

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ХИМИЧЕСКАЯ  
ФИЗИКА

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

6

---

МОСКВА · 1985

УДК 771.534.21

**ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ  
ФОТООКИСЛЕНИИ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ**

Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я.

Реакции с участием синглетного кислорода, протекающие в полимерных слоях, давно привлекают внимание исследователей. Во многих случаях это обусловлено ролью синглетного кислорода в фоторазрушении полимеров. В связи с этим исследования в основном проводятся в направлении выяснения эффективности его тушения различными соединениями. Однако в последнее время реакции фотоокисления синглетным кислородом нашли применение как первичные процессы при некоторых способах записи информации. Например, в [1] предлагается использовать фоторефракцию, наблюдающуюся при сенсibilизированном фотоокислении полиаценовых соединений в твердых полимерных слоях, для записи фазовых трехмерных голограмм.

Известен способ записи плоских рельефно-фазовых голограмм на слоях аморфных термопластических полимеров, при котором в качестве первичного процесса используется сенсibilизированное фотоокисление абиетиновой кислоты или эргостерина. В этом случае изображение создается в результате модуляции коэффициента поверхностного натяжения слоя при его экспозиции. Визуализация изображения осуществляется нагреванием экспонированного термопластического слоя до температуры размягчения или при частичном растворении в некоторых растворителях, например петролейном эфире. При этом скрытое изображение преобразуется в геометрический рельеф поверхности полимерного слоя [2].

Кинетика сенсibilизированного фотоокисления абиетиновой кислоты и эргостерина, а также вопросы, связанные с влиянием диффузии синглетного кислорода в полимерном слое на скорость фотоокисления, рассмотрены в ряде работ [3–5]. Однако в этих работах исходили из предположения о достаточной насыщенности слоев молекулярным кислородом, что может быть справедливо, если диффузия кислорода в полимерный слой превышает его расход при фотоокислении или при условии, что концентрация кислорода в слое значительно выше концентрации фотоокисляемого соединения.

В настоящей работе рассмотрен случай, когда концентрация кислорода в полимерном слое ниже концентрации окисляемого соединения с целью исследования диффузионных характеристик молекулярного кислорода в аморфных полимерных слоях и выявления особенностей применения таких слоев для записи изображения.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

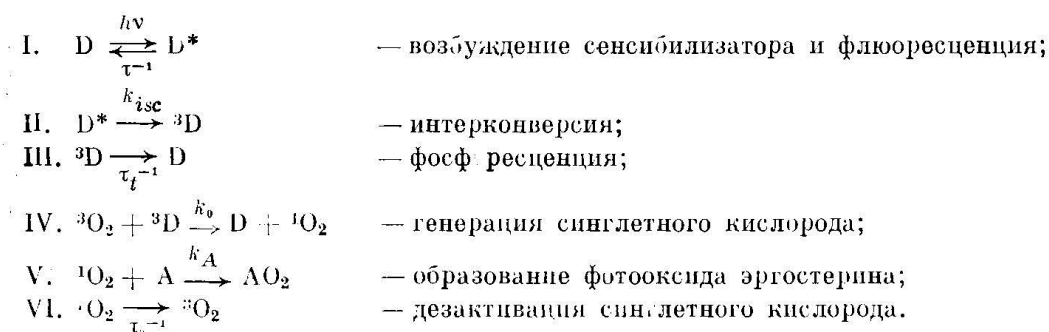
В данной работе продолжены исследования ранее описанных аморфных полимерных слоев [5], полученных высушиванием раствора термопластического сополимера (винилбутиловый эфир, бутилметакрилат и метакриловая кислота 1:1,5:5 мол. доли), эргостерина и эозина в хлороформе на кварцевых подложках при 353 К в течение 2 мин. Толщина слоев составляла 1,5–2 мкм. Концентрация эргостерина в слое  $(2-12) \cdot 10^{-2}$  моль/л, эозина —  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Слои экспонировали пучком света от лампы ДРШ-250 через светофильтры БС-8 или ЖС-18. Измерение интенсивности света в плоскости светочувствительного слоя осуществляли с помощью измерителя мощности ИМО-2 и ферриоксалатного актинометра (при экспонировании через синий светофильтр). Интенсивность света ртутной лампы регулировали с помощью калиброванных сеточных ослабителей.

При облучении слоев на воздухе видимым светом, поглощаемым эозином, протекает реакция сенсibilизированного фотоокисления эргостерина, что приводит к уменьшению оптической плотности слоев в УФ-области (область поглощения эргостерина). Спектр поглощения в видимой области, определяемый эозином, не изменяется. В отличие от предыдущих работ [3–5], регистрацию кинетики фотоокисления осуществляли непрерывно. Для этого использовали дополнительный источник света — водородную лампу ДВС-25, излучение которой проходило через исследуемый слой, а затем через монохроматор SPM-2 на длине волны ( $\lambda_m=295$  нм) поглощения эргостерина. По мере уменьшения оптической плотности эргостерина интенсивность прошедшего через слой излучения водородной лампы увеличивалась, что и регистрировалось с помощью ФЭУ-39, усилителя У2-8 и самописца ЛКД4-003.

### ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА. ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Реакции сенсibilизированного фотоокисления к настоящему времени хорошо известны и, кроме того, изучены нами для описываемых слоев [3–5]. Механизм сенсibilизированного фотоокисления эргостерина может быть представлен следующей известной схемой:



В соответствии с принятой схемой кинетика реакций, протекающих при облучении, с учетом диффузии атмосферного кислорода в слой, описывается системой уравнений:

$$\frac{d[D^*]}{dt} = \varepsilon[D]I_0 \exp(-\varepsilon[D]x) - [D^*] \left( \frac{1}{\tau} + k_{isc} \right) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d[{}^3D]}{dt} = k_{isc}[D^*] - [{}^3D] \left( \frac{1}{\tau_t} + k_0[{}^3O_2] \right) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k_0[{}^3D][{}^3O_2] - [{}^1O_2] \left( \frac{1}{\tau_0} + k_A[A] \right) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A][{}^1O_2], \quad (4)$$

$$\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = -k_0[{}^3O_2][{}^3D] + \frac{[{}^1O_2]}{\tau_0} + G \frac{d^2[{}^3O_2]}{dx^2}. \quad (5)$$

В квадратных скобках указаны концентрации компонентов в основном и возбужденном состояниях,  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции красителя,  $I_0$  — интенсивность облучающего света,  $x$  — расстояние вглубь от поверхности слоя,  $G$  — коэффициент диффузии атмосферного кислорода в слой.

Уравнения (1)–(3) являются квазистационарными, так как времена достижения квазиравновесной концентрации возбужденных состояний весьма малы. Уравнение (5) решается при наличии граничных условий:

$$[{}^3\text{O}_2] |_{x=0} = \text{const} \quad (6)$$

(у поверхности слоя концентрация кислорода постоянная); поток кислорода на поверхность  $x=d$  ( $d$  – толщина слоя) равен нулю, так как на ней кислород не расходуется, т. е.

$$d[{}^3\text{O}_2]/dx |_{x=d} = 0. \quad (7)$$

Система уравнений (1)–(7) легко решается при условии постоянства концентрации кислорода в слое и малой оптической плотности красителя. При невыполнении этих условий аналитическое решение усложняется, вследствие чего задачу решали численными методами с помощью ЭВМ-М4030.

Был поставлен численный эксперимент с целью выявления закономерностей в реакциях сенсibilизированного фотоокисления, что позволило бы найти метод расчета коэффициента диффузии молекулярного кислорода в полимерном слое. При проведении численного эксперимента константы скоростей реакций I–VI выбирали близкими к экспериментальным величинам. Варьировали интенсивность света  $I_0$ , коэффициент диффузии  $G$ , толщину слоя  $d$  и ряд других параметров. Интенсивность света изменяли в интервале  $6 \cdot 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup>·с ( $10^{-6}$  моль·см/л·с) –  $6 \cdot 10^{17}$  квант/см<sup>2</sup>·с ( $10^{-3}$  моль·см/л·с). Оптическая плотность в области поглощения красителя составляла 0,05–0,2. Коэффициент диффузии  $G$  варьировали в пределах  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с –  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, что по порядку величины соответствует коэффициенту диффузии синглетного кислорода в этих же слоях [5].

