

Стоит отметить тот факт, что главный управляющий программный код разработан для функционирования в нелинейном режиме, используя при этом общие принципы работы с системным ядром, делая в конечном итоге рассмотренный прибор измерения температуры, в сочетании с достаточно низкой себестоимостью, вполне приемлемой частью автоматического измерительного комплекса в составе АСУ (автоматическая система управления).

Литература

1. *Стильбанс Л. С.* Физика полупроводников / М., 1967.
2. *Ямный В. Е., Яновский В. П.* Основы автоматизации физического эксперимента / Минск: БГУ, 2004.
3. *ATMEL* Microcontroller AT90S4433 / 2002.
4. *ANALOG DEVICES* Monolithic Thermocouple Amplifiers with Cold Junction Compensation AD594/AD595 / 1997.
5. *ANALOG DEVICES* Micropower, Single and Dual Supply Rail-to-Rail Instrumentation Amplifier AD627 / 2001.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ФОТОНАВЕДЕННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНОМ СЛОЕ

Д. А. Фролова

Кислород воздуха оказывает влияние на фотопревращение полимеров, приводя к тушению электронно-возбужденных состояний и окислению компонентов полимерного материала [1;2]. При записи фотонаведенного двулучепреломления в полимерной пленке эти явления могут уменьшать максимально достигаемую величину анизотропии. Одним из таких типов регистрирующих материалов с фотонаводимым двулучепреломлением являются бензальдегидсодержащие полимеры, анизотропия в которых образуется за счет реакции сшивания бензальдегидных групп макромолекул под действием линейно-поляризованного УФ излучения.

Процесс записи двулучепреломления в слоях бензальдегидсодержащих полимеров описывают при помощи осцилляторной модели [3]. Она предполагает, что поляризованное УФ излучение поглощается ансамблем хаотически ориентированных осцилляторов. Возбуждение осциллятора A приводит к его превращению в осциллятор B , параллельный A и фотохимически неактивный. Одновременно с этим идет конкурирующий процесс переноса энергии с возбужденной частицы A^* на молекулярный кислород O_2 , в результате чего образуется синглетный кислород O_2^* , который, в свою очередь, вступает в реакцию фотосенсибилизированного окисления [4] частицы A .

Известно, что вероятность возбуждения частицы-осциллятора линейно поляризованным светом пропорциональна квадрату проекции напряженности электрического вектора волны на направление колебаний осциллятора, т.е. $\cos^2 \theta$, где θ – угол между осциллятором и электрическим вектором. Следствием этой зависимости является развитие ориентационной анизотропии осцилляторов A и образование анизотропного ансамбля осцилляторов B . При этом распределение продуктов реакции окисления AO_2 изотропно, так как синглетный кислород вступает в реакцию окисления независимо от ориентации в пространстве частиц A .

В случаях, когда ослабление интенсивности активирующего излучения по толщине полимерного слоя значительно, распределение света и реагентов по объему образца становится неравномерным.

Следствием этого является то, что в ходе фотохимических реакций концентрации веществ будут изменяться по-разному, и концентрации веществ и интенсивность активирующего излучения $I(y,t)$, являются функциями двух переменных – времени протекания реакции t и расстояния y данной точки от облучаемой поверхности образца. Распределение интенсивности света по толщине слоя определяется законом Бугера-Ламберта-Бера в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial I(y,t)}{\partial t} = -I(y,t)(\sigma_A A(y,t) + \sigma_B B(y,t)), \quad (1)$$

где σ_A и σ_B – сечения поглощения частиц A и B ; $A(y,t)$, $B(y,t)$ – их общие концентрации.

Система дифференциальных уравнений, определяющая превращение всех участников реакции, примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial A(\theta, y, t)}{\partial t} = -k_r A^*(\theta, y, t) - k_{ox} A(\theta, y, t)[O_2^*] \\ \frac{\partial A^*(\theta, y, t)}{\partial t} = \sigma_A I(y, t) A(\theta, y, t) \cos^2 \theta - k_r A^*(\theta, y, t) - k_t A^*(\theta, y, t)[O_2] \approx 0 \\ \frac{\partial [O_2^*]}{\partial t} = k_t A^*(y, t)[O_2] - k_{ox} A(y, t)[O_2^*] \approx 0 \\ \frac{\partial B(\theta, y, t)}{\partial t} = k_r A^*(\theta, y, t) \end{array} \right. , \quad (2)$$

где k_r – константа скорости образования фотопродукта B , k_t – константа скорости переноса энергии с осциллятора A^* в возбужденном состоянии на молекулярный кислород O_2 , k_r – константа скорости дезактивации возбужденного состояния A^* , k_{ox} – константа скорости окисления.

Синглетный кислород и частицы A^* – являются промежуточными продуктами данной многоступенчатой фотохимической реакции, т.е их количество достигает определенного уровня и не изменяется в силу установления баланса скоростей их образования и расходования, поэтому для решения системы (2) можно полагать, что скорость изменения их концентраций равна нулю.

В случае анизотропного поглощения активирующего излучения, создающего ориентационно-упорядоченное распределение частиц, уравнение (1) примет вид:

$$\frac{\partial I(y,t)}{\partial y} = -I(y,t) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} (A(\theta, y, t)\sigma_A \cos\theta + B(\theta, y, t)\sigma_B \cos\theta) \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (3)$$

где $\sigma_A \cos\theta$ и $\sigma_B \cos\theta$ – проекции сечения поглощения осцилляторов A и B на направление распространения светового пучка.

