

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

Оптическое материаловедение

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ

Методические указания к лабораторным работам
для студентов направления «Фотоника и оптоинформатика»

2012

Акрестина А.С., Кистенева М.Г., Симонова Г.В.

Исследование кинетических свойств фотохромных стекол = Оптическое материаловедение: Методические указания к лабораторным работам для студентов направления «Фотоника и оптоинформатика» / А.С. Акрестина, М.Г. Кистенева, Г.В. Симонова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра электронных приборов. - Томск : ТУСУР, 2012. – 13 с.

Целью лабораторной работы является исследование кинетических свойств фотохромных стекол, измерение оптической плотности образца фотохромного стекла до облучения, добавочной оптической плотности после выбранного промежутка облучения активирующим излучением, измерение критерия релаксации фотохромного стекла.

В ходе выполнения работ у студентов формируются:

- готовность формулировать цели и задачи научных исследований (ПК-10);
- способность предлагать пути решения, выбирать методику и средства проведения научных исследований (ПК-11);
- готовность вести исследования основных физико-химических свойств оптических стёкол и кристаллов, применять методики прогнозирования оптических и физико-химических параметров новых материалов (ПК-19).

Предназначено для студентов очной и заочной форм, обучающихся по направлению «Фотоника и оптоинформатика» по курсу «Основы материаловедения».

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления и
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

УТВЕРЖДАЮ
Зав.кафедрой ЭП
_____ С.М. Шандаров
«__» _____ 2012 г.

Оптическое материаловедение

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ

Методические указания к лабораторным работам
для студентов направления «Фотоника и оптоинформатика»

Разработчик

_____ Г.В. Симонова
_____ А.С. Акрестина
_____ М.Г. Кистенева
«__» _____ 2012 г

Содержание

1 Введение.....	5
2 Теоретическая часть.....	5
2.1 Общие сведения	5
2.2 Контрольные вопросы	9
3 Экспериментальная часть.....	10
3.1 Принцип действия спектрофотометра.....	10
3.2 Устройство спектрофотометра.....	10
3.3 Блок-схема облучательной установки	12
3.4 Задание	13
3.5 Содержание отчета.....	13
4 Рекомендуемая литература	14

1 Введение

В настоящей работе проводится исследование кинетических свойств фотохромных стекол, измерение оптической плотности образца фотохромного стекла до облучения, добавочной оптической плотности после выбранного промежутка облучения активирующим излучением, измерение критерия релаксации фотохромного стекла.

Цель работы: изучение кинетических свойств фотохромных стекол. Изучение устройства и принципа действия спектрофотометра Genesys2.

2 Теоретическая часть

2.1 Общие сведения

Фотохромизм - это обратимое изменение окраски или оптической плотности материала под действием облучения. Это явление было известно в древности и даже находило применение. Фотохромными свойствами обладают многие органические и неорганические материалы. Можно утверждать, что все стекла, прозрачные в видимой части спектра, обладают в той или иной степени фотохромными свойствами. Однако термин фотохромные стекла применяется только для стекол, в которых это свойство достаточно сильно выражено и находит практическое применение.

В настоящее время известны два больших класса фотохромных стекол, а именно, гомогенные и гетерогенные. Гомогенными являются, как правило, натриево-силикатные стекла, содержащие в своем составе такие ионы, как Ce^{3+} и Eu^{2+} . Главная особенность технологии изготовления этих стекол – варка в жестких восстановительных условиях. Этот тип стекол не нашел практического применения.

Гетерогенные стекла – это материалы, активированные светочувствительными микрокристаллами. В них реализуется известный принцип: если светочувствительное соединение поместить в жесткую матрицу, препятствующую уходу продуктов реакции от места реакции, то фотохимические процессы в такой системе будут полностью обратимыми. Такие кристаллы, как AgHal и CuHal , обладают высокой светочувствительностью, поэтому именно эти кристаллы в настоящее время широко используются для создания фотохромных стекол.

Рассмотрим основные параметры фотохромных материалов.

Диапазон изменения коэффициента светопропускания (или коэффициента светопоглощения) определяется его наименьшей и наибольшей величинами (в самом прозрачном и самом темном состоянии) при облучении фотохромного материала определенной толщины (обычно 2 мм) источником излучения, близким по спектру к солнечному

излучению. Отношение максимального коэффициента светопропускания (или светопоглощения) к минимальному характеризует **контраст** фотохромного материала. Для универсальных фотохромных материалов значение этого параметра составляет 3:1.

Коэффициенты поглощения или **пропускания** определяются обычно при температуре 20 или 25°C.

При повышении температуры коэффициент светопоглощения уменьшается. Так, при температуре 40°C он может снизиться на 10 - 15%. 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 определенных 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 счет возрастания собственной кинетической энергии, а не изменения интенсивности излучения.

Следующий важный параметр фотохромного материала - **скорость затемнения**. Обычно она дается в виде процентного изменения коэффициента поглощения (пропускания) света за определенные промежутки времени, либо в виде кривых для переходных процессов (рис. 2.1).

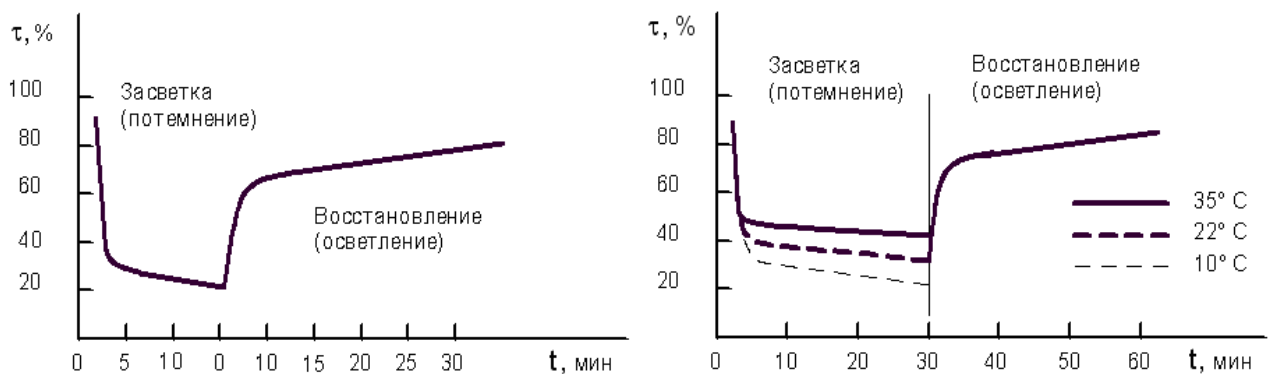


Рисунок 2.1 – Кривые переходных процессов для фотохромных материалов: а – стекло; б – пластик

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 поглощения на 70 - 80% от максимального диапазона - около 5 мин. Считается, что глаз замечает 40% -ное изменение коэффициента пропускания в сравнении с исходным состоянием. Лучшие сорта фотохромных материалов такое "минимально заметное на глаз" изменение коэффициента пропускания обеспечивают за 10-30 секунд.

По кривым переходных процессов также можно судить и о контрасте фотохромного материала, и о влиянии температуры на его свойства. Основными цветами современных фотохромных материалов являются серый и коричневый различных оттенков.

Важными эксплуатационными параметрами фотохромного материала являются **хрупкость и стойкость к образованию царапин**. Известно, что твердость материалов оценивается по минералогической шкале твердости (шкале Мооса), согласно которой твердость материала определяется методом царапания эталоном по гладкой поверхности испытуемого материала. Шкала Мооса имеет 10 разрядов, эталонами которых являются 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твердости.

Шкала Мооса			
Разряд	Эталон	Разряд	Эталон
1	Тальк	6	Ортоклаз
2	Гипс	7	Кварц
3	Кальцит	8	Топаз
4	Флюорит	9	Корунд
5	Апатит	10	Алмаз

Минеральные фотохромные материалы имеют твердость по Моосу в пределах 5,5–6, пластиковые – 3–4. 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 - просветленном и затемненном.

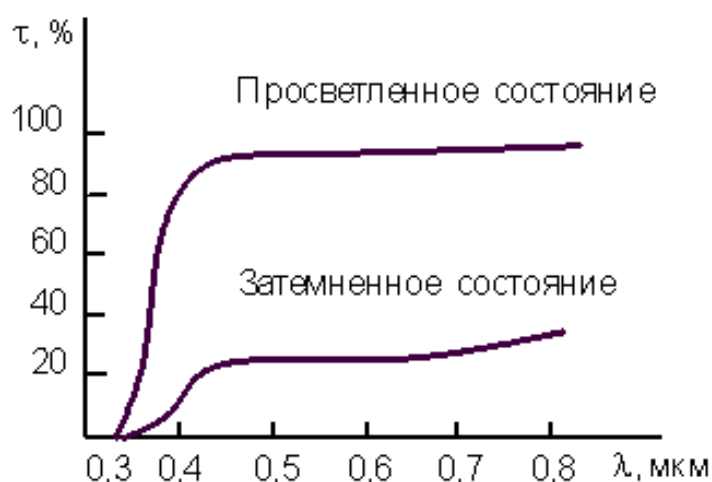


Рисунок 2.2 – Типовая спектральная характеристика коэффициента пропускания серого фотохромного стекла

Коэффициент пропускания серых фотохромных стекол в просветленном состоянии в видимом диапазоне практически не зависит от

длины волны падающего излучения. Фотохромные стекла 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. Приведенные на рис. 2.2 кривые спектрального коэффициента пропускания свидетельствуют о достаточно сильном поглощении фотохромным стеклом ультрафиолетового излучения, и это обстоятельство отмечается как достоинство фотохромных материалов, обеспечивающих эффективную защиту глаз от УФ-излучения.

Величина пропускания в начальной точке процесса характеризует начальное пропускание образца стекла, или исходную оптическую плотность $D_o = -\lg \tau_o$, где τ_o - коэффициент пропускания в исходном состоянии.

Следует сказать, что эта величина является очень важной характеристикой фотохромных стекол, т.к. она определяет свойства материала в исходном необлученном состоянии. Для большинства фотохромных стекол она колеблется в пределах 0,05 – 0,1.

Процесс потемнения фотохромного стекла может быть описан следующим выражением

$$\frac{dc}{dt} = k_a \cdot I_a (C^* - c) - k_f \cdot c - k_b \cdot I_b \quad (2.1),$$

где C^* - концентрация центров чувствительности, c - концентрация центров окраски (величина добавочной оптической плотности при облучении $\Delta D = f(c)$), 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.

Как видно из рис. 2.1, в процессе облучения процесс потемнения стремится к равновесному состоянию, т.е. $\frac{dc}{dt} = 0$. Для равновесной концентрации центров окраски (c_p) имеем следующее выражение

$$c_p = \frac{k_a \cdot I_a \cdot C^*}{k_a \cdot I_a} + k_b \cdot I_b + k_f \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.2) 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 большая требуется интенсивность активирующего излучения для достижения одной и той же величины потемнения.

Природа процессов потемнения и обесцвечивания носит активационный характер, поэтому все приведенные константы изменяются (растут) с температурой. В результате этого, при понижении температуры до определенных 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), потемнения материала не происходит.

Следует отметить, что уравнение (2.1) – это упрощенное описание кинетических процессов в фотохромных стеклах. Природа этих процессов значительно более сложная.

В данной лабораторной работе предлагается использовать практический подход для описания фотохромных стекол, который в настоящее время используется в нормативных документах в России.

Для облучения используется лампа накаливания с мощностью 20 Вт. Интервал облучения – 180 с, интервал обесцвечивания – также 180 с. Сопоставление процесса потемнения и обесцвечивания дает величину «критерия релаксации».

$$K_p = D_{180} - \frac{D_{180}^*}{D_{180}} - D_o \quad (2.3)$$

Здесь D_o – исходная оптическая плотность, D_{180} – оптическая плотность стекла через 180 с термического потемнения, D_{180}^* – оптическая плотность фотохромного стекла через 180 с термического обесцвечивания. Величина критерия релаксации характеризует насколько полно прошло обесцвечивание фотохромного стекла за 180 с. Из выражения (2.3) очевидно, что, если за 180 с интервал достигается почти полное обесцвечивание, критерий релаксации $K_p \approx 1$. С другой стороны, если за этот интервал наведенное поглощение не обесцвечивается совсем, $K = 0$. В настоящее время существуют фотохромные стекла, 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.

2.2 Контрольные вопросы

1. Дайте определение термина «Фотохромизм».

2. Какие фотохромные стекла Вам известны?
3. Какая принципиальная особенность заложена в природу гетерогенных фотохромных стекол?
4. Как зависит величина равновесного потемнения стекла от константы скорости потемнения и константы скорости обесцвечивания?
5. Как влияет температура на процесс потемнения фотохромных стекол?

3 Экспериментальная часть

3.1 Принцип действия спектрофотометра

Спектрофотометр Genesys2 предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твёрдых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм.

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

В монохроматический поток излучения поочерёдно вводятся «тёмная зона», расположенная на блоке светофильтров, контрольный образец и исследуемый образец.

При введении контрольного образца изменением ширины щели и чувствительности блока ФПУ автоматически устанавливается определенный уровень сигнала. При введении в поток излучения исследуемого образца световой поток изменяется пропорционально коэффициенту пропускания образца. С выхода блока ФПУ снимаются сигналы.

Коэффициент пропускания исследуемого образца τ рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{U - U_T}{U_K - U_T} \cdot 100,$$

где U_K – напряжение, пропорциональное световому потоку, падающему на образец; U – напряжение, пропорциональное световому потоку, прошедшему через образец; U_T – напряжение, пропорциональное темновому току блока ФПУ.

3.2 Устройство спектрофотометра

Общий вид спектрофотометра Genesys 2 представлен на рис. 3.1, где 1 – источник излучения, 2 – LCD экран, 3 – отсек для образцов, 4 – гнездо для карты памяти, 5 – клавиатура, 6 – переключатель контраста, 7 – включение питания, 8 – крышка принтера.

Оптическая схема спектрофотометра Genesys 2 представлена на рис. 3.2.