В работе рассмотрена кинетика уменьшения оптической плотности (усредненной по толщине концентрации эргостерина), а также профиль протекания фотохимической реакции по толщине слоя.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение концентрации эргостерина и кислорода по толщине полимерного слоя для различных времен облучения, получено численным методом и представлено на рис. 1. Аналогичные кривые получены для других наборов варьируемых параметров. Как видно из рис. 1, численный эксперимент позволяет выделить три участка в процессе фотоокисления. На первом участке происходит удаление кислорода из слоя в результате реакции фотоокисления. Поскольку выполняется соотношение  $[{}^3\text{O}_2] \ll \ll [A]_0$ , то процесс на этом участке можно приближенно описать в предположении  $[A] = \text{const}$  и в отсутствие диффузии кислорода из атмосферы:

$$\frac{d[{}^3\text{O}_2]}{dt} = - \frac{k_A[A]}{(\tau_0)^{-1} + k_A[A]} \frac{k_0[{}^3\text{O}_2]}{(\tau_l)^{-1} + k_0[{}^3\text{O}_2]} \frac{k_{isc}}{(\tau)^{-1} + k_{isc}} \times \\ \times \varepsilon[D]I_0 \exp(-\varepsilon[D]x) = -c_0 \frac{k_0[{}^3\text{O}_2]}{(\tau_l)^{-1} + k_0[{}^3\text{O}_2]}. \quad (8)$$

В начальный период времени облучения  $k_0[{}^3\text{O}_2] \gg 1/\tau_l$  и решением уравнения (8) является

$$[{}^3\text{O}_2] = [{}^3\text{O}_2]_0 - c_0 t. \quad (9)$$

Далее по мере уменьшения концентрации кислорода процесс будет описываться выражением:

$$\frac{1}{k_0 \tau_l} \ln \frac{[{}^3\text{O}_2]}{[{}^3\text{O}_2]_0} + [{}^3\text{O}_2] - [{}^3\text{O}_2]_0 = -c_0 t. \quad (10)$$



Таким же выражением будет описываться кинетика фотоокисления эргостерина при глубинах превращения реакции  $\Delta[A] < [^3O_2]_0$ .

На втором участке процесса фотоокисления (см. рис. 1) происходит формирование приповерхностного слоя толщиной  $x_{кр}$ , в пределах которого фотоактивное соединение окисляется полностью. При этом профиль распределения концентрации кислорода по толщине изменяется слабо. На

