

文章编号: CN31-1363(2000)02-0254-05

AgX 光色玻璃退色动力学模型

刘 彤, 沈菊云, 陈学贤, 缪之训

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 以 AgX 光色玻璃中的胶体 Ag^0 转化为 Ag^+ 的转化几率 b 为基础, 推导了 AgX 光色玻璃的退色动力学模型: $T = 1 - B - kC_0 \exp(-bt)$, 并结合实测的退色动力学参数给出了这一模型的数学解法, 并将根据该理论模型绘制的退色动力学曲线与实测的退色动力学曲线进行了对比. 结果表明: 根据 AgX 光色玻璃中的转化几率 b 所推导出的退色动力学模型, 较好地解释了 AgX 光色玻璃的退色过程, 转化几率 b 较准确地表征了退色动力学的退色速度, 理论计算的退色动力学曲线与实测的退色动力学曲线完全吻合. 这进一步证明了本文提出的退色动力学模型及其所依赖的理论基础的正确性.

关 键 词: 光色玻璃; AgX; 退色动力学模型

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

AgX 光色玻璃是以基础玻璃成分具有异相结构为基本特征, 以光敏剂 AgX 为主体析出纳米分散颗粒并具有光致变色特性的无机非晶态光敏固体材料. AgX 光色过程的动力学特征研究是 AgX 光色玻璃的光致变色机理研究的重要组成部分, 因此研究 AgX 光色玻璃的光色动力学特性的变化规律, 对于研究 AgX 光色玻璃的组成、热历史和微观结构与其光学和光色性质之间的关系具有十分重要的意义.

早在 1967 年, Araujo 等人^[1]就以影响 AgX 光色玻璃光色变化的外界因素为基础提出了动力学模型: $dC/dt = k_d I_d A - (k_d I_d + k_f I_f + k_i)C$. 1993 年, 冯志坚等人^[2]用数学回归方法模拟了退色动力学过程, 并得出 $T = A + B \lg(t)$ 方程. 这些结果为光色玻璃的光色动力学的进一步研究奠定了基础, 但迄今对光色动力学的所有研究都没有解决光色动力学理论模型和光色动力学实测曲线相一致的问题, 因而既无法验证其理论的正确性, 也不能有效地解决实际研究中的具体问题.

本文以 AgX 光色玻璃中胶体 Ag^0 转化为 Ag^+ 的转化几率 b 为基础, 推导了 AgX 光色玻璃的退色动力学模型, 并与实测的退色动力学曲线进行了比较.

2 退色动力学模型的理论推导

2.1 玻璃光学性质的物理基础^[3]

收稿日期: 1999-04-19, 收到修改稿日期: 1999-05-26

作者简介: 刘 彤, 男, 1970 年生, 博士研究生

根据经典光学理论, 当强度为 I_0 的一束光垂直照射到介质上, 其强度转化为以下三部分, 即:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (1)$$

其中: I_0 为入射光的强度, I_R 为光到达介质界面上反射光的强度, I_A 为介质吸收的光的强度 I_T , 为透过介质的光的强度.

(1) 式也可写为:

$$\frac{I_R}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} = 1 \quad (2)$$

由于 (2) 式中左边三项分别为光通过介质时的反射率 R 、吸收率 A 、透过率 T , 因此 (2) 式可转化为:

$$T = 1 - R - A \quad (3)$$

2.2 AgX 光色玻璃的吸收和散射特征

光色玻璃学家^[4]认为, AgX 光色玻璃在玻璃形成和热处理过程中, 随着玻璃的分相, 形成了富 AgX 的纳米级晶态光敏颗粒. 光致变色正是入射激发光与光敏颗粒相互作用的结果. 因此入射光通过介质时的吸收是基础玻璃的吸收 A_b 和光敏颗粒的吸收和散射 A_p 共同作用的结果, 即:

$$A = A_b + A_p \quad (4)$$

那么, 其透过率可表示为:

$$T = 1 - R - A_b - A_p \quad (5)$$

2.3 AgX 光色玻璃光学透过率的数学表达

根据光致变色过程中银原子所起到的作用不同, 银在光色玻璃中的存在形式可分为以下三类: (1) 在 AgX 晶体中以 Ag^+ 的形式稳定存在, 对玻璃的吸收和散射作用可以忽略; (2) 形成稳定的胶体 Ag^0 颗粒, 对入射光产生一定的吸收和散射, 但对光色变化没有影响, 这种形式存在的胶体 Ag^0 称为稳定态的胶体 Ag^0 ; (3) 介于上述二者之间, 在激发光的作用下发生胶体 Ag^0 与 Ag^+ 的互变, 呈亚稳态存在, 是使玻璃产生光色可逆变化的直接载体, 这部分的胶体 Ag^0 称为亚稳态的胶体 Ag^0 . 根据上述观点, 在玻璃中胶体 Ag^0 的含量由以下两部分组成. 即:

$$Ag^0 = Ag_m^0 + Ag_i^0 \quad (6)$$

其中: Ag_m^0 是稳定态的胶体 Ag^0 , Ag_i^0 是亚稳态的胶体 Ag^0 .

