

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ

Методические указания по выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Оптическое материаловедение»
для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата
12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика»

Томск
2023

УДК 535-1/-3
ББК 22.344
Д 95

Рецензент:

Смирнов С. В., профессор каф. ФЭ, д-р техн. наук, профессор

Авторы:

В. Дю, А. С. Акрестина, Г. В. Симонова, М. Г. Кистенёва

Дю, Валерия

Д 95 Исследование кинетических свойств фотохромных стёкол: Методические указания по выполнению лабораторной работы по дисциплине «Оптическое материаловедение» для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика» / В. Дю [и др.]. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2023. – 12 с.

Представлены методические указания по выполнению лабораторной работы «Исследование кинетических свойств фотохромных стёкол» для студентов, обучающихся по дисциплине «Оптическое материаловедение» по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика».

Одобрено на заседании каф. ЭП, протокол № 02-23 от 22.02.2023 г.

УДК 535-1/-3
ББК 22.344

© Дю В., Акрестина А. С.,
Симонова Г. В., Кистенёва М. Г., 2023
© Томск. гос. ун-т. систем упр. и
радиоэлектроники, 2023

Оглавление

1 Введение	4
2 Теоретическая часть	4
2.1 Принцип фотохромизма	4
2.2 Потемнение фотохромных стёкол	5
2.3 Параметры фотохромных материалов	6
3 Описание экспериментальной установки	8
4 Контрольные вопросы	9
5 Порядок выполнения работы	9
Литература	12

1 Введение

Во второй половине XX в. фотохромные материалы благодаря своим свойствам (светочувствительность, изменение показателя преломления, обратимость фотоиндуцированных изменений и др.) нашли практическое применение для создания светозащитных устройств с переменным светопропусканием, в качестве регистрирующих сред с высокой разрешающей способностью, в системах скоростной обработки и вывода оптических и электрических сигналов, модуляции излучения и в других областях науки и техники.

Целью лабораторной работы является изучение кинетических свойств фотохромных стёкол, измерение оптической плотности образца фотохромного стекла до облучения, добавочной оптической плотности после выбранного промежутка облучения активирующим излучением, измерение критерия релаксации фотохромного стекла. Изучение устройства и принципа действия спектрофотометра СФ-2000.

2 Теоретическая часть

Фотохромизм – это обратимое изменение окраски или оптической плотности материала под действием облучения.

В основе фотохромизма лежит чувствительность некоторых веществ к свету, точнее – к электромагнитной радиации определённой длины волны, которая вызывает изменение их цвета, при отсутствии же активирующей радиации происходит возврат в исходное состояние. Обратный процесс в фотохромных веществах инициируется температурой и видимым светом.

2.1 Принцип фотохромизма

Основа фотохромного процесса в неорганических материалах та же самая, что и при процессе фотографирования: разложение галоидного серебра под действием света. Под действием света кристаллы галогенида серебра распадаются, выделяя металлическое серебро, которое формирует изображение на плёнке. Красящие центры в фотохромных стёклах – частицы металлического серебра. Однако принципиальное отличие заключается в обратимости процесса в фотохромных стёклах, в то время как обычную фотоэмульсию можно "засветить" только один раз. Причина состоит в невозможности перемещения галогена в стекле на большие расстояния. Галоген (обычно хлор) остаётся в достаточной близости от микрокристаллов серебра и после прекращения действия световых фотонов рекомбинирует с серебром, т. е. прежнее пропускание восстанавливается.

Кроме этого, фотохромизм неорганических веществ зарождён обратимыми процессами фотопереноса электронов, которые приводят к изменению валентности ионов металлов, обратимыми реакциями фотодиссоциации соединений, к возникновению центров окраски различного типа и др.

К органическим фотохромным материалам относятся спиропираны, дитизонаты и фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и некоторые другие органические соединения. Фотохромизм органических веществ обусловлен некоторыми фотофизическими процессами, такими как поглощение света при переходе атомов или молекул из основного синглетного в возбуждённые синглетные или триплетные состояния (изменение окраски связано с изменением заселённости электронных уровней при влиянии на вещество очень мощных световых потоков), и многочисленными фотохимическими реакциями, сопровождающимися перестройкой валентных связей (при диссоциации, окислительно-восстановительных химических реакциях) или изменением конфигурации молекул (цис-транс-изомерия). Например, в органических фотохромных стёклах применяются три группы фотохромных органических соединений: оксазины, пираны и фульгиды. Для активации

фотохромного процесса, обусловленного присутствием этих веществ, нужен свет более узкого диапазона, чем для стеклянных линз.

2.2 Потемнение фотохромных стёкол

Следует сказать, что важной характеристикой фотохромных стёкол является величина оптической плотности D . Величина пропускания в начальной точке процесса τ_0 характеризует начальное пропускание образца стекла, или исходную оптическую плотность D_0 :

$$D_0 = -\lg \tau_0. \quad (2.1)$$

В фотохромных материалах процесс потемнения (изменения оптической плотности) под действием облучения обусловлен увеличением концентрации центров окраски и может быть описан следующим выражением:

$$\frac{dc}{dt} = k_a I_a (C^* - c) - k_f c - k_b I_b c, \quad (2.2)$$

где C^* – концентрация центров чувствительности;

c – концентрация центров окраски;

I_a – интенсивность активирующего излучения;

I_b – интенсивность обесцвечивающего излучения (в случае облучения белым светом, например, солнечным, всегда присутствует как свет, вызывающий потемнение стекла, так и свет, вызывающий его оптическое обесцвечивание);

k_a, k_f, k_b – константы активации, термического обесцвечивания, оптического обесцвечивания соответственно.

Сам процесс потемнения стекла стремится к равновесному состоянию, т. е. $\frac{dc}{dt} = 0$.

Равновесная концентрация центров окраски (c_p) будет определяться выражением:

$$c_p = \frac{k_a I_a C^*}{k_a I_a + k_f + k_b I_b} \quad (2.3)$$

Из уравнения (2.3) следует, что, когда термическое и оптическое обесцвечивания равны нулю ($k_b = k_f = 0$), равновесная концентрация определяется только концентрацией центров чувствительности C^* . В реальных условиях равновесная концентрация определяется динамическим соотношением между константами потемнения и обесцвечивания. Поэтому, когда k_b и k_f растут, равновесная концентрация уменьшается. Можно также увидеть, что когда константа термического обесцвечивания (k_f) значительно превышает две другие константы, равновесная концентрация центров окраски (c_p) становится пропорциональной интенсивности активирующего излучения (I_a). С другой стороны, чем выше константа термического обесцвечивания, тем больше требуется интенсивность активирующего излучения для достижения одной и той же величины потемнения.

Следует отметить, что уравнение (2.2) – это упрощённое описание сложных кинетических процессов в фотохромных стёклах. Так, природа процессов потемнения и обесцвечивания носит активационный характер, поэтому все приведённые константы изменяются (растут) с температурой. В результате этого, при понижении температуры до определённых пределов наблюдается рост равновесной концентрации центров окраски (c_p), но одновременно уменьшается и константа скорости потемнения (k_a) и, когда она становится

равной нулю (при температуре жидкого азота, например), потемнение материала не происходит.

На рис. 2.1 представлены кривые процессов потемнения и восстановления в фотохромных материалах.

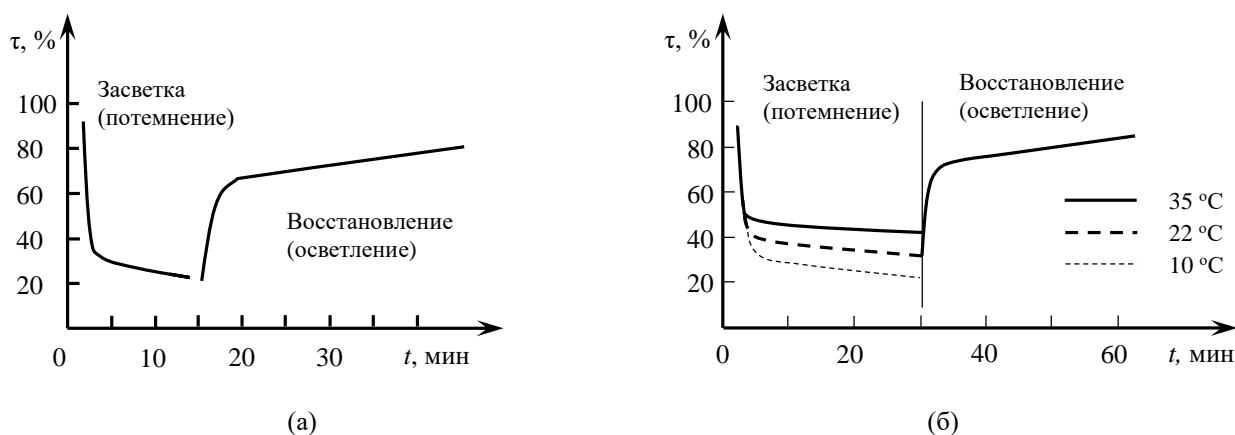


Рисунок 2.1 – Кривые переходных процессов для фотохромных материалов:
а – стекло; б – пластик