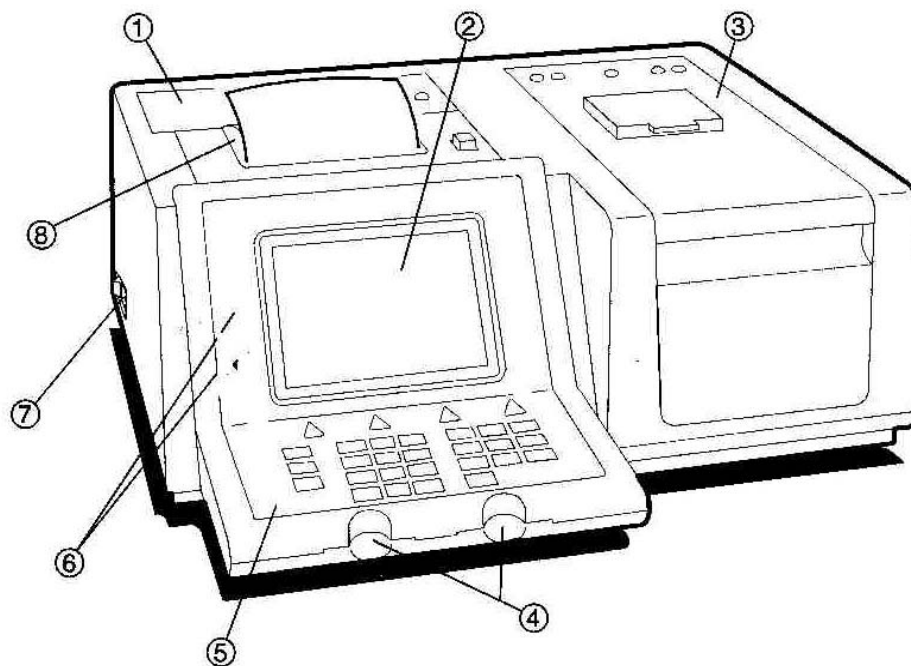
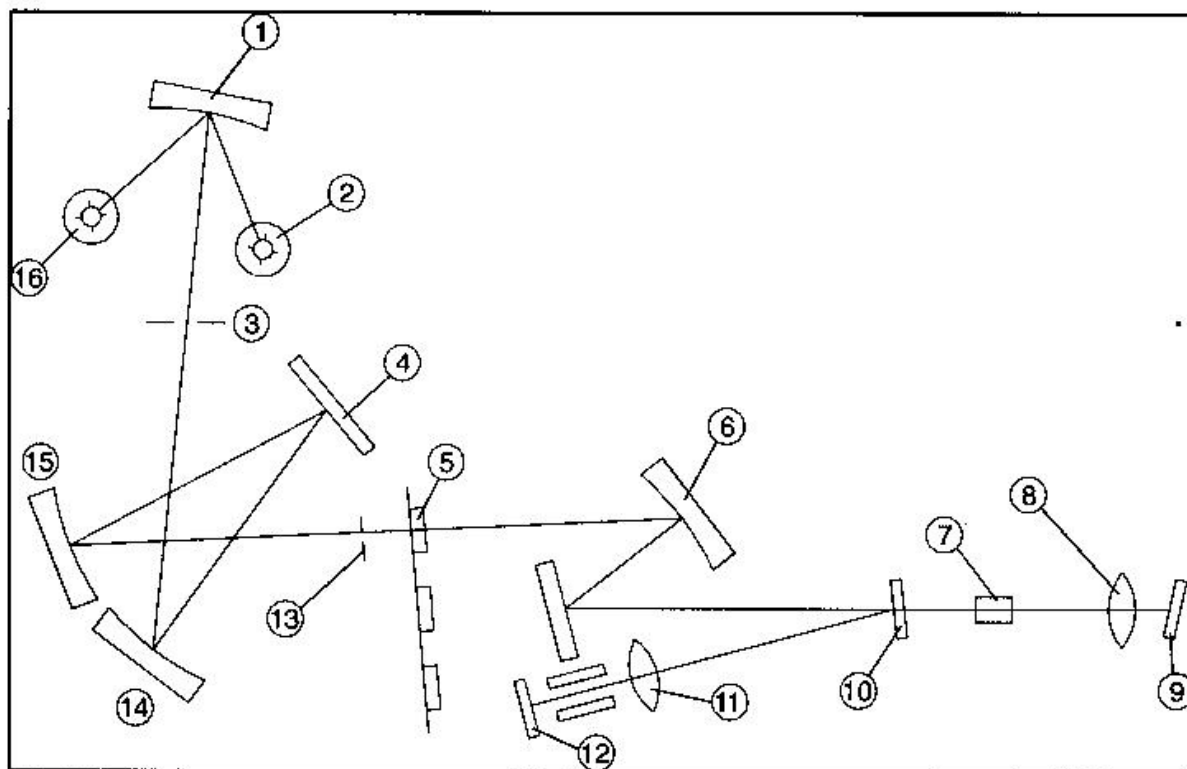


Рисунок 3.1 – Общий вид спектрофотометра Genesys 2



1 – плоское зеркало; 2 – вольфрамовая лампа; 3 – входная щель; 4 – дифракционная решетка; 5 – светофильтры; 6 – зеркало; 7 – исследуемый образец; 8 – конденсор; 9 – ФПУ исследуемого образца; 10 – светодетектор; 11 – линза; 12 – ФПУ эталонного образца; 13 – выходная щель; 14, 15 – вогнутые зеркала; 16 – дейтериевая лампа.

Рисунок 3.2 – Оптическая схема спектрофотометра Genesys2

Установка заданных оператором длин волн и сканированием спектра производится синхронным поворотом дифракционных решёток с помощью механизма сканирования от шагового двигателя. Источники излучения переключаются введением в световой поток плоского зеркала, закреплённого на оси шагового двигателя.

В режиме измерения уровень выходного сигнала, пропорционального световому потоку, падающему на образец, поддерживается в заданных пределах одновременным переключением входных и выходных щелей монохроматора. Для устранения высших порядков дифракции и уменьшения мешающего излучения в световой поток автоматически вводятся светофильтры с помощью механизма введения фильтров.

Регистрация сигнала производится модулем, содержащим ФПУ и аналого-цифровым преобразователем (АЦП), сигнал от которого поступает на контроллер и передается в ЭВМ.

