



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

ИФВЭ 97-54
ОЭФ

В.С. Дацко*

**МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКЕ**

* Email: datsko@mx.ihep.su

Протвино 1997

Аннотация

Дацко В.С. Метод модификации поверхности полимеров и перспективы его использования в экспериментальной физике : Препринт ИФВЭ 97-54. – Протвино, 1997. – 24 с., 17 рис., библиогр.: 56.

Показана возможность значительного улучшения свойств полимерных капилляров (селфоков) для применения в экспериментальной физике, за счёт определённым образом выполненной модификации материала полимера. Описаны преимущества таких капилляров при использовании в детекторах элементарных частиц.

Abstract

Datsko V.S. A Method of Polymers Surface Modification and Outlook of its Using in Experimental Physics : IHEP Preprint 97-54. – Protvino, 1997. – p. 24, figs. 17, refs.: 56.

A possibility to considerably improve properties of polymeric capillaries (selfocs) to be used in experimental physics due to a specific modification of polymer is shown. Described advantages of such capillaries when using in detectors of elementary particles.

Введение

В экспериментальной физике всё шире применяются оптические волокна. Они, например, используются в калориметрии в качестве активной среды [1] (сцинтиллирующие волокна), в качестве световодов [2] и т. д. В этих применениях от волокон требуется высокая эффективная прозрачность и большая числовая апертура [3,4]. В последнее время повышенное внимание уделяется радиационной стойкости волокон. Для изготовления волокон в промышленности сочетание указанных требований представляет серьёзные трудности. Частично они могут быть решены использованием вместо волокон стеклянных капилляров, заполненных сцинтиллирующими жидкостями с высоким коэффициентом преломления, поскольку жидкости прозрачны и, в принципе, радиационностойки [5,6]. При распространении света по волокну луч много раз отражается от поверхности раздела между волокном и отражающей оболочкой (безоболочечные волоконные световоды практически не применяются). Коэффициент отражения сильно сказывается на величине потерь и соответственно эффективной прозрачности волокна. Влияние отражений можно уменьшить, создав капиллярный селфок.

1. Распространение света по оптическим волокнам

При использовании сцинтиллирующих или люминесцирующих оптических волокон для их изготовления обычно используются полимеры. Это, в основном, диктуется необходимостью применения вполне определённых люминесцирующих красителей, которые нельзя употреблять в производстве стеклянных волокон, поскольку органика сгорает при температурах плавления стекла.

В качестве полимерной основы (матрицы) для сцинтиллирующих волокон чаще всего применяют полистирол (ПС) или поливинилтолуол (ПВТ) — вещества хорошо известные в производстве пластических сцинтилляторов. Для изготовления люминесцирующих оптических волокон, как правило, используют полиметилметакрилат (ПММА) — материал, благодатный в технологическом отношении, со-

вместимый с органическими люминофорами и довольно прозрачный. В качестве нелюминесцирующих волоконных световодов используют либо стеклянные, либо из неокрашенного ПММА. Распространение света во всех этих волокнах описывается одинаково [7] – [13]. Эффективная прозрачность безоболочечного волокна зависит от прозрачности исходного материала, диаметра волокна и коэффициента отражения на границе жила–воздух. В волокнах разного диаметра для луча, распространяющегося в волокне под одним и тем же углом, число соударений с поверхностью тем больше, чем меньше диаметр волокна, причем зависимость степенная ($\sim \rho^N$, см. рис.1, а также работы [11,12,14]).

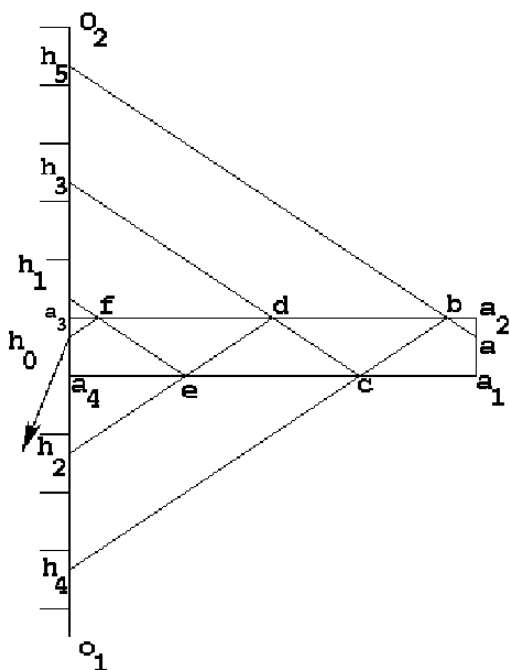


Рис. 1. Иллюстрация степенной зависимости эффективной прозрачности от числа соударений с поверхностью. Число соударений равно целой части частного от деления расстояния от оси по линии O_1O_2 , на толщину световода a_1a_2 . Например, для луча ab число отражений луча $N = \frac{h_0 h_5}{a_3 a_4} = 5$.