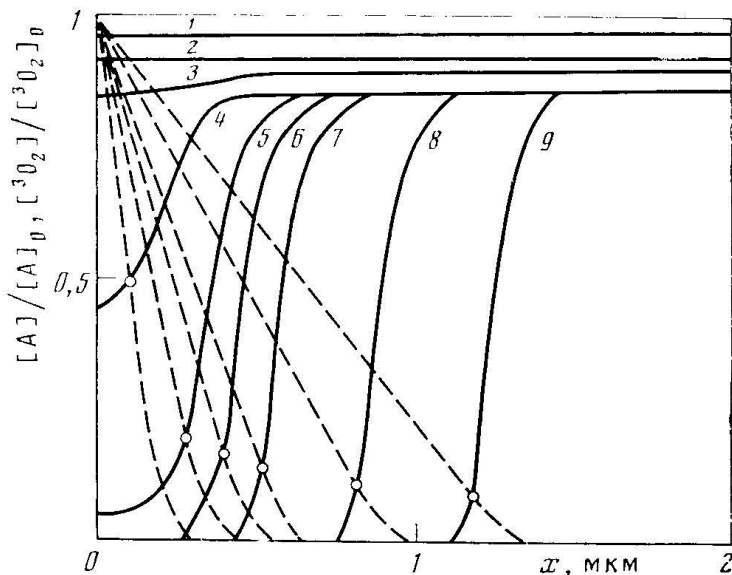


Рис. 1. Относительное распределение концентрации эргостерина (сплошные кривые) и кислорода (пунктирные) по толщине слоя от времени облучения при  $I_0=10^{-4}$  моль·см/лс,  $G=10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $K=10^3$  см<sup>-1</sup>,  $[^3O_2]_0=10^{-2}$  моль/л,  $[A]_0=8 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Времена облучения: 1 — 0,13; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,5; 5 — 4,5; 6 — 13,5; 7 — 30; 8 — 39, 9 — 57 с

всем участке, где выполняется условие  $[^3O_2] > 1/k_0\tau_i$ , скорость реакции фотоокисления практически не зависит от расстояния  $x$ , вследствие чего формируется «ступенька» в распределении  $[A](x)$ . Третий участок процесса — фотоокисление при полностью сформированной ступеньке.

Как второй, так и третий участки процесса фотоокисления лимитируются диффузионным потоком кислорода через поверхность слоя. В то время как ширина приповерхностного слоя  $x_{кр}$  заметно уменьшается с увеличением интенсивности облучения, процесс фотоокисления на третьем участке не зависит от интенсивности облучения при больших значениях  $I_0$ .

Чем выше интенсивность  $I_0$ , тем круче зависимость  $[A](x)$  на границе ступеньки. Расходование кислорода также осуществляется только на границе ступеньки, так как  $[A] \approx 0$  при  $x < x_{кр}$ , а  $[^3O_2] \approx 0$  при  $x > x_{кр}$ . Этот факт приводит к тому, что на участке  $x < x_{кр}$  выполняется условие постоянства потока кислорода, т. е.  $d[^3O_2]/dx = \text{const}$ . Это позволяет производную заменить дробью  $[^3O_2]/x_0$ , где  $x_0$  — точка пересечения прямой  $[^3O_2](x)$  с осью абсцисс. Введем соотношение  $x_{кр} = \beta x_0$ , где  $\beta \approx 1$  при высоких интенсивностях  $I_0$  и больших временах облучения. Изменение оптической плотности слоя в области поглощения эргостерина в этом случае можно описать следующим образом:

$$\frac{d[A]}{dt} = G \frac{d[^3O_2]}{dx} = -G \frac{[^3O_2]_0}{x_0}, \quad (11)$$

$$\text{где } d[A] = -[A]_0(1-\alpha)dx;$$

$$\alpha = [^3O_2]_0/[A]_0. \quad (12)$$

Поскольку наблюдается движение ступеньки с координатой  $x = x_{кр}$ , то  $dx = dx_{кр}$ ;  $[A]_0(1-\alpha)dx_{кр}/dt = G\beta[^3O_2]_0/x_{кр}$ .

Решение для движения границы ступеньки находим в виде

$$x_{кр}(t) = [x_{кр}^2(0) + (2G\beta\alpha t / (1-\alpha))]^{1/2}. \quad (13)$$

Оптическая плотность слоя в этом случае может быть найдена по формуле

$$D = \epsilon_{\lambda} [A]_0 (1-\alpha) (d-x) = D_0 (1-\alpha) (1-(x/d)), \quad (14)$$

где  $\epsilon_{\lambda}$  — коэффициент экстинкции окисляемого соединения на длине волны регистрации;  $D_0$  — оптическая плотность необлученного слоя.

Отметим, что формула (14) справедлива начиная со времени, при которых ступенька (рис. 1) уже сформирована — этот момент соответствует времени  $t=0$ .

Из (14) легко получить удобное для использования выражение

$$(1 - (D/D_0(1-\alpha)))^2 d^2 = x_{кр}^2 + (2G\beta\alpha t / (1-\alpha)), \quad (15)$$

которое позволяет из экспериментальной зависимости  $D(t)$  найти  $x_{кр}$  и  $G$ . Величина  $\alpha$  находится из первого участка кинетики фотоокисления.

Остановимся на дополнительной информации, полученной из численного эксперимента.

Выше указывалось, что в области  $x < x_{кр}$  наблюдается линейная зависимость концентрации кислорода от толщины. Рассматривая эту зависимость в области  $x > x_{кр}$ , мы обнаружили, что эта зависимость носит экспоненциальный характер (рис. 2). В окрестности точки  $x = x_{кр}$  наблюдается

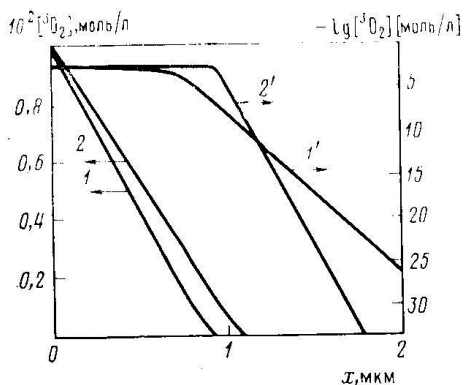


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации кислорода  $[^3O_2]$  (1, 2) и  $\lg [^3O_2]$  (1', 2') по толщине слоя при облучении светом  $I_0 = 10^{-4}$  моль·см/лс,  $t = 42$  с (1, 1') и  $I_0 = 10^{-3}$  моль·см/лс,  $t = 25$  с (2, 2')

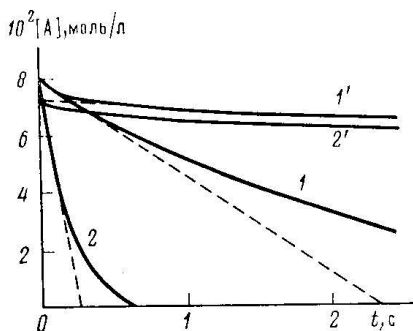


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые процесса фотоокисления эргостерина у поверхности (1, 2) и контролируемого диффузией кислорода через слой (1', 2') при  $I_0 = 10^{-4}$  моль·см/лс (1, 1') и  $I_0 = 10^{-3}$  моль·см/лс (2, 2')

плавный переход от первой ко второй зависимости. В общем случае можно ввести эмпирическую зависимость

$$[^3O_2](x) = [^3O_2]_0 (1 - (x/x_0)) Z(x) + (1 - Z(x)) \exp(B_1 - B_2 x), \quad (16)$$

где  $Z(x)$  — ступенчатая функция, величина которой равна 1 при  $x < x_{кр}$  и  $Z=0$  при  $x > x_{кр}$ .

Экспоненциальная зависимость может быть получена из уравнения (8) с учетом диффузии малой концентрации кислорода в области  $x > x_{кр}$ , т. е.  $[^3O_2] \ll 1/k_0\tau_t$ . В этом случае в квазистационарном режиме находим зависимость  $[^3O_2](x) = P \exp(-x/L)$ ;  $L = (G/c_0 k_0 \tau_t)^{1/2}$ .

Слабой зависимостью  $c_0(x)$  в данном случае можно пренебречь. Следовательно, чем больше коэффициент диффузии кислорода  $G$ , тем медленнее уменьшается концентрация  $[^3O_2]$  с увеличением  $x$  в области  $x > x_{кр}$ . Оказалось, что чем выше интенсивность  $I_0$  и ниже  $G$ , тем точнее функция  $Z$

$10^4 I_0$ , моль·см/лс	$x_0$ , мкм	$x_{кр}$ , мкм	$\beta$	$10^4 I_0$ , моль·см/лс	$x_0$ , мкм	$x_{кр}$ , мкм	$\beta$
$G=10^{-8}$ см <sup>2</sup> /с				$G=10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с			
10	0,205	0,286	1,40	1	0,212	0,315	1,48
1	0,458	0,823	1,80	0,1	0,605	0,938	1,55
$G=10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с				$G=10^{-10}$ см <sup>2</sup> /с			
10	0,070	0,094	1,34	1	0,069	0,095	1,37

Примечание. Толщина слоя 2 мкм.

является ступенчатой. Понижение  $I_0$  и увеличение  $G$  приводит к уширению функции  $Z(x)$  аналогично тому, как уширяется функция Ферми, описывающая статистику электронов, при повышении температуры.

Наличие кислорода при  $x > x_{кр}$  приводит к тому, что в этой области также протекает реакция фотоокисления. Вследствие этого оказывается, что ширина ступеньки  $x_{кр}$  всегда больше расстояния  $x_0$ . Понижение интенсивности света приводит не только к уширению функции  $Z(x)$ , но и, как следствие, к увеличению соотношения  $\beta = x_{кр}/x_0$ . Величины  $x_0$ ,  $x_{кр}$  и  $\beta$ , рассчитанные для различных интенсивностей света и коэффициентов диффузии кислорода при начальных концентрациях  $[^3O_2]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $[A]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$  моль/л и оптической плотности слоя в области поглощения красителя равной 0,2, приведены в таблице.

Поскольку величины  $x_0$  и  $x_{кр}$  увеличиваются со временем (рис. 1), результаты (таблица) приведены для момента времени, при котором концентрация эргостерина у поверхности стала нулевой в линейной экстраполяции кинетики фотоокисления у поверхности (рис. 3). Увеличение концентрации эргостерина в слое приводит к уменьшению величин  $x_0$  и  $x_{кр}$ .

$10^2 [A]_0$ , моль/л	2	4	8	12
$x_0$ , мкм	0,541	0,382	0,180	0,150
$x_{кр}$ , мкм	0,800	0,503	0,292	0,245

Эти данные получены при следующих условиях:  $G=10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $I_0 = 10^{-4}$  моль·см/лс,  $K=10^3$  см<sup>-1</sup>,  $[^3O_2]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $d=2$  мкм.

С течением времени в реакции фотоокисления не только увеличиваются  $x_0$  и  $x_{кр}$ , но и уменьшается параметр  $\beta$  до единицы. Увеличение параметра  $\beta$  с увеличением  $G$  связано с уменьшением зависимости  $[^3O_2](x)$  при  $x > x_{кр}$ .

Наличие зависящей от времени величины  $\beta$  приводит к некоторому отклонению зависимости (15) от линейности при малых временах, поскольку зависимость  $\beta(t)$  наиболее сильно проявляется именно при малых временах. Спрямляя зависимость (15) при больших временах, можно приближенно положить  $\beta=1$ .

Из таблицы следует, что увеличение интенсивности облучения приводит к уменьшению величины ступеньки и вклада второй стадии процесса фотоокисления. Следовательно, при достаточно большой величине  $\alpha = [^3O_2]_0/[A]_0$  быстрая кинетика фотоокисления будет описываться формулами (9), (10), что позволит определить экспериментально величину  $\alpha$  путем экстраполяции кинетических кривых процесса фотоокисления, контролируемого диффузионным потоком кислорода через поверхность слоя, к моменту  $t=0$  (рис. 3).

Уменьшение интенсивности света  $I_0$  приводит к увеличению  $x_{кр}$ . В результате при уменьшении  $I_0$  ниже критической величины  $I_{0кр}$  может оказаться, что  $x_{кр} \geq d$  и третья стадия процесса фотоокисления будет отсутствовать. Из таблицы видно, что при  $G=10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с условие  $x_{кр} > d$  ( $d=2$  мкм) выполняется уже при  $I_0=10^{-5}$  моль·см/лс. В случае отсутствия

третьей стадии процесса фотоокисления кислород, израсходованный на фотоокисление эргостерина, успевает восполняться за счет диффузии. Отметим, что в этом случае всегда выполняется неравенство  $[^3\text{O}_2] \gg 1/k_0\tau_t$ , вследствие чего уравнение (8) преобразуется к виду

$$\frac{d[^3\text{O}_2]}{dt} = -c_0 + G \frac{d^2[^3\text{O}_2]}{dx^2}. \quad (17)$$

