенные на рис. 2 спектры охватывают весь процесс окрашивания, включая стадию, предшествующую образованию частиц серебра. До сих пор спектры типа 1, 2 (см. рис. 2) наблюдались лишь при низких температурах, когда малая подвижность препятствует выделению металлического серебра [4, 5]. Основываясь на измерениях ESR, свидетельствующих об образовании ионов Cu^{++} в результате импульсного экспонирования ФХС при температуре 77 К, Маркварт [5] связал это поглощение с двухвалентной медью. В работе [1] подобные спектры толковались как поглощение комплексов, включающих в себя несколько атомов серебра, — предчастиц. Еще раньше Мозер с сотрудниками [6] использовал спектры поглощения ионов Cu^{++} , чтобы привести к симметричному виду полосу поглощения металлического серебра в окрашенных хлорсеребряных кристаллах. В работе [7] показано, что, добавляя к расчетным спектрам поглощения эллипсоидальных частиц серебра спектр Cu^{++} , можно добиться хорошего совпадения с экспериментальными спектрами дополнительного поглощения ФХС. Наличие в спектрах 3—6 (см. рис. 2) составляющей, пропорциональной спектру 1, очевидно. Так как при глубоком окрашивании ФХС вклад в поглощение атомарных комплексов должен быть незначителен, правильно связать спектр 1 с поглощением ионов Cu^{++} , являющихся акцепторами галогена. То, что этот спектр поначалу преобладает, свидетельствует о необходимости образования определенной концентрации ионов Ag^+ , прежде чем начнется выделение металлического серебра.

Индикатором появления металлического серебра служит возникновение широкой полосы поглощения с максимумом около 530—550 нм. Этой полосе можно поставить в соответствие мельчайшие частицы серебра, близкие по форме к сферическим. Вообще говоря, максимум поглощения малых сферических частиц серебра в AgBr должен находиться около 500 нм. Однако эксперименты по фотонаведению дихроизма и термообесцвечиванию ФХС [8] дают основания предполагать, что сферические частицы серебра в ФХС имеют полосу поглощения на 530 нм. Окрашивание стекла ФХС-2 в таком случае следует рассматривать как образование и рост главным образом сферических частиц. Пока размер этих частиц остается достаточно малым (1—5 нм), увеличение размера не сопровождается смещением спектра в длинноволновую область. Вместе с тем можно заметить, что с увеличением степени окрашивания происходит более интенсивный подъем длинноволнового участка спектра. Отсюда можно сделать вывод, что малостабильные центры окраски, поглощающие в области 700 нм (см. рис. 5), образуются на последней стадии окрашивания.

2. Обнаружено явление гистерезиса, заключающееся в том, что оптическая плотность после частичного просветления предварительно окрашенного ФХС светом из желто-зеленой области спектра всегда выше, чем при окрашивании этим светом. Излучение с длиной волны 578 нм, хотя и лежит за пределами области спектральной чувствительности ФХС, разрушает лишь часть фотолитического серебра. При рассмотрении этого обстоятельства возникло предположение, что имеет место эффект Беккереля, т. е. сенсбилизация к длинноволновому излучению, обусловленная частицами серебра. Для проверки этого предположения проведен следующий эксперимент. Образец, слегка окрашенный УФ-излучением, экспонировался светом $\lambda = 578$ нм. Произошло полное разрушение наведенной окраски, а не увеличение потемнения, как этого можно было бы ожидать. Следовательно, гистерезисные явления должны объясняться не эффектом Беккереля, а другим механизмом. Ясно, по крайней мере, что свет с длиной волны $\lambda = 578$ нм разрушает фотолитическое серебро на начальной стадии окрашивания, но не может разрушить более крупные частицы, образующиеся при сильном окрашивании.

3. Рассматривая спектральную эффективность разрушения фотолитического серебра светом, необходимо различать две стадии: начальную, когда разрушаются центры окраски, имеющие максимум поглощения на 700 нм; глубокое разрушение, когда разрушаются центры с максимумом в полосе 530—550 нм. На начальной стадии чувствительность фотообесцвечивания для разных длин волны различается незначительно, кривые обесцвечивания ведут себя подобно. Эти результаты качественно согласуются с данными, приведенными Айрапетянцем и другими [4], которые исследовали начальную стадию обесцвечивания. То, что сначала разрушаются центры окраски, обеспечивающие поглощение в длинноволновой области, — не новый результат: это отмечалось в работе [8] и объяснялось меньшей стабильностью частиц серебра, имеющих сплюснутую форму. Именно такие частицы, согласно эллипсоидальной модели центров окраски, дают поглощение в длинноволновой области видимого спектра.

Чрезвычайно интересна спектральная зависимость эффективности фотообесцвечивания центров окраски, поглощающих на 530 нм. По эллипсоидальной модели это должны быть частицы серебра, имеющие форму, близкую к сферической. В отсутствие эффекта Беккереля кажется парадоксальной неспособность излучения $\lambda = 578$ нм к полному обесцвечиванию этих частиц.

Обнаруженная закономерность ставит под сомнение общепринятый механизм фоторазрушения частиц серебра, предложенный Герни — Моттом [9]. Согласно этому механизму после поглощения частицей серебра кванта света возникает электрон в зоне проводимости AgHal , частица становится положительно заряженной, легко теряет ион Ag^+ , что приводит к потере атома серебра и появлению межузельного иона Ag^+ .