Здесь ρ — коэффициент отражения на границе жила–воздух, а N — число отражений. Конечно, в идеальном случае, когда ρ — коэффициент идеального полного внутреннего отражения $\equiv 1$ степенная зависимость вырождается в 1, зависимость от диаметра волокна и числа соударений исчезает. Однако реально $\rho \neq 1$, поскольку поверхность свежеизготовленного волокна необратимо портится за время не более часа. Это приводит к необходимости нанесения оболочки на свежеприготовленную поверхность жилы. Соотношение показателей преломления между жилой и оболочкой определяет числовую апертуру, а коэффициент отражения от границы жила–оболочка определяет зависимость прозрачности волокна от диаметра и длины. Понятно, что чем ближе ρ к 1, тем меньше потерь в волокне, тем выше его эффективная прозрачность. Поскольку оказалось невозможным подобрать материал оболочки так, чтобы $n \equiv 1$, в работе [15] было предложено создавать световоды с плавно уменьшающимся к периферии световода коэффициентом преломления (с градиентом коэффициента преломления — граданы, селфоки). Тогда лучи, распространяющиеся в световоде с углами к оси, меньшими некоторого критического угла,

испытывая рефракцию в периферической зоне световода, будут проходить по нему без отражения на границе световода (см. рис.2).

Траектория луча в такой неоднородной среде описывается векторным дифференциальным уравнением. Если n — показатель преломления среды, r — радиус-вектор произвольной точки луча, а s — длина луча, отсчитываемого от этой точки, то указанное дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right) = \nabla n. \quad (1)$$

Для общего случая, когда $n=n(x, y, z)$, аналитическое решение (1) не найдено. Решения известны лишь для нескольких специальных случаев [16]. Рассмотрим наиболее простой случай $n=n(r)$ для меридиональных лучей, когда (1) принимает вид

$$\frac{d}{ds} \left[n(x) \frac{dz}{ds} \right] = 0. \quad (2)$$

Так как $dz/ds = \cos\phi$, то из (2) получаем

$$n(x) \frac{dz}{ds} = \text{const} = n(x) \cos\phi, \quad (3)$$

или иначе, $n(x) \frac{dz}{ds} = n_0 \cos\phi_0$. Поскольку $ds^2 = dx^2 + dz^2$, то $n^2(x) dz^2 = (dx^2 + dz^2) n_0^2 \cos^2\phi_0$, откуда

$$z = \int_0^x \frac{n_0 \cos(\phi_0) dx}{\sqrt{n^2(x) - n_0^2 \cos^2(\phi_0)}}. \quad (4)$$

При

$$n(x_m) = n_0 \cos\phi_0 \quad (5)$$

угол ϕ , согласно (3), становится равным нулю. При этом луч максимально удаляется от оси z и оказывается параллельным ей (см. рис.2), т.е. x_m является точкой поворота луча. Тогда

$$z_m = n_0 \cos(\phi_0) \int_0^{x_m} \frac{dx}{\sqrt{n^2(x) - n_0^2 \cos^2(\phi_0)}}, \quad (6)$$

где x_m определяется из (5) и является однозначной функцией ϕ_0 .

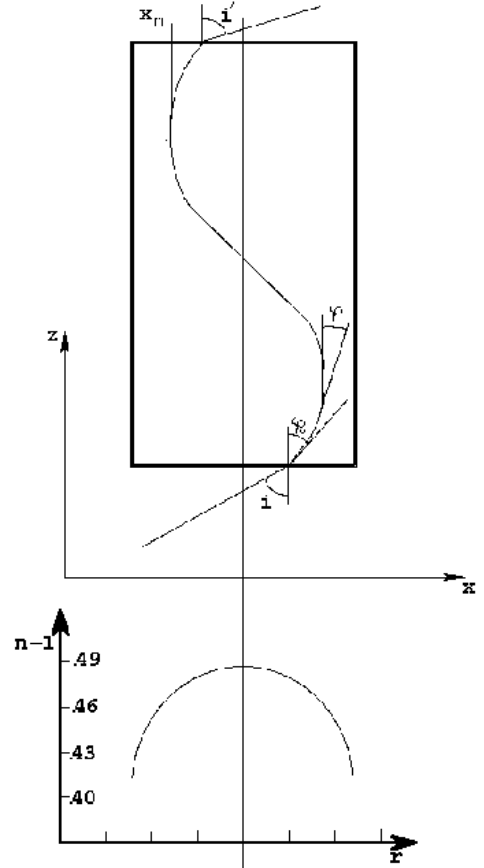


Рис. 2. Схема распространения лучей в среде с градиентом коэффициента преломления: n — показатель преломления; r — радиус волокна.

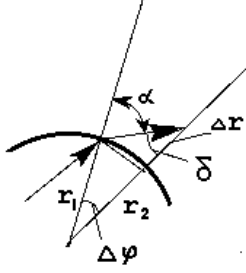


Рис. 3. Схема преломления лучей.

По закону преломления $n \cdot \sin\phi = const$. Из рис.3 для слоистых сред в соответствии с [17] по теореме синусов $r_1 \sin\alpha = r_2 \sin\delta$, и поэтому можно положