

5. Мартинович Г.Г., Черенкевич С.Н. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. 2004. № 1. С. 28.
6. Ghiselli A., Serafini M., Natella F., Scaccini C. // Free Radic. Biol. Med. 2000. Vol. 29. P. 1106.
7. Malliaraki N., Mpliamplias D., Kampa M. et al. // BMC Nephrol. 2003. Vol. 4. P. 4.
8. Prior R.L., Cao G. // Free Radic. Biol. Med. 1999. Vol. 27. P. 1173.
9. Ballatori N., Truong A.T. // Am. J. Physiol. 1992. Vol. 263. P. G617.
10. Bellomo G., Vairetti M., Stivala L. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1992. Vol. 89. P. 4412.
11. Costantini P., Chernyak B.V., Petronilli V., Bernardi P. // J. Biol. Chem. 1996. Vol. 271. P. 6746.

Поступила в редакцию 17.05.2004.

*Григорий Григорьевич Мартинович* – младший научный сотрудник кафедры биофизики.  
*Сергей Николаевич Черенкевич* – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биофизики.

УДК 535.21:539.21

А.И. СТАНКЕВИЧ, В.В. МОГИЛЬНЫЙ

### МОДУЛЯЦИЯ ТОЛЩИНЫ И ПЛОТНОСТИ ПРИ ФОТОСШИВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ

The numerical simulation of the periodic surface photorelieves and the modulation of the material density under photocrosslinking is carried out for polyvinylcinnamate. The recording of relief-phase holograms with resolution about  $250 \text{ mm}^{-1}$  is feasible in accordance with the calculations taking into account the experimental results. There are no restrictions on a reproduction of the higher spatial frequencies for a volume modulation of the refractive index.

Фотопревращения полимерных фоточувствительных материалов в твердом состоянии вызывают их механическую деформацию, приводящую к образованию поверхностных рельефов и модуляции плотности слоев [1–3]. Деформации возникают в связи с механическими напряжениями, причины которых могут быть различными: ориентационное перераспределение частиц материала [4], изменение молекулярного объема в результате фотопревращения [1]. Все эти процессы способны в той или иной степени вызывать эффект фазовой оптической записи в виде модуляции толщины регистрирующего слоя или показателя его преломления. Устойчивость такого эффекта в значительной степени определяется скоростью диффузионной релаксации (поступательной и вращательной) частиц материала. Поэтому для необратимой записи стабильных фазовых изображений на основе фотоиндуцированных деформаций наиболее перспективны фотосшиваемые полимерные материалы, в которых по мере роста степени фотопревращения происходит эффективное подавление диффузионных процессов.

Фотосшивание вызывает сжатие (усадку) полимерного материала [5], очевидно, в результате ограничения тепловой подвижности макромолекул, сопровождаемого отрицательным давлением энтропийной природы. Величина давления достаточна для развития усадки непосредственно в процессе экспонирования, что позволяет рассматривать возникающую деформацию в упругом приближении.

В настоящей работе проводится численное моделирование деформаций фотосшиваемых слоев при пространственно-периодическом экспонировании с целью определения достижимой глубины, частотной зависимости мо-

дуляции толщины и показателя преломления, а также поиска условий улучшения этих характеристик.

Будем считать, что на оптически тонкий полимерный слой действует световое поле с одномерной модуляцией интенсивности. Ограничиваясь двумерной картиной деформации, разобьем сечение слоя, перпендикулярное направлению однородности светового поля, на элементарные ячейки с единичной стороной. В экспонированных ячейках из-за образования шишков возникают начальные напряжения сжатия  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  (в изотропном случае они равны между собой). Согласно закону Гука напряжения связаны с деформацией следующими выражениями:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad \tau = G \operatorname{tg} \gamma \approx G\varepsilon, \quad (1)$$

где  $\sigma$  и  $\tau$  – нормальное и тангенциальное напряжения,  $E$  и  $G$  – модули сжатия и сдвига материала,  $\varepsilon$  – относительная деформация. Для единичной ячейки и малых углов  $\operatorname{tg} \gamma \approx \varepsilon$ .

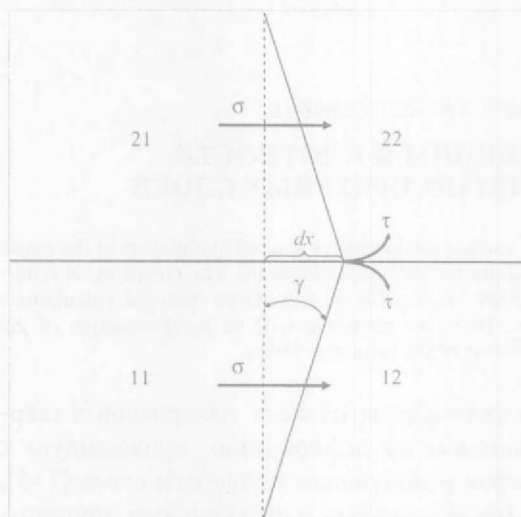


Рис. 1. Схема смещения узла по оси абсцисс за счет нормальных и тангенциальных напряжений

Равновесное состояние всех ячеек будем находить путем последовательных приближений: одна итерация разделяется на два согласованных действия – определение изменения геометрии ячеек через заданные напряжения и нахождение новых напряжений с учетом деформации ячеек. Выделим группу из четырех соседних ячеек с общим узлом (рис. 1). Для упрощения расчета новых координат узла внешние границы этой группы ячеек в течение итерации будем считать фиксированными. Пусть под действием возникающих при экспонировании напряжений узел смещается

вдоль осей  $x$  и  $y$  на  $dx$  и  $dy$  соответственно (на рис. 1 показано смещение только вдоль оси  $x$ ). Так как размеры ячейки взяты единичными, то  $dx = \varepsilon = \operatorname{tg} \gamma$ . Напряжения в ячейках изменятся за счет деформации таким образом, что результирующие для соответствующих пар ячеек станут равными нулю. Тогда смещения координат узла ячеек можно определить по уравнениям:

$$dx = \frac{2(\Delta\sigma_x - \mu \Delta\sigma_y + \Delta^*\tau_x)}{E_{11} + E_{12} + E_{21} + E_{22} + G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}}, \quad (2)$$

$$dy = \frac{2(\Delta^*\sigma_y - \mu \Delta^*\sigma_x + \Delta\tau_y)}{E_{11} + E_{12} + E_{21} + E_{22} + G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}},$$

где для ячеек с индексами 11, 12, 21, 22 через  $\Delta$  обозначена последовательность знаков при суммировании напряжений +, -, +, -, а через  $\Delta^*$  – последовательность знаков +, +, -, -,  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Смещаясь на одну ячейку сначала по строкам, а затем и по столбцам, можно вычислить величины  $dx$  и  $dy$  для всех узлов, тем самым определяя новые границы ячеек. Используя эти значения, можно рассчитать новые  $\sigma$  и  $\tau$  для каждой ячейки с учетом произошедшей деформации. Затем с по-

мощью этих величин  $\sigma$  и  $\tau$  по уравнениям (2) определяем новые  $dx$  и  $dy$  и так далее до заданной точности.

Применимость предложенной расчетной процедуры была подтверждена сопоставлением вычисленной и экспериментально измеренной кривой передачи модуляции освещенности фоторельефом, образующимся на поверхности слоя фотосшивающегося поливинилциннамата [6]. Для проведения эксперимента готовили полимерный слой толщиной 20 мкм на кварцевой подложке (период штрихов  $d=20-80$  мкм) путем полива раствором поливинилциннамата в хлороформе с последующей сушкой в течение суток при 293 К. Образец экспонировали со стороны подложки в течение 10 мин излучением лампы ДКСШ-1000 через фильтр УФС-6. Толщину слоя и амплитуду модуляции рельефа  $\Delta l$  определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. На рис. 2 представлены экспериментальные данные (точки) и расчетные кривые для разных начальных напряжений в экспонированном материале и величины толщины полимерного слоя. Модули сдвига и сжатия полимера рассчитывали по аддитивной схеме [7]. Полученные значения  $E=4,15 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> и  $G=1,55 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> практически равны параметрам полиметилметакрилата, поэтому коэффициент Пуассона был взят такой же, как и в случае полиметилметакрилата ( $\mu=1/3$ ). Распределение начальных напряжений считали идентичным по форме распределению освещенности (прямоугольным), их максимальные значения задавали в виде доли модуля сжатия полимера. Кривые 1–3 на рис. 2 демонстрируют подбор величины начального напряжения. Для  $\sigma=E/104$  наблюдается наилучшее совпадение экспериментальной (точки) и расчетной (кривая 2) зависимостей.

Высота фоторельефа и пропорциональные ей значения функции передачи модуляции слоев толщиной  $\sim 20$  мкм падают с уменьшением периода, начиная с 80 мкм. Основной причиной такого падения являются деформации сдвига, возникающие при усадке сшитого полимера: с одной стороны, создаваемые ими напряжения препятствуют этой усадке; с другой – они «увлекают» неэкспонированный материал вслед за экспонированным,

уменьшая глубину модуляции рельефа. Понижение уровня поверхности непереработанного материала стимулируется также поперечным сжатием подвергшихся световому воздействию соседних объемов, которые «растягивают» заключенный между ними материал. Данный эффект должен ослабляться по мере приближения к жесткой подложке, что может создать предпосылки к смещению падающей части кривой передачи модуляции в область меньших периодов.

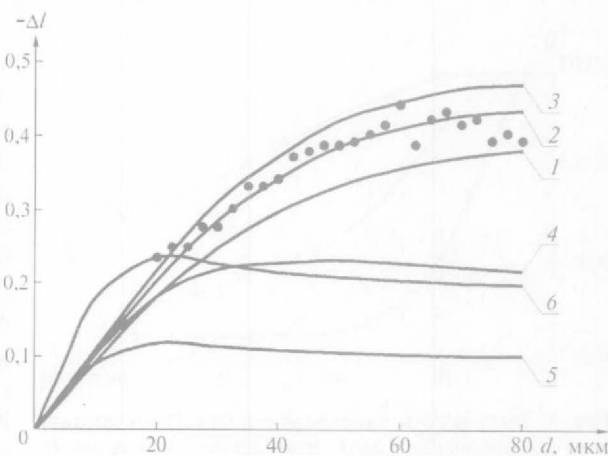


Рис. 2. Зависимость амплитуды фоторельефа на поверхности полимерного слоя от пространственного периода. Толщина слоя 20 мкм (1–3), 10 мкм (4), 5 мкм (5, 6). Начальные напряжения соответствуют  $E/110$  (1),  $E/104$  (2, 4, 5),  $E/100$  (3),  $E/52$  (6). Экспериментальные значения представлены точками



Действительно, из расчетных кривых 2, 4, 5 на рис. 2 видно, что снижение толщины слоя приводит к примерно пропорциональному уменьшению амплитуды модуляции для больших периодов, но для малых различие значительно меньше либо совсем отсутствует. Модули материала подложки приблизительно в 10 раз больше, чем у полимера, и в слоях, близких к подложке, поперечные деформации слабы, что сказывается на форме фоторельефа тем больше, чем тоньше слой. Увеличивая начальные напряжения (этого можно добиться более продолжительным экспонированием) для тонких слоев, можно получить функцию передачи модуляции «лучшей формы» (кривая 6, рис. 2). Считая амплитуду поверхностного рельефа ~ 0,1 мкм достаточной для получения рельефно-фазовых голограмм, на основании полученных результатов можно утверждать, что слои полимеров, подобных поливинилциннамату, способны обеспечить полосу передаваемых фоторельефом пространственных частот до 250 мм<sup>-1</sup>.

Не вызывает сомнений, что деформации играют существенную роль при записи голограмм в объеме фотосшиваемых полимеров [5], однако количественные оценки их вклада нам не известны. Предлагаемый подход к моделированию фоторельефов позволяет рассчитать также изменение плотности материала в объеме слоя. Так как процедура расчета равновесного состояния системы включает определение координат узлов ячеек, нетрудно вычислить изменение их объема и относительное изменение плотности материала ( $\Delta\rho_{отн}=\Delta\rho/\rho$ ). Соответствующая величина показателя преломления может быть найдена с помощью выражения [8]:

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

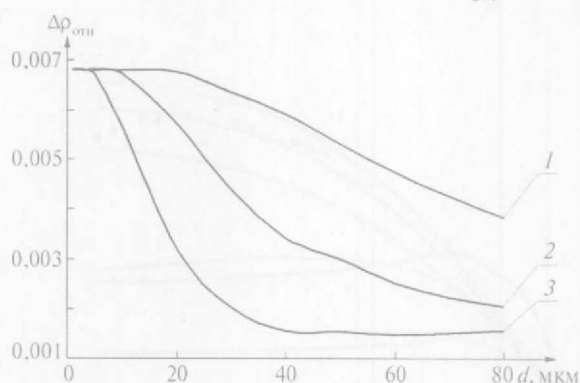


Рис. 3. Зависимость изменения относительной плотности от периода для слоя, помещенного между двумя кварцевыми стеклами.  
Толщина полимерного слоя 20 мкм (1), 10 мкм (2), 5 мкм (3)