Поскольку равновесное распределение кислорода по толщине происходит быстрее, чем расход его на фотоокисление, зависимость  $[^3\text{O}_2](x)$  найдем из условия квазистационарности уравнения (17)

$$[^3\text{O}_2](x) = 1/2 \frac{c_0}{G} x^2 + F_1 x + F_2. \quad (18)$$

Постоянные интегрирования  $F_1$  и  $F_2$  находим из граничных условий (6) и (7). В результате получим

$$[^3\text{O}_2](x) = \frac{c_0}{2G} (x-d)^2 - \frac{c_0 d^2}{2G} + [^3\text{O}_2]_0, \quad (19)$$

т. е. зависимость описывается параболой с минимумом в точке  $x=d$ .

В случае всех трех стадий в процессе фотоокисления величину  $x_0$  находим из условия:  $d[^3\text{O}_2]/dx|_{x=0} = -[^3\text{O}_2]_0/x_0$ , т. е.

$$x_0 = -[^3\text{O}_2] / \left( \frac{d[^3\text{O}_2]}{dx} \Big|_{x=0} \right), \quad x_{\text{кр}} = \frac{[A(d)] - [\bar{A}]}{[A(d)] - [A(0)]} d.$$

Здесь  $[A(0)]$  и  $[A(d)]$  — концентрация  $[A]$  в точках  $x=0$  и  $x=d$  соответственно;  $[\bar{A}]$  — средняя по толщине концентрация.

Применяя эти формулы для случая отсутствия третьей стадии процесса, находим  $x_0 = [^3\text{O}_2]_0 G / c_0 d > d/2$ , а в случае  $[^3\text{O}_2](d) = 0$  значение  $x_0 = d/2$ . В то же время величина  $x_{\text{кр}} \gg d$ .

Этот частный результат для распределения кислорода по толщине слоя получен ранее в работе [6].

Результаты, представленные в таблице, показывают, какие условия необходимо обеспечить, чтобы, например, избежать третьей стадии процесса фотоокисления. Для этого необходимо воспользоваться методикой импульсного возбуждения, так чтобы средняя по времени интенсивность света  $\bar{I}_0 = I_0 \cdot \tau_{\text{и}} / T$  ( $\tau_{\text{и}}$  — длительность импульса,  $T$  — период следования импульсов) была ниже критической. Поскольку величина  $\tau_{\text{и}}$  не может быть произвольной, накладывает еще одно условие, требующее, чтобы после действия импульса света сохранялось неравенство  $[^3\text{O}_2] \gg 1/k_0\tau_t$ , обеспечивающее получение синглетного кислорода за счет тушения  $T_1$ -состояния красителя с единичным квантовым выходом. Указанные два условия являются необходимыми и достаточными.

Реакции фотоокисления используются, как указано выше, для записи информации в виде рельефа поверхности. Так как глубина рельефа определяется модуляцией поверхностного натяжения слоя при его размягчении нагреванием или при частичном растворении в проявляющем растворителе, результат проявления зависит в основном от протекания реакции на поверхности. Исследуя процесс фотоокисления у поверхности слоя, мы нашли критическое время записи изображения путем линейной экстраполяции зависимости  $[A](t) = [A]_0 - at$  в области малых времен ( $a = d[A]/dt|_{t=0}$ ):  $t_{\text{кр}} = [A]_0/a$  (рис. 3). Эта величина оказалась независимой от коэффициента диффузии кислорода в слой и составила для наших условий численного эксперимента 0,246 с при  $I_0 = 10^{-3}$  моль·см/лс; 2,344 с при  $I_0 = 10^{-4}$  моль·см/лс; 23,16 с при  $I_0 = 10^{-5}$  моль·см/лс; 230,8 с при  $I_0 = 10^{-6}$  моль·см/лс, т. е. практически наблюдается выполнение закона

взаимозаместимости для проявленного изображения. Если же имеется третий участок в процессе фотоокисления, то при  $I_0 > I_{0\text{кр}}$  выход реакции будет зависеть от времени по закону  $t^{1/2}$  и не зависеть от  $I_0$ , что при условии  $I_0 t = \text{const}$  приведет к зависимости выхода реакции фотоокисления по закону  $I_0^{-1/2}$ .