Порядок работы

1. Включите системный блок.
2. Включите спектрофотометр (тумблер 7 на рис. 3.1). Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 10 минут после его включения.
3. На компьютере запустите браузер Mozilla Firefox и введите ссылку: <http://192.168.1.3/>.
4. Для работы в системе управления спектрофотометром необходимо ввести login (std) и пароль (std).
5. Установите в рабочее положение изучаемый образец, для этого нужно ввести положение платформы в миллиметрах (для контроля откройте крышку кюветного отделения).
6. Задайте параметры сканирования: шаг сканирования 1 нм, диапазон длин волн, режим сканирования – пропускание.

3.3 Блок-схема облучательной установки

Блок-схема установки для облучения фотохромных стекол приведена на рис. 3.1.

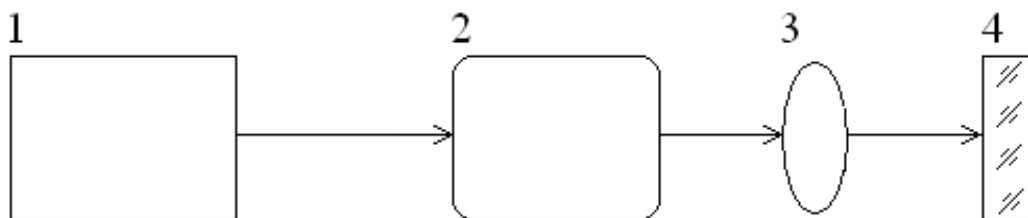


Рисунок 3.3 – Блок-схема облучательной установки:

- 1 – блок питания; 2 – лампа накаливания; 3 – линза; 4 – образец фотохромного стекла

3.4 Задание

1. Задайте диапазон длин волн (начало) 300, (конец) 1100 нм.
2. Запустите сканирование – кнопкой приступить. Сохраните полученные значения в формате xls.
3. Фотохромное оптическое стекло облучите лампой накаливания в течение 3 минут. И затем повторите пункт 2.
4. Далее образец релаксирует в течение 3 минут. Повторить пункт 2.
5. Определить пропускание фотохромного стекла в процессе потемнения и обесцвечивания. Данные измерений свести в таблицу 3.1

Таблица 3.1 – Определение степени потемнения и критерия релаксации фотохромного стекла (наименование стекла или образца)

Время измерения пропускания стекла, t , сек	Пропускание, τ , %	Оптическая плотность $D = -\lg \tau$

6. Рассчитать:

- начальную оптическую плотность D_0 ;
- степень потемнения $\Delta D_{180} = D_{180} - D_0$.

Критерий релаксации рассчитывается по формуле:

$$Kr = \frac{D_{180} - D^*_{180}}{D_{180} - D_0}$$

где D^*_{180} - оптическая плотность образца через 180с обесцвечивания.

Интенсивность падающего пучка ($Вт/см^2$) на образец, учитывая, что в данной установке выходная мощность пучка составляет 5% от номинальной мощности лампы.

Построить график зависимости оптической плотности от времени потемнения.

3.5 Содержание отчета

1. Титульный лист
2. Введение
3. Описание схемы спектрометра (ПК-10).
4. Результаты измерений (ПК-11, ПК-19).
5. Графики зависимости оптической плотности от времени потемнения фотохромных стекол (ПК-19).
6. Список используемой литературы

4 Рекомендуемая литература

1. Материалы электронной техники: Учебник для вузов / Владимир Васильевич Пасынков, Валерий Сергеевич Сорокин. - 4-е изд., стереотип. - М. : ДМК, 2002 ; СПб. : Лань, 2002. - 368 с.
2. Материалы электронной техники: Задачи и вопросы: Учебное пособие для вузов / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. - 2-е изд. - СПб. : Лань, 2003. - 208 с.
3. Никоноров Н.В. Оптическое материаловедение: Основы прочности оптического стекла: Учебное пособие, курс лекций / Никоноров Н.В., Евстропьев С.К. // СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 102 с.

Учебное пособие

Акрестина А.С., Кистенева М.Г., Симонова Г.В.

Исследование кинетических свойств фотохромных стекол

Методические указания к лабораторной работе
по дисциплине «Оптическое материаловедение»

Усл. печ. л. Препринт
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники
634050, г.Томск, пр.Ленина, 40