Вводя величину экспозиции $u(y)$ на удалении y от облучаемой поверхности слоя в момент времени t , получим закон поглощения в виде:

$$\frac{\partial u(y)}{\partial y} = -u(y) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} (\sigma_A A(\theta, u) + \sigma_B B(\theta, u)) \cos\theta d\theta d\varphi, \quad (5)$$

где $A(\theta, u) = \frac{A_0}{2\pi} \exp(-k_1 u(y) \cos^2 \theta)$ и $B(\theta, u) = \frac{A_0}{2\pi} k_2 (1 - \exp(-k_1 u(y) \cos^2 \theta))$,

$$k_1 \equiv \sigma_A \frac{k_r + k_t[O_2]}{k_r + k_t[O_2]}, \quad k_2 \equiv \frac{k_r}{k_r + k_t[O_2]}.$$

Проинтегрировав (5) по углам, можно получить уравнение для вычисления $u(y)$, зависящих от экспозиции H на облучаемой поверхности слоя:

$$\frac{\partial u(y)}{\partial y} = -\frac{A_0}{2} \left(\frac{\sigma_A - k_2 \sigma_B}{k_1} (1 - \exp(-k_1 u(y))) + \sigma_B k_2 u(y) \right) \quad (6)$$

Решение уравнения (6) дает при начальном условии $u(0) = H$ распределение экспозиции по толщине слоя с течением времени $H(y, t)$. Очевидно, что величина локального фотонаведенного двулучепреломления примет вид[3;5]:

$$\delta n(y, t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{A_0}{2} (R_A - k_2 R_B) \times \left(\frac{1 - \exp(-k_1 H(y, t))}{k_1 H(y, t)} - \frac{4}{\pi} \int_0^1 \sqrt{1 - \xi^2} \exp(-k_1 H(y, t) \xi^2) d\xi \right) \quad (7)$$

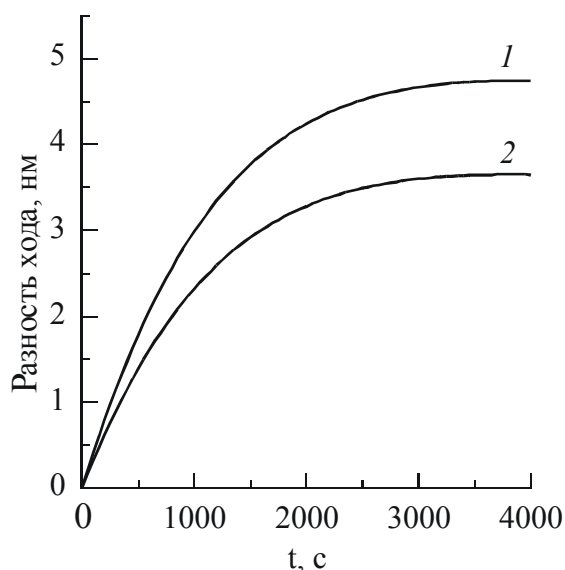


Рис. 1. Рассчитанные кинетики разности хода:

1 – в вакууме, 2 – в воздухе; $[O_2] = 510^{-3}$ моль/л,
 $n=1,5$; $A_0=1$ моль/л; $I_0 = 10$ мВт/см²

лучепреломление в слоях бензальдегидсодержащих полимеров толщиной 5–6 мкм, достигаемое в присутствии кислорода на 30% меньше, чем в вакууме. Экспериментально полученное значение составляет 35%.

Таким образом, моделирование записи двулучепреломления в воздухе дает возможность качественно объяснить влияние кислорода на развитие анизотропии в полимерном слое, а также позволяет выбрать условия для минимизации деструктивного влияния кислорода.

При визуализации двулучепреломляющих изображений существенна разность хода для ортогональных поляризаций зондирующего пучка:

$$\Delta(t) = \int_0^l \delta n(y, t) dy, \quad (8)$$

где l – толщина полимерного слоя.

Константы скоростей были оценены по литературным данным [6;7] для процессов образования и тушения синглетного кислорода. Расчетом показано (рис.1), что максимальное дву-

Литература

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Пер. с англ. В. Б. Иванова; Под ред. Н. М. Эмануэля. М., 1978.
2. Шляпнико В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / М., 1979.
3. Могильный В.В., Станкевич А.И. Двулучепреломление фоточувствительных полимерных слоев, наведенное линейно-поляризованным светом // Взаимод. излучений с твердым телом. Материалы V междунар. конф. Минск, 2003.–Ч.1.–С. 179.
4. Braun A. M., Oliveros E. Applications of singlet oxygen reactions: mechanistic and kinetic investigations // Pure&Appl. Chem. Vol. 62. 1990. P. 1467–1476.
5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики / Пер. с англ. С. Н. Бреуса, А. И. Головашкина, А. А. Шубина; Под ред. Г. П. Мотулевич. М., 1973.
6. Wilkinson L., Helman W.P., Ross A.B. Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 22. 1993. P. 113–262.
7. Wilkinson I., Brummer J. G. Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 10. 1981. P. 809–999.