那么, 胶体 Ag^0 对光的吸收和散射也同样可分为两部分, 即:

$$A_p = A_i + A_m \quad (7)$$

式中: A_i 为亚稳态的胶体 Ag^0 所产生的吸收和散射. A_m 为稳定态的胶体 Ag^0 所产生的吸收和散射.

所以, 光透过 AgX 光色玻璃的透过率可由下式来表示:

$$T = 1 - R - A_b - A_i - A_m \quad (8)$$

由于在光色变化过程中, 只有 A_i 是变量, R 、 A_b 、 A_m 均为常量, 若令 $B = R + A_b + A_m$, 则 (8) 式可变化为:

$$T = 1 - B - A_i \quad (9)$$

2.4 退色动力学模型的理论推导

在光色玻璃饱和和变暗的情况下, 亚稳态的胶体 Ag^0 的浓度达到最大, 设其浓度为 C_0 ,

假定在退色过程中, 外界条件恒定的情况下, 每个胶体 Ag^0 颗粒转化为 Ag^+ 的几率均等, 并设在单位时间内每个胶体 Ag^0 转化为 Ag^+ 的转化几率为 b , 那么, 在任一时刻 t 后的间隔 Δt 内亚稳态胶体 Ag^0 的浓度变化 ΔC 为:

$$\Delta C = -Cb\Delta t \quad (10)$$

式中: C —在时刻 t 时亚稳态胶体 Ag^0 的浓度

当 Δt 为无穷小时, (10) 可转化为:

$$dC/C = -bdt \quad (11)$$

对 (11) 两端求积分:

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} dC = \int_0^t (-b) dt \quad (12)$$

即:

$$\ln C - \ln C_0 = -bt \quad (13)$$

将 (13) 式整理, 得:

$$C = C_0 \exp(-bt) \quad (14)$$

设亚稳态胶体 Ag^0 对光的吸收和散射 A_i 与亚稳态胶体 Ag^0 的浓度 C 成正比, 设其比率为 k , 那么:

$$A_i = kC \quad (15)$$

将 (14) 式代入 (15) 式, 得:

$$A_i = kC_0 \exp(-bt) \quad (16)$$

将 (16) 式代入 (9) 式, 得 AgX 光色玻璃的退色动力学理论模型:

$$T = 1 - B - kC_0 \exp(-bt) \quad (17)$$

式中: B —与玻璃的反射、基础成分吸收以及稳定态胶体 Ag^0 的吸收和散射有关, k —与亚稳态胶体 Ag^0 的颗粒大小和形态有关, 表示亚稳态胶体 Ag^0 与它对照射光的吸收和散射之间的比例关系系数, b —转化几率, 与温度和光敏剂析晶形成的纳米晶体结构有关, 在数值上等于单位时间 (每秒) 内每个胶体 Ag^0 转化为 Ag^+ 的转化几率。

从 (17) 式可以看出: AgX 光色玻璃的退色曲线实际上是一个负指数曲线, 转化几率 b 为其指数系数. 这一模型与冯志坚等人建立的以对数为基础的退色动力学方程有着根本的区别。

3 结果和讨论

3.1 退色动力学理论模型的数学解法

AgX 光色玻璃的退色动力学的实测曲线如图 1 所示, 图中 T_d 为光色玻璃经激活光照射 5min 后的饱和变暗透过率, T_{hf} 为半复明透过率, 即 $(T_0 + T_d)/2$, 所对应的时间为半复明时间 τ_{hf} , T_f 为除去光照后经 5min 退色后玻璃的透过率. 根据其实测的物理意义, 当 $t = 0$ 时, $T = T_d$, 即:

$$T = T_d = 1 - B - kC_0 \exp(-b \times 0) = 1 - B - kC_0 \quad (18)$$

$$\text{当 } t = t_{hf} \text{ 时, } T = T_{hf} = 1 - B - kC_0 \exp(-b \times \tau_{hf}) \quad (19)$$

$$\text{当 } t = t_f \text{ 时, } T = T_f = 1 - B - kC_0 \exp(-b \times t_f) \quad (20)$$

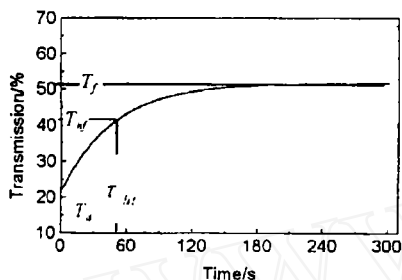


图 1 AgX 光色玻璃的退色动力学实测曲线
Fig. 1 Measured fading kinetics curve of photochromic glass containing AgX

将 (18) 式经变换后分别代入 (19) 式和 (20) 式，得：

$$T_{hf} = T_d + kC_0(1 - \exp(-b \times \tau_{hf})) \tag{21}$$

$$T_f = T_d + kC_0(1 - \exp(-b \times t_f)) \tag{22}$$

将 kC_0 看成一个未知数，由 (21) 式、(22) 式组成的方程组的解 kC_0 、 b 可用牛顿迭代法在计算机上求出。

3.2 实测曲线与理论计算的曲线的比较

表 1 为 F 系列的 AgX 光色玻璃的退色动力学参数，所得的三个对应方程分别为：

$$T_{F1} = 1 - 0.3485 - 0.4255\exp(-0.00484 \times t) \tag{23}$$

$$T_{F2} = 1 - 0.3372 - 0.4208\exp(-0.00729 \times t) \tag{24}$$

$$T_{F3} = 1 - 0.3464 - 0.3766\exp(-0.00986 \times t) \tag{25}$$

表 1 F 系列光色玻璃动力学参数

Table 1 Fading kinetics parameters of F-series photochromic glass containing AgX

Samples	Measured parameters				Calculated parameters		
	$T_0/\%$	$T_d/\%$	$T_f/\%$	τ_{hf}/s	B	b	kC_0
F1	86.3	22.6	55.2	285	0.3485	0.00484	0.4255
F2	88.3	24.2	61.7	194	0.3372	0.00729	0.4028
F3	84.8	27.7	63.4	144	0.34646	0.00986	0.3766

图 2 是 F 系列的 AgX 光色玻璃的退色动力学实测曲线与理论计算的退色动力学曲线的比较。从表 1 和图 2 可以得出：转化几率 b 与玻璃的退色速度有明显的正相关关系。图 2 还表明：F 系列的 AgX 光色玻璃的退色动力学实测曲线与理论计算的退色动力学曲线完全吻合，这说明模型 $T = 1 - B - kC_0\exp(-bt)$ 能较好地描述 AgX 光色玻璃的退色动力学过程，这同时也表明该模型所采用的理论基础是正确的，模型中所引入的转化几率 b 较准确地表征了 AgX 光色玻璃的退色速度。

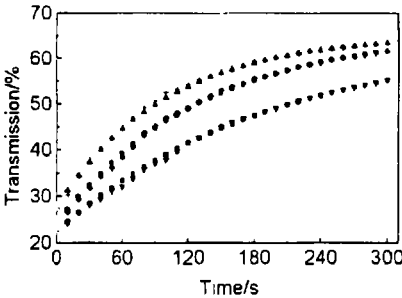


图 2 F 系列光色玻璃的退色动力学曲线
Fig. 2 Fading kinetics curves of F-series photochromic glasses containing AgX
▼ Measured curve of F1; ■ Calculated curve of F1;
◆ Measured curve of F2; ● Calculated curve of F2;
▲ Measured curve of F3; + Calculated curve of F3

4 结论

- 1. 以胶体 Ag^0 转化为 Ag^+ 的转化几率 b 为基础，推导了 AgX 光色玻璃的退色动力学模型： $T = 1 - B - kC_0\exp(-bt)$ ，转化几率 b 是表征 AgX 光色玻璃的退色速度的一个重要参数。
- 2. 结合退色动力学实测参数，用牛顿迭代法在计算机上给出了此动力学模型的数学解法。
- 3. 在 F 系列的 AgX 光色玻璃中，将根据理论计算所绘制的退色动力学曲线和实测退

色动力学曲线进行了比较, 比较结果表明两条曲线完全吻合, 这表明本模型能较好地解释 AgX 光色玻璃的退色动力学过程, 也进一步验证了本模型所采用的理论基础的正确性.

参考文献:

- [1] Araujo R J, Stooky R D. *Glass Ind.*, 1967, **48** (12): 687-691.
- [2] 冯志坚, 沈菊云, 李家治. 硅酸盐学报, 1993, **21**: 290-295.
- [3] 郑楚光, 柳朝晖. 弥散介质的光学特性及辐射传热. 武汉: 华中理工大学出版社, 1996. 22-23.
- [4] 守屋喜郎, 德永忍, 河谷辉雄. 窑业协会志, 1972, **80** (3): 121-127.

Fading Kinetics Model of Photochromic Glass Containing AgX

LIU Tong, SHEN Ju-Yun, CHEN Xue-Xian, MIAO Zhi-Xun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A fading kinetics model, $T = 1 - B - kC_0 \exp(-bt)$, was deduced on the basis of transition probability, b , of silver colloid forming silver ion, the solutions of the model were given by applying the measured fading kinetics parameters with a computer, and the measured fading kinetics curves and the calculated fading kinetics curves of F-series photochromic glass containing AgX were compared. The results indicate that the fading kinetics model preferably explains the fading process of the photochromic glass, and the transition probability, b , accurately expresses fading rate of fading kinetics. The calculated curves and measured curves of fading kinetics of F-series photochromic glasses containing AgX are almost similar. So these results further prove that the fading kinetics model is effective to explain the fading process, and the theory as the basis of the fading model is correct.

Key words photochromic glass; AgX; kinetics model; fading