Если бы разрушение серебра происходило по Герни — Мотту, то уменьшение фотоэмиссии электронов с частиц приводило бы к уменьшению скорости их разрушения. Однако видим, что имеет место обратное: энергия кванта света уменьшается, квантовый выход фотоэмиссии электронов при этом, как известно, падает, а эффективность разрушения серебра в эксперименте растет. Обратим внимание на то, что в механизме Герни — Мотта с самого начала заложено серьезное внутреннее противоречие. Исходным моментом в этом механизме является фотовозбуждение электронов с частиц серебра. Эти электроны, очевидно, должны приводить к образованию серебра в других местах, и, следовательно, речь может идти не о разрушении, а лишь о перераспределении серебра.

Полученную в настоящей работе спектральную зависимость эффективности фотообесцвечивания можно истолковать как свидетельство отсутствия электронной стадии в элементарном акте разрушения частицы серебра. В таком случае весьма вероятно, что происходит превращение энергии поглощенного кванта света в тепло и потеря частицей одного или нескольких атомов серебра, которые в дальнейшем реагируют с атомами галогена в ловушках. Правда, одним квантом света нагревается до температур в сотни градусов лишь частица из нескольких десятков атомов. До сих пор считалось, что столь малыми могут быть лишь центры скрытого изображения, прямое почернение связывалось с более крупными частицами. Однако достоверных данных о размере и структуре частиц фотолитического серебра нет. Кроме того, температуры плавления частиц размером 0,5—1 нм могут быть значительно ниже, чем для массивного металла. Правомочность предположения об «отжиге» фотолитического серебра светом, конечно, требует тщательного экспериментального обоснования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Цехомский В. А. Спектральные исследования фотохромных стекол, сенсibilизированных галогенидами серебра. — ЖНиПФик, 1972, т. 17, № 1, с. 27—35.
2. Аникин А. А., Песляк П. М., Соколов А. А., Соколов А. П. Программное обеспечение лабораторной системы автоматизации. — Автометрия, 1984, № 5, с. 22—27.

3. Доценко А. В., Захаров В. К., Морозов Л. В. О кинетике фотохромных процессов в стеклах в условиях немонахроматической активации.— Физика и химия стекла, 1983, № 4, с. 483.
4. Добровольская Т. Л., Доценко А. В., Захаров В. К. Кинетика фотохромных процессов в стеклах при воздействии светового излучения переменной интенсивности.— Физика и химия стекла, 1982, № 4, с. 456.
5. Marquardt C. L. On the role of copper in the darkening of silver-halide photochromic glass.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, N 4.
6. Moser F., Nail N. R., Urbak F. Optical absorption studies of the volume photolysis of large silver chloride crystals.— J. Phys. Chem. Sol., 1956, v. 9, p. 217—234.
7. Аникин А. А., Соколов А. А. Определение формы частиц фотолитического серебра по спектрам поглощения.— Автометрия, 1983, № 5, с. 28—34.
8. Аникин А. А., Малиновский В. К., Цехомский В. А. Спектральные исследования галогидосеребряных фотохромных стекол.— Автометрия, 1978, № 4, с. 65—71.
9. Gurney R. W., Mott N. F. The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent image.— Proc. Roy. Soc. (London), 1938, Ser. A, v. 169, p. 151.

Поступила в редакцию 11 ноября 1985 г.

УДК 535.211

С. Г. БАЕВ, В. П. БЕССМЕЛЬЦЕВ

(Новосибирск)

ЗАПИСЬ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ РЕФРАКЦИОННЫХ ПОЛУТОНОВЫХ ТРАНСПАРАНТОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Введение. Задача регистрации и архивного хранения больших массивов информации в виде изображений решается путем микрофильмирования [1]. Основной способ записи при этом — фотографическая регистрация на галогидосеребряных черно-белых и цветных фотоматериалах. Общеизвестны недостатки этих материалов: высокая стоимость, необходимость дополнительной обработки, тепловое разрушение и обесцвечивание красителей при проекции высокоинтенсивными источниками на большие экраны.

Этих недостатков лишены материалы, запись на которых осуществляется путем изменения рельефа прозрачной в видимом диапазоне пленки, — фоторезисты и фототермопластики. В [2—5] рассмотрены способы записи цветных и черно-белых изображений в виде рельефных фазовых голограмм [2] или дифракционных структур [3—5], восстанавливающих в нулевом или первом порядке дифракции черно-белые и цветные изображения.

Указанные способы регистрации являются либо многостадийными, либо требуют специально разработанных устройств считывания, что ограничивает их применение. Нами исследован метод записи линзово-растровых полутонных транспарантов, восстанавливающих изображение при проекции в обычных диапроекторах и аппаратах для чтения микрофилм. Процесс записи одноступенчатый и не требует дополнительной обработки.

Запись и считывание рефракционных транспарантов. Запись информации в исследованном нами процессе основана на эффекте теплового взаимодействия излучения CO₂-лазера с пленками прозрачных органических материалов: лавсана, оргстекла, триацетат—целлюлозы [6]. Излучение лазера мощностью 10 Вт в непрерывном режиме фокусировалось на поверхность регистрирующих материалов в пятно диаметром 150 мкм и модулировалось по длительности в пределах 10—100 мкс.

В силу неравномерного распределения интенсивности лазерного излучения и порогового характера записи на регистрирующем материале формировались в зависимости от экспозиции углубления микролинзы с диаметром от 10 до 50 мкм. Процесс считывания информации основан