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований. По описанной выше методике исследовали процесс просветления слоя при различных концентрациях эргостерина. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения оптической плотности слоя в максимуме поглощения эргостерина ( $\lambda_m = 295$  нм) при  $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/л и толщине слоя  $d = 3,4$  мкм.

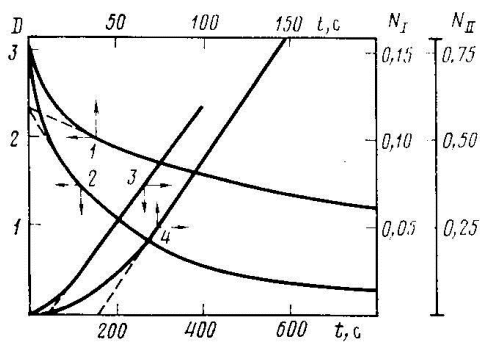


Рис. 4. Зависимость оптической плотности слоя от времени облучения (1, 2). Представление процесса фотоокисления в координатах формулы (15)  
 $N_I(t)$  — кривая 3,  
 $N_{II}(t)$  — кривая 4.  
 Здесь  $N = (1 - D/D_0) \cdot (1 - \alpha)^2 d^2$

Согласно методу, разработанному с помощью численного эксперимента, нашли равновесную концентрацию кислорода в слое:  $[^3O_2]_0 = \alpha [A]_0 = 0,932 \cdot 10^{-2}$  моль/л ( $\alpha = 0,233$ ).

Представление процесса фотоокисления в координатах, соответствующих формуле (15), позволило найти коэффициент диффузии триплетного кислорода, который оказался равным  $G = 3,1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с и толщину  $x_{\text{кр}} = 0,4$  мкм при  $I_0 = 10^{-4}$  моль·см/лс.

Ранее [5] нами была найдена длина диффузионного смещения синглетного кислорода в этом же полимерной матрице ( $L \approx 25$  Å). Поскольку существует связь  $L = (G\tau_0)^{1/2}$ , то, предполагая, что величина  $G$  одинакова для триплетного и синглетного кислорода, легко найти  $\tau_0 = L^2/G \approx 10^{-4}$  с.

Таким образом, применение численных методов при исследовании процесса сенсibilизированного фотоокисления эргостерина в аморфном полимерном слое с учетом диффузии атмосферного кислорода показало, что могут существовать три участка в процессе фотоокисления: окисление в объеме слоя за счет равновесного кислорода, окисление у поверхности за счет диффундирующего атмосферного кислорода и окисление в объеме, контролируемое диффузионным потоком кислорода через слой.

Рассмотрение каждого из участков отдельно позволило получить аналитические выражения, применяя которые можно экспериментально определить ряд параметров, в том числе коэффициент диффузии кислорода и толщину приповерхностного слоя, в пределах которого реакция идет быстро и до конца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лашков Г. И., Бодунов Е. Н. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, № 6, с. 1126.
2. Kuvshinsky N. G., Kostjuk A. A., Tantsura L. Ya., Chjuprin N. G. J. Signal. A. M., 1976, № 4, p. 243.
3. Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я. Укр. физ. журн., 1979, т. 24, № 3, с. 293.
4. Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, № 1, с. 26.
5. Танцюра Л. Я., Кондратенко П. А. Сб. Фундаментальные основы оптической памяти и среды, 1982, вып. 13, с. 106.
6. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, вып. 5, с. 879.

Академия наук УССР  
 Институт физики  
 Киев

Поступила в редакцию  
 16.VII.1984