

А. А. АНИКИН, В. Г. ЖДАНОВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ,
И. В. ТУНИМАНОВА, В. А. ЦЕХОМСКИЙ

(Новосибирск)

ЭФФЕКТ ВЕЙГЕРТА В ФОТОХРОМНЫХ СТЕКЛАХ

Вейгертом [1] было обнаружено, что при воздействии на активированные кристаллы галогенидов серебра линейно-поляризованным излучением из длинноволновой части видимого спектра появляются дихроизм и двулучепреломление.

Нами исследовались анизотропные эффекты, возникающие при облучении предварительно затемненных неполяризованным светом фотохромных стекол (ФХС) монохроматическим поляризованным излучением всего видимого диапазона.

В экспериментах были использованы ФХС, легированные P_2O_5 и CdO с различными временами темновой релаксации [2].

Для измерения наведенного дихроизма образец ФХС помещался в одно из плеч спектрофотометра и снимались спектры пропускания для случаев, когда вектор поляризации луча спектрофотометра параллелен вектору записи $D_{||}$ и перпендикулярен ему D_{\perp} . На рис. 1 представлены спектральные кривые $D_{||}$, D_{\perp} и $d = D_{\perp} - D_{||}$, полученные при воздействии на затемненные светом ртутной лампы ФХС поляризованными линиями излучения с $\lambda = 0,63$; $0,51$ и $0,45$ мк.

Для измерения значений дихроизма в отдельных точках спектра и исследования кинетики его возникновения использовался эллипсометр специальной конструкции.

Плоскости поляризации луча, наводящего анизотропию, и считывающего луча располагались под углом 45° друг к другу. Возникновение дихроизма приводило к повороту плоскости поляризации считывающего луча на угол φ , величина которого (в приближении малых углов)

$$\varphi \approx (\kappa_{\perp} - \kappa_{||}) \pi l / \lambda.$$

Здесь l — толщина образца ФХС (обычно использовались пластинки с $l \approx 1$ мм); λ — длина волны считывающего луча; κ_{\perp} и $\kappa_{||}$ — мнимые части комплексного показателя преломления $n + i\kappa$ перпендикулярно плоскости записи и параллельно ей.

Оптическая плотность D связана с κ соотношением

$$D = (4\pi\kappa/\lambda) (1/\log_{10} e),$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Анализ полученных спектральных кривых $D_{\perp}(\lambda)$, $D_{||}(\lambda)$ и $d(\lambda)$ выявляет следующее:

1. Воздействие на ФХС поляризованным излучением любой длины волны из видимой области спектра приводит к возникновению дихроизма.

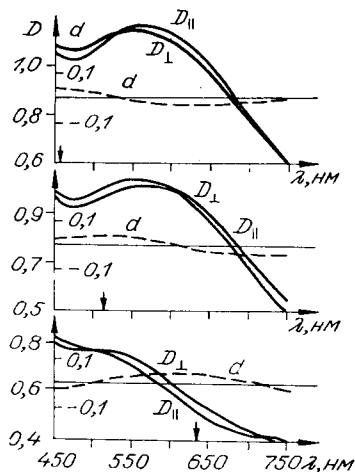


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения (сплошные линии) и дихроизма (пунктирные); λ -возбуждения показаны стрелками.

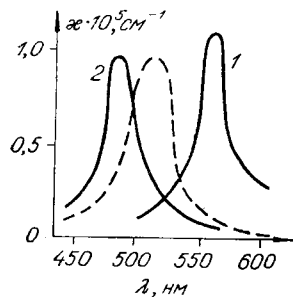


Рис. 2. Спектры поглощения эллипсоидальной (сплошные линии) и круглой (пунктирные) частиц серебра [3].

регаты атомов Ag, приближающиеся по структуре к металлическому серебру. Форма кривой поглощения K -центров и положение максимума не являются вполне определенными и зависят от условий приготовления и освещения образца [3].

С. В. Чердынцев [3] предположил, что фотодихроизм, возникающий при облучении K -центров монохроматическим линейно-поляризованным светом из длинноволновой части видимого спектра, связан с селективным разрушением частиц определенных формы, размера и ориентации. Для обоснования этого предположения он рассмотрел поглощение поляризованного света маленькими ($r \ll \lambda$) частицами, представляющими собой сжатый эллипсоид вращения и имеющими константы массивного серебра. На рис. 2 приведены спектральные кривые поглощения для случаев, когда вектор поля и экваториальная плоскость эллипсоида параллельны (кривая 1) и перпендикулярны (кривая 2). Численное значение эксцентриситета эллипса равно 0,62. Штриховая кривая соответствует поглощению круглых частиц (эксцентриситет равен нулю). Как видно из рис. 2, поглощение параллельных частиц в длинноволновой области существенно выше, чем перпендикулярных. При условии их разрушения первоначально изотропная система приобретет дихроизм, равный с точностью до множителя $k_1 - k_2$ (рис. 3).

Рассмотрим в рамках этой модели поведение системы эллипсоидальных частиц при воздействии на нее поляризованного монохроматического излучения из коротковолновой области видимого спектра ($\lambda_{\text{возб}} \sim 0,40 - 0,50$ мкм). В этом случае преимущественно разрушению подвергнутся частицы, ориентированные перпендикулярно вектору поля, так как максимум поглощения таких частиц лежит в коротковолновой области (см. рис. 2). Дихроизм будет равен с точностью до множителя $k_2 - k_1$ (см. рис. 3).

Механизм возникновения дихроизма при облучении ФХС коротковолновым светом имеет одну особенность, на которой следует остановиться. В отличие от длинноволнового излучения, разрушающего K -центры полностью, коротковолновое излучение одновременно с разрушением K -центров вызывает их рост. Поэтому точнее говорить не о разрушении частиц, перпендикулярных вектору поля, а об их перестройке. В результате находящаяся в динамическом равновесии система частиц становится анизотропной.

2. На длине волны возбуждения значение дихроизма максимально и имеет положительный знак.

3. При облучении ФХС длинами волн $\lambda = 0,45$ и $0,51$ мк дихроизм меняет знак справа от линии возбуждения (в длинноволновой области). Для $\lambda = 0,63$ мк смена знака дихроизма наблюдается и справа, и слева (в области коротких волн) от линии возбуждения.

Обсудим полученные результаты, используя существующие модели фотохромного процесса в стеклах.

Предполагается, что в ФХС, как и в галлоидосеребряных эмульсиях, ответственными за добавочное поглощение являются так называемые K -центры, представляющие собой агрегаты атомов Ag, приближающиеся по структуре к металлическому серебру.

Форма кривой поглощения K -центров и положение максимума не являются вполне определенными и зависят от условий приготовления и освещения образца [3].

С. В. Чердынцев [3] предположил, что фотодихроизм, возникающий при облучении K -центров монохроматическим линейно-поляризованным светом из длинноволновой части видимого спектра, связан с селективным разрушением частиц определенных формы, размера и ориентации. Для обоснования этого предположения он рассмотрел поглощение поляризованного света маленькими ($r \ll \lambda$) частицами, представляющими собой сжатый эллипсоид вращения и имеющими константы массивного серебра. На рис. 2 приведены спектральные кривые поглощения для случаев, когда вектор поля и экваториальная плоскость эллипсоида параллельны (кривая 1) и перпендикулярны (кривая 2). Численное значение эксцентриситета эллипса равно 0,62. Штриховая кривая соответствует поглощению круглых частиц (эксцентриситет равен нулю). Как видно из рис. 2, поглощение параллельных частиц в длинноволновой области существенно выше, чем перпендикулярных. При условии их разрушения первоначально изотропная система приобретет дихроизм, равный с точностью до множителя $k_1 - k_2$ (рис. 3).

Рассмотрим в рамках этой модели поведение системы эллипсоидальных частиц при воздействии на нее поляризованного монохроматического излучения из коротковолновой области видимого спектра ($\lambda_{\text{возб}} \sim 0,40 - 0,50$ мкм). В этом случае преимущественно разрушению подвергнутся частицы, ориентированные перпендикулярно вектору поля, так как максимум поглощения таких частиц лежит в коротковолновой области (см. рис. 2). Дихроизм будет равен с точностью до множителя $k_2 - k_1$ (см. рис. 3).

Механизм возникновения дихроизма при облучении ФХС коротковолновым светом имеет одну особенность, на которой следует остановиться. В отличие от длинноволнового излучения, разрушающего K -центры полностью, коротковолновое излучение одновременно с разрушением K -центров вызывает их рост. Поэтому точнее говорить не о разрушении частиц, перпендикулярных вектору поля, а об их перестройке. В результате находящаяся в динамическом равновесии система частиц становится анизотропной.

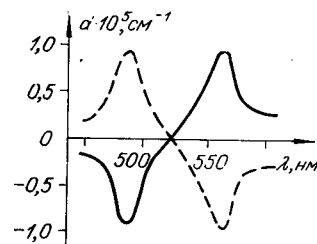


Рис. 3. Спектры дихроизма при возбуждении длинноволновым (сплошная кривая) и коротковолновым (пунктирная) излучениями.

Рассмотренная модель возникновения дихроизма качественно объясняет экспериментальные результаты. Исключением является кривая, полученная при воздействии на ФХС излучением с $\lambda=0,63$ мк, где дихроизм меняет знак и слева, и справа от линии облучения. Аномальность спектров дихроизма при возбуждении $\lambda=0,63$ мк, по-видимому, связана с кинетикой разрушения K -центров. Выше всегда предполагалось, что резонансно-поглощающие частицы просто изымаются из изотропного набора. В действительности, это процесс непрерывный и может сопровождаться изменением конфигурации частиц. Детальный анализ расщепления спектров показывает, что при условии увеличения эксцентриситета разрушаемых частиц дихроизм изменит знак в длинноволновой области спектра. Физически это соответствует либо разрушению эллипсоида преимущественно со сжатых сторон, либо перестройке частицы вдоль вектора поля.

Полученные в экспериментах результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Эффект Вейгерта наблюдается при воздействии на ФХС линейно-поляризованным светом любой длины из видимого диапазона.

2. Эффект Вейгерта в ФХС может быть объяснен селективным разрушением K -центров определенной формы и ориентации. При облучении коротковолновым светом процессы селективного разрушения и роста частиц происходят одновременно. В результате перестройки динамически равновесная система не содержит резонансно-поглощающих K -центров определенной формы.

Кинетика возникновения анизотропии, зависимость ее величины от состава стекол и параметров облучения исследуются в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Weigert. Über die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung.—“Ann. der Phys.”, 1920, Bd 63, S. 681.
2. И. В. Туниманова. Исследование фотохромных стекол на основе галогенидов серебра с целью использования их в запоминающих устройствах.— Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. Л., 1973 (ГОИ).
3. С. В. Чердынцев. Оптические и фотохимические свойства коллоидных центров в кристаллах галогидосеребряных солей.— «Журн. физ. химии», 1941, т. 15, с. 419.

Поступила в редакцию 23 ноября 1975 г.

УДК 535.5

В. Г. ЖДАНОВ

(Новосибирск)

АНИЗОТРОПНАЯ ЗАПИСЬ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В ФОТОХРОМНЫХ СТЕКЛАХ (ФХС)

1. В работе [1] показано, что при облучении ФХС на основе галогенидов серебра линейно-поляризованным светом из всего видимого диапазона возникает линейный дихроизм и линейное двулучепреломление, т. е. первоначально изотропное фотохромное стекло приобретает свойства одноосного поглощающего кристалла. Анизотропные свойства