

05;07;12

©1995

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В СЛОЖНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.Н.Либенсон, Г.Д.Шандыбина

В настоящей работе выявлены специфические особенности кинетики лазерно-индуцированной твердофазной химической реакции окисления-восстановления, которая может протекать по двум каналам: фотохимическому и термохимическому. Обнаружены и объяснены явления перестройки реакции в процессе лазерного воздействия с одного канала на другой и связанные с этим изменения оптических свойств реагирующего вещества.

Объектом исследования были выбраны пленки кремниймолибденовой кислоты, растворенной в поливиниловом спирте (КМК-ПВС).

Отличительной особенностью исследуемого материала является способность к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, что обусловлено совпадением структуры исходных соединений и продуктов реакции. Это создает благоприятные условия для их экспериментального исследования.

Кремниймолибденовая кислота является типичным представителем гетерополиоксидов. В последнее время эти материалы находят широкое применение в качестве катализаторов при получении ряда органических соединений. Их восстановленные формы — гетерополисини — являются перспективными восстановителями, способными выделять водород.

Известно, что процесс восстановления в гетерополиоксидов протекает с присоединением 2-х, 4-х и более электронов. Предельное число электронов, принимаемое гетерополианионом без распада, может достигать 6. При восстановлении гетерополисоединения превращаются в гетерополисини — смешанновалентные комплексы, окрашенные в синий цвет за счет перехода электронов между ионами металлов в разных степенях окисления. Оптическая плотность гетерополисиней пропорциональна глубине их восстановления. Глубина восстановления в сильной степени зависит от условий восстановления. Под действием УФ фотонов в

пленках гетерополикислот активируется реакция восстановления и оптическая плотность изменяется. Видимый квант стимулирует реакцию восстановления малой глубины (1–2 электрона), что не вызывает изменения оптической плотности. Увеличение глубины восстановления до 5–6 электронов может происходить при последующем нагревании до 120–140 °С.

В эксперименте использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 0.51 мкм. Световой пучок от лазера фокусировался на поверхность образца в пятно размером 60 мкм. Образцы представляли собой пленки КМК-ПВС в различном соотношении концентраций КМК:ПВС и различной толщины (от 6 до 20 мкм), нанесенные на стеклянные подложки. Излучение, прошедшее сквозь образец, регистрировалось фотоприемником, а его временная развертка поступала на осциллограф. В процессе эксперимента измерялась мощность лазерного излучения и фиксировалось положение фокальной плоскости. Время облучения дозировалось электромеханическим затвором.

Оказалось, что при облучении образцов световым потоком меньше некоторого порогового значения q_s (в наших опытах $q_s \sim 0.5$ кВт/см²) никаких изменений в интенсивности прошедшего сигнала не происходило. При превышении световым потоком порогового значения наблюдались изменения прошедшего сигнала, существенно зависящие от плотности падающего светового потока q .

На рис. 1 представлены типичные осциллограммы кинетических изменений прошедшего сигнала в процессе лазерного облучения для различных значений q . При этом изменение амплитуды прошедшего сигнала было линейно связано с изменением оптической плотности образца. Видно, что изменение оптической плотности (D) пленок имеет общую тенденцию: при достижении некоторого времени облучения (τ_t) наблюдается уменьшение величины прошедшего через образец излучения. При этом нижний уровень сигнала соответствует начальной оптической плотности пленки $D = 0.05$, а верхний — наведенной лазерным излучением $D = 2.0$. В то же время характер изменения пропускания пленок существенно зависит от величины q .

Для сравнительно низких плотностей световых потоков ($q \sim q_s$) переход оптической плотности пленки к максимальному значению происходит медленно, за время ~ 500 мс. Наблюдается серия осциллирующих пиков. При этом, как показали микроскопические исследования облученных образцов, основные продукты реакции имеют синюю окраску. Диапазон плотностей световых потоков $q \sim (2 \pm 0.2)q_s$ характеризуется плавным переходом от первоначального значения оптической плотности к максимальному.

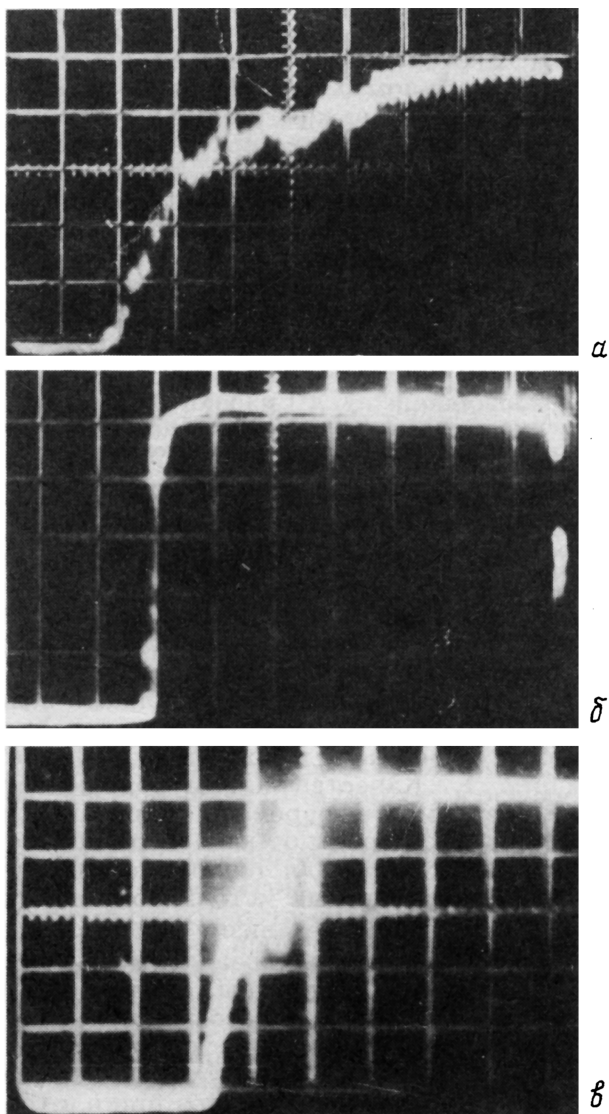


Рис. 1. Осциллограммы кинетических изменений прошедшего сигнала в процессе лазерного облучения пленок КМК-ПВС для различных значений плотностей световых потоков: *a* — $q \approx q_s$, *б* — $q \approx (2 \pm 0.2)q_s$, *в* — $q \approx (4-5)q_s$.

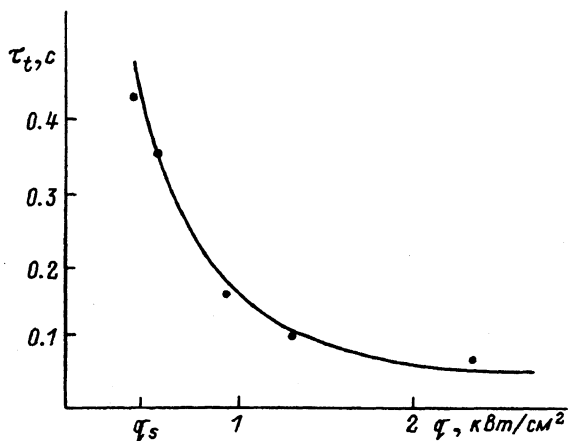


Рис. 2. Зависимость времени начала изменения прошедшего сигнала от плотности падающего светового потока.

При увеличении плотности светового потока до $q \sim (4-5)q_s$ на переходном участке наблюдаются 1-2 ярко выраженных экстремума оптической плотности, связанные с просветлением. В этих режимах облучения продукты реакции имеют в основном коричневую окраску. Кроме того, в областях, прилежащих к зоне облучения, образуются веерообразные структуры наведенного рельефа.

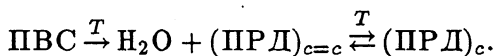
На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость времени начала изменения прошедшего сигнала от плотности падающего светового потока $\tau_t = F(q)$, построенная по данным рис. 1. Качественно она хорошо согласуется с расчетной зависимостью времени нагревания поверхности конденсированной среды от квадрата плотности светового потока, характерной для теплопроводного механизма нагрева поверхностным источником тепла (см. также рис. 2). О тепловом механизме инициирования, проявляющемся в экспоненциальной зависимости скорости химической реакции от температуры, свидетельствует и наблюдаемый в эксперименте пороговый характер лазерно-индуцированных изменений оптической плотности. Оценки показывают, что скорость активируемых химических реакций снижается на несколько порядков при плотностях световых потоков ниже q_s .

Таким образом, в основе наблюдаемых изменений свойств среды лежат термохимические процессы, как это имеет место при лазерном окислении металлов [1,2] или каталитическом восстановлении органических соединений [3].

Вместе с тем заслуживает специального обсуждения разный характер переходного процесса в различных диапазонах плотности падающего светового потока.

Известно, что КМК-ПВС имеет сложный композиционный состав. При этом сравнительно низкоинтенсивное лазерное излучение оказывает, по-видимому, селективное воздействие на светочувствительные молекулы кремниймолибденовой кислоты, что подтверждается окраской продуктов реакции в подобных режимах облучения.

Увеличение плотности светового потока приводит к активации термохимических процессов в матрице поливинилового спирта, что также подтверждается соответствующей окраской продуктов реакции. Кроме того, именно для поливинилового спирта характерен пикообразный характер перехода. Известно, что при нагревании выше 150°C в поливиниловом спирте активируется реакция дегидратации, продукты которой имеют коричневую окраску и способствуют потемнению пленки [4]. Возникающая положительная обратная связь по поглощению вызывает рост температуры матрицы, что в свою очередь стимулирует противоположный процесс — разрушение образовавшихся полиеновых цепей — и соответственно обесцвечивание пленки. В итоге в этом случае реализуется 1–2 ярко выраженных экстремума в прошедшем сигнале, соответствующих динамике сшивания-разрушения полиеновых цепей:



Более сложный и менее понятный процесс наблюдается при низкоинтенсивных режимах воздействия (см. рис. 1, а), когда лазерное излучение стимулирует в основном фотохимические процессы в молекулах кремниймолибденовой кислоты, идущие на фоне интенсивной термической стимуляции химических процессов. Наличие обратной связи по поглощательной способности среды может вызвать нерегулярный колебательный процесс перехода от первоначального значения оптической плотности к максимальному.

Действительно, видимые кванты излучения аргонового лазера инициируют в молекулах кремниймолибденовой кислоты реакцию восстановления малой глубины. Согласно данным спектрального анализа, глубина восстановления не превышает 1–2 электронов, что не вызывает изменения оптической плотности и соответственно поглощательной способности среды. Последующее облучение в течение времени τ_i вызывает нагрев всей системы до температуры, активирующей термохимическую реакцию восстановления. Термохимическая реакция, протекающая при $T = 140^{\circ}\text{C}$, способна инициировать глубину восстановления

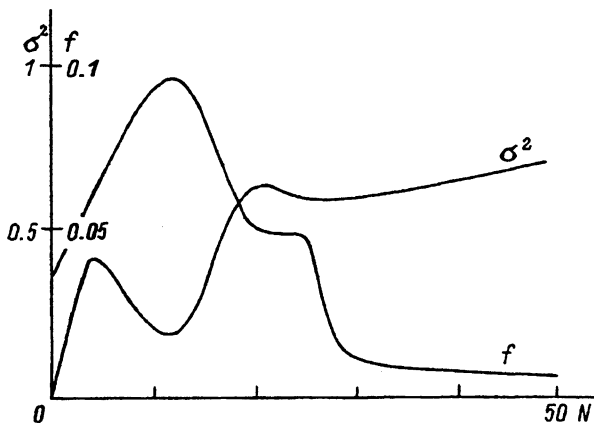
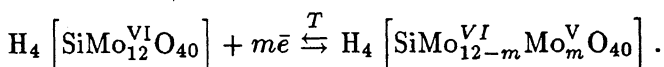


Рис. 3. Зависимость дисперсии и автокорреляционной функции от выборки величины прошедшего сигнала для режима облучения, представленного на рис. 1, а.

окислов молибдена до 6 электронов. При этом образуется кремниймолибденовая синь, что отражается в изменении оптической плотности и уменьшении прошедшего сигнала. Одновременно увеличивается поглощение, что в свою очередь вызывает интенсивный нагрев и стимулирует обратную реакцию — реакцию окисления, ведущую к просветлению образца, снижению поглощательной способности, соответствующему уменьшению температуры и смещению реакции опять в сторону восстановления. В результате наблюдается сложная немонотонная кинетика химических процессов:



Анализируя экспериментальные зависимости типа показанных на рис. 1, а и проводя их статистическую обработку, можно рассчитать дисперсию и построить автокорреляционную функцию выборки величины прошедшего сигнала (рис. 3). На рис. 3 видно, что автокорреляционная функция имеет явную тенденцию к спаду при увеличении числа выборок (N). Подобное поведение позволяет предположить возможность реализации стохастического поведения системы. Явление это достаточно редко и не наблюдается при обычном термическом нагреве системы. Энергетический диапазон плотностей световых потоков, в котором реализуется подобное поведение, достаточно узок. Увеличение плотности светового потока в 2 раза позволяет исключить какие-либо колебательные процессы в переходном периоде

от первоначальной к максимальной оптической плотности и осуществить резкий скачкообразный переход. Это режим наиболее благоприятен для технологии оптической записи информации.

Таким образом, в работе продемонстрировано совместное фото- и термохимическое воздействие лазерного излучения на сложнокомпозиционные материалы. Для света видимого диапазона определенной интенсивности при этом оказывается возможным получить максимальную глубину восстановления молекулы кремниймолибденовой кислоты, причем подобное превращение может носить стохастический характер.

В определенных диапазонах плотностей световых потоков термохимические процессы могут селективно вызываться либо в светочувствительной компоненте, либо в матрице растворителя.

Авторы благодарят Н.М. Филиппова за помощь и участие в эксперименте.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Гагарин А.П., Котов Г.А., Макин В.С., Пудков С.Д., Шандыбина Г.Д. // Поверхность. 1982. В. 3. С. 13-24.
- [2] Акимов А.Г., Бонч-Бруевич А.М., Гагарин А.П., Дорофеев В.Г., Зимин П.А., Иванова И.Н., Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков С.Д. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1982. Т. 46. В. 6. С. 1177-1185.
- [3] Metev S.M., Sautchenko S.K., Stamenov K.V., Veiko V.P., Kotov G.A., Shandybina G.D. // IEEE J. Quant. Electron. 1981. V. QE-17. N 10. P. 2004-2007.
- [4] Севиридова Р.Н., Гаврилова М.З., Ермоленко И.Н. // Вестн. АН БССР. Сер. химическая. 1987. В. 2. С. 46-49.

Государственный институт
точной механики и оптики
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
17-ноября 1994 г.