На рис. 3 представлена зависимость амплитуды модуляции относительной плотности в среднем сечении от пространственного периода для полимерных слоев различных толщин. Чтобы исключить влияние рельефообразования, расчет  $\Delta\rho_{отн}$  проводили для слоев, находящихся между двумя кварцевыми подложками. Распределение начальных напряжений задавали синусоидальным (в максимумах  $\sigma=E/104$ ), моделируя рас-

пределение интенсивности света при его интерференции во время записи объемных голограмм. Как видно из рис. 3, зависимость  $\Delta\rho_{отн}$  от периода противоположна таковой для поверхностных фоторельефов. Очевидно, это связано с влиянием жестких границ слоев, уменьшающих величину поперечной относительной деформации материала тем значительнее, чем больше период. Эффект, естественно, более выражен в слоях меньшей толщины. При этом пространственная частота модуляции  $\rho$  и  $n$  ограничений сверху не имеет. Полученные в расчетах величины  $\Delta\rho_{отн}$  соответствуют амплитуде модуляции показателя преломления порядка 0,001, что вполне достаточно для эффективной записи объемных голограмм на таких материалах.

Предложенная процедура численного моделирования деформаций полимерных слоев при фотосшивании позволила провести расчет функций передачи модуляции освещенности поверхностными фоторельефами и вариациями плотности материала в объеме слоя. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для фоторельефов показало их удовлетворительное соответствие и позволило оценить развивающиеся при фотосшивании механические напряжения. Расчетным моделированием определены условия расширения полосы передаваемых фоторельефом пространственных частот до  $250 \text{ мм}^{-1}$  (жесткая подложка, небольшая  $\sim 5$  мкм толщина слоя). Вычисленная амплитуда модуляции плотности в объеме при уровне напряжений, создающих экспериментально наблюдаемый рельеф, обеспечивает модуляцию показателя преломления  $\sim 0,001$ , достаточную для записи эффективных объемных голограмм.

1. Могильный В.В., Грицай Ю.В., Ковалев С.В. // Журн. техн. физ. 1999. Т. 69. № 8. С. 79.
2. Mogilny V.V., Gritsai Y.V., Lazareva A.M. // Proceed. SPIE. 1996. Vol. 2890. P. 64.
3. Станкевич А.И., Могильный В.В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2003. № 3. С. 13.
4. Bublitz D., Fleck B., Wenke L. // Appl. Phys. B. 2001. Vol. 72. P. 931.
5. Передерева С.И., Козенков В.М., Кисилица П.П. Фотополимеры для голографии. Несеребряные и необычные среды для голографии / Под ред. В.А. Барачевского. Л., 1978. С. 51.
6. Reiser A., Egerton P.L. // Photogr. Sci. Eng. 1979. Vol. 23. № 3. P. 144.
7. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
8. Могильный В.В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение: Курс лекций. Мн., 2003. С. 58.

Поступила в редакцию 14.06.2004.

*Александр Ильич Станкевич* – старший научный сотрудник кафедры физической оптики.  
*Владимир Васильевич Могильный* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики.

УДК 539.194:678.623

*М.А. КСЕНОФОНТОВ, Л.Е. ОСТРОВСКАЯ, Д.С. УМРЕЙКО, В.С. ВАСИЛЬЕВА,  
 А.С. ХАТЕНКО*

### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИБЕНЗОЛОВ

The character of internal force field alteration of dioxybenzol molecule was analyzed depending on aggregative and reciprocity disposition hydroxogroupes. The force field of resorcinol, pyrocatechin and hydroquinone was suggested, which can be used in calculating of vibrational spectrums of other replaced dioxybenzols or its mixtures.

Диоксибензолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон), имеющие общую химическую формулу  $C_6H_4(OH)_2$ , но отличающиеся по своей структуре взаимным расположением ОН-групп по отношению к бензольному кольцу, являются исходным элементом построения более сложных органических соединений, широко используемых в народном хозяйстве. Примером могут служить ароматические углеводороды в сложных ассоциированных смесях – продукты переработки горючих ископаемых (торфа, сланцев, бурого угля и др.). Естественно, возникает потребность в анализе их состава и свойств, которые могут меняться в зависимости от условий и режимов разложения.