2.3 Параметры фотохромных материалов

Рассмотрим основные параметры фотохромных материалов.

Диапазон изменения коэффициента пропускания (или **оптической плотности**) определяется его наименьшей и наибольшей величинами (в самом прозрачном и самом тёмном состоянии) при облучении фотохромного материала определённой толщины (обычно 2 мм) источником излучения, близким по спектру к солнечному излучению. Отношение максимального коэффициента пропускания к минимальному характеризует **контраст** фотохромного материала. Для универсальных фотохромных материалов значение этого параметра составляет 3:1.

На фотохромные свойства материала влияет температура окружающей среды. Чем выше температура, тем меньше максимальная степень потемнения фотохромных стёкол. Физически снижение контраста при повышении температуры можно объяснить следующим образом. Фотохромия представляет собой двухфазный фотохимический процесс. В первой фазе фотохромные молекулы изменяют свою пространственную конфигурацию в ответ на воздействие излучения определённых длин волн. Как только интенсивность излучения снижается, молекулы во второй фазе процесса возвращаются в исходное состояние. При повышении температуры фотохромные молекулы могут возвратиться в исходное состояние (высокий коэффициент пропускания) за счёт возрастания собственной кинетической энергии, а не изменения интенсивности излучения. На сегодняшний день новые фотохромные стекла проявляют меньшую зависимость от температуры окружающей среды.

Следующий важный параметр фотохромного материала – **скорость затемнения**. Обычно она даётся в виде процентного изменения коэффициента пропускания света за определённый промежуток времени, либо в виде кривых для переходных процессов (рис. 2.2). Для лучших сортов фотохромных материалов типичное время на потемнение при засветке обычно составляет около 1 мин., а на осветление – при размещении в темноте и изменениях коэффициента пропускания на 70 – 80 % от максимального затемнения – около 5 мин. Считается, что глаз замечает сорокапроцентное изменение коэффициента пропускания в сравнении с исходным состоянием. Лучшие сорта фотохромных материалов такое

«минимально заметное на глаз» изменение коэффициента пропускания обесцвечивают за 10 – 30 секунд.

По кривым переходных процессов также можно судить и о контрасте фотохромного материала, и о влиянии температуры на его свойства. Для применения фотохромного материала в очковой оптике важна его **спектральная характеристика**. На рис. 2.2 представлены типичные спектральные характеристики коэффициента пропускания качественного универсального серого фотохромного стекла в двух состояниях – прозрачном и затемнённом.



Рисунок 2.2 – Типовая спектральная характеристика коэффициента пропускания серого фотохромного стекла

Коэффициент пропускания серых фотохромных стёкол в просветлённом состоянии в видимом диапазоне практически не зависит от длины волны падающего излучения. Фотохромные стёкла коричневого цвета, как правило, на длине волны около 520 нм, имеют относительно узкую линию поглощения. Спектральные характеристики качественных фотохромных материалов отличаются плавным ходом кривых, без заметных колебаний величины коэффициентов пропускания. В противном случае появляются нежелательные цветовые оттенки, смешивающиеся с основным тоном. Приведённые на рис. 2.2 кривые спектрального коэффициента пропускания свидетельствуют о достаточно сильном поглощении ультрафиолетового излучения фотохромным стеклом, и это обстоятельство отмечается как достоинство фотохромных материалов, обеспечивающих эффективную защиту глаз от УФ-излучения.

Величина исходной оптической плотности D_0 , определяемой выражением (2.1), является очень важной характеристикой фотохромных стёкол, т.к. она определяет свойства материала в исходном необлучённом состоянии. Для большинства фотохромных стёкол оптическая плотность колеблется в пределах 0,05 – 0,1.

Сопоставление процесса потемнения и обесцвечивания даёт **критерий релаксации**:

$$K_p = \frac{D_d - D_{rel}^*}{D_d - D_0}, \quad (2.4)$$

где D_d – оптическая плотность стекла после облучения (термического потемнения);

D_{rel}^* – оптическая плотность стекла после темновой релаксации (термического обесцвечивания).

Величина K_p характеризует насколько полно прошло обесцвечивание фотохромного стекла за определённый промежуток времени. Из выражения (2.4) очевидно, что, если критерий релаксации $K_p \approx 1$, то стекло достигло почти полного обесцвечивания. С другой стороны, если за этот интервал наведённое поглощение не обесцвечивается совсем, то $K = 0$. В настоящее время существуют фотохромные стёкла, у которых критерий релаксации при

комнатной температуре равен 0 (стекло марки ФХС-2) и около 1 (стекло марки ФХС-4). Такой же диапазон критерия релаксации можно реализовать при варьировании температуры.

3 Описание экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1.

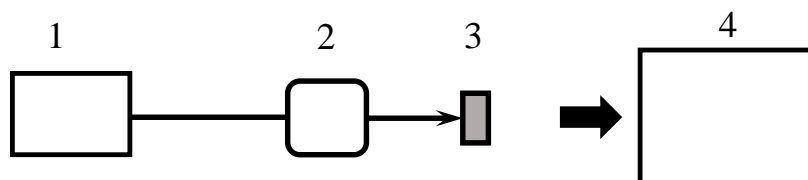


Рисунок 3.1 – Блок-схема установки: 1 – блок питания; 2 – УФ лампа; 3 – образец фотохромного стекла; 4 – спектрофотометр СФ-2000

Излучение от ультрафиолетовой лампы (2) попадает на фотохромное стекло (3), которое установлено в держатель спектрофотометра СФ-2000 (4). Спектры оптической плотности регистрируются до и после засветки УФ излучением и на этапах темновой релаксации.

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

В световой поток от источника излучения поочередно вводятся затвор для определения темнового сигнала, расположенный внутри спектрофотометра, контрольный образец и исследуемый образец.

Коэффициент исследуемого образца рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{I - I_T}{I_K - I_T},$$

где I – сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через исследуемый образец;

I_K – сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через контрольный образец;

I_T – сигнал, пропорциональный темновому току приёмника.

Оптическая схема спектрофотометра приведена на рисунке 3.1. Она состоит из оптических схем двух каналов («У» и «В»). Каждый из каналов представляет собой полихроматор, построенный на основе вогнутой дифракционной решётки с коррекцией аберраций.

Свет от источника ультрафиолетового излучения 1, попадая на объектив 2, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 4 канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 6, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 5.

Аналогично, свет от видимого излучения 11, попадая на объектив 10, направляется на образец 3, проецируется на входную щель 9 канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок направляется на дифракционную решётку 7, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 8. Каждый из многоэлементных приёмников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно.

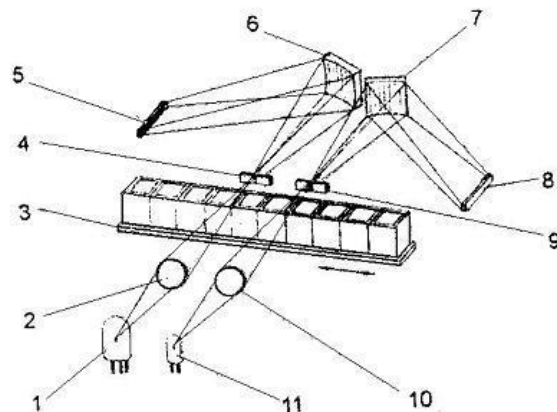


Рисунок 3.1 – Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000

4 Контрольные вопросы

- 4.1 Дайте определение термина «Фотохромизм».
- 4.2 Какие фотохромные стёкла вам известны?
- 4.3 Какая принципиальная особенность заложена в природу гетерогенных фотохромных стёкол?
- 4.4 Как зависит величина равновесного потемнения стекла от константы скорости потемнения и константы скорости обесцвечивания?
- 4.5 Как влияет температура на процесс потемнения фотохромных стёкол?
- 4.6 В каких областях и как применяются фотохромные стёкла?
- 4.7 Опишите оптическую схему спектрофотометра СФ-2000.
- 4.8 В чём заключается принцип работы спектрофотометра СФ-2000?
- 4.9 Что такое оптическая плотность?
- 4.10 Что характеризует критерий релаксации?

5 Порядок выполнения работы

- 5.1 Получить фотохромное стекло у преподавателя.
- 5.2 Установить фотохромное стекло в кювету №5 держателя. Установить держатель с образцом на направляющие подвижной каретки таким образом, чтобы рукоятка держателя, отмеченная белой точкой, оказалась в кюветном отделении справа. Закрыть крышку прибора.
- 5.3 Включить спектрофотометр, установив тумблер **СЕТЬ** в положение **1** (Включено), при этом должен загореться светодиод, расположенный на передней панели спектрофотометра.
- 5.4 Включить компьютер. Дождаться загрузки операционной системы.
- 5.5 Убедиться, что с момента включения спектрофотометра прошло не менее 30 секунд и запустить программу «Сканирование». Найдите на рабочем столе ярлык, изображённый на рис. 5.1. Откроется рабочее окно управления спектрофотометром (рис. 5.2).



Рисунок 5.1 – Ярлык программы «Сканирование»

5.6 В меню «Вид» отметить «**Оптическая плотность**» как вариант представления результатов измерения.

5.7 На панели «Параметры измерения» в позиции «Установка образцов» отметить вариант «**Автоматическая**».

5.8. Нажать на панели инструментов кнопку **СКАНИРОВАНИЕ**. На экране появится окно установки параметров измерения (рис. 5.3).

5.9 Установить спектральный диапазон от **300 до 1100 нм**, шаг измерения – **1 нм**.

5.10 Произвести выбор кювет, нажав кнопку «Выбрать» (рис. 5.3). В появившемся окне отметить кюветы с номером **0** и **5**. Нажать кнопку «ОК», и окно выбора кювет исчезнет.

5.11 Нажать «ОК» на окне «Новый эксперимент», после чего запустится процедура сканирования.

5.12 После окончания сканирования в графическом окне появится спектр.

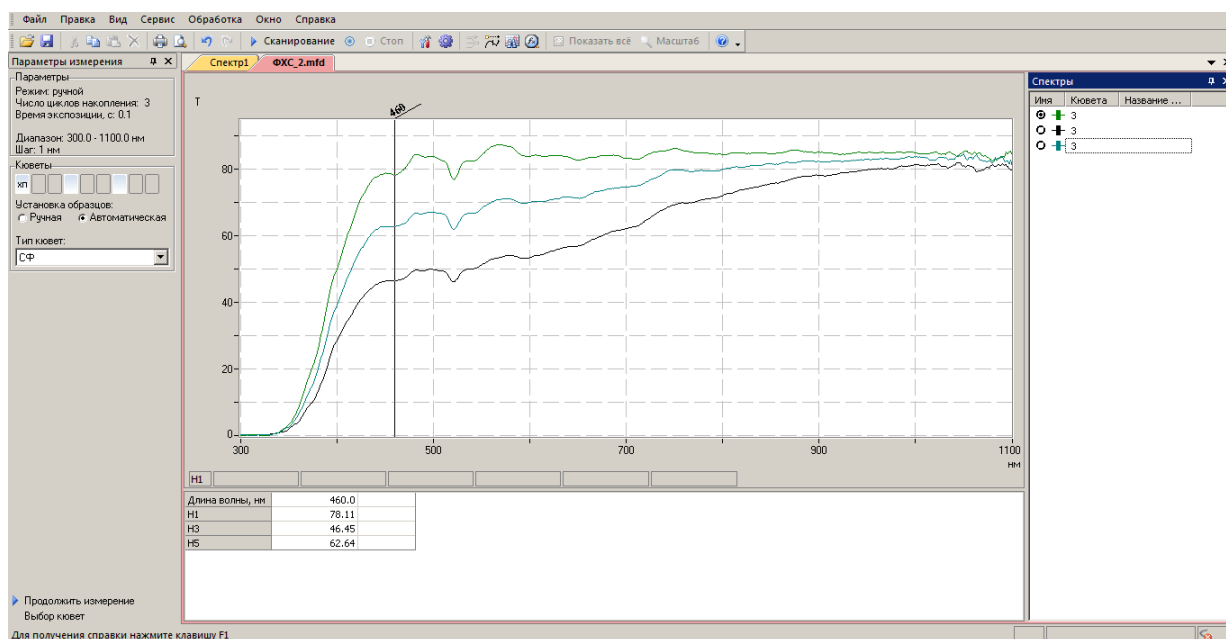


Рисунок 5.2 – Окно управления спектрофотометра

Новый эксперимент

Предустановка: Текущая [Сохранить... Удалить]

Режим: Прецизионный [Дополнительно...]

Число циклов накопления: 3

Диапазон: 190.0 ... 1100.0 нм, шаг 1

Учитывать темновой уровень

Выбор кювет [Выбрать...]

Вывести в новой вкладке

[Справка] [OK] [Отмена]

Рисунок 5.3 – Параметры измерения

5.13. Подготовить секундомер для замера времени облучения и последующей релаксации стекла. Включить лампу и дать ей прогреться в течение 1 мин. Во время установки фотохромного стекла на держатель перед ультрафиолетовой лампой запустить секундомер. Время облучения должно составить 3 мин (D_{rel}^*). Повторить пункт 5.8 и 5.11, секундомер не выключать.

5.14 Наблюдать процесс темновой релаксации фотохромного стекла. Для этого необходимо снимать спектр оптического поглощения каждые 3 мин в течение 30 мин (10 измерений спектра оптического поглощения темновой релаксации). Сохранить полученные результаты: для этого в окне «Спектры» кликнуть левой кнопкой мыши по имени спектра – сделать его активным, нажать правую кнопку мыши и выбрать «Сохранить как текст». Данные сохранить в файле Excel.

5.15 Построить график зависимости оптической плотности фотохромного стекла от длины волны для трёх состояний: до облучения, после облучения ультрафиолетовой лампой и во время темновой релаксации (после 3 и 30 мин). Описать наблюдаемые изменения в спектрах оптической плотности стекла.

5.16 На панели инструментов программы «Спектр» выбрать меню «Вид» и найти «Подвид», где в ниспадающем окне отметить «Оптическая плотность» и «Таблица». Под графическим окном (рис. 5.2) появится таблица, в которой необходимо ввести значения длин волн (таблица 5.1) для соответствующего стекла. Программа автоматически выдаст значения оптической плотности на определённой длине волны для всех измеренных спектров. Данные занести в таблицу 5.2.

Таблица 5.1

Стекло	Длина волны, нм			
	ФХС-Н	460	606	712
ФХС-К	460	665	745	900

5.17. Рассчитать:

а) степень потемнения стекла:

$$\Delta D = D_d - D_0, \quad (5.1)$$

где D_0 – начальная оптическая плотность стекла;

D_d – оптическая плотность стекла после засветки лампой.

б) критерий релаксации по формуле (2.4).

Расчётные данные занести в таблицу 5.2.

Таблица 5.2 – Определение степени потемнения и критерия релаксации фотохромного стекла

	$\lambda_1 = \dots$ нм		$\lambda_2 = \dots$ нм		$\lambda_3 = \dots$ нм		$\lambda_4 = \dots$ нм	
	D_{01}	ΔD_1	D_{02}	ΔD_2	D_{03}	ΔD_3	D_{04}	ΔD_4
t_n , мин	K_{p1}		K_{p2}		K_{p3}		K_{p4}	
3								
6								
...								
30								

5.18 Построить график зависимости критерия релаксации от времени для всех выбранных длин волн. Сделать вывод по графикам.

5.19 По окончании работы на спектрофотометре закрыть рабочее окно программы, при необходимости ответить на запросы о сохранении данных. После этого будет осуществлён выход из программы.

5.20 Установить сетевой тумблер спектрофотометра в положение «0».

5.21 Оформить отчёт о проделанной работе.

Литература

1. Симонова, Г. В. Оптические свойства твердых тел: Учебное пособие [Электронный ресурс] / Г. В. Симонова, М. Г. Кистенёва. – Томск: ТУСУР, 2016. – 126 с. – Режим доступа: <https://edu.tusur.ru/publications/5935>.

2. Барачевский, В. А. Фотохромизм и его применение / В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский. – М.: Химия, 1977. – 280 с.

3. Зверев, В. А. Оптические материалы. Часть 2: учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов / В. А. Зверев, Е. В. Кривоустова, Т. В. Точилина. – СПб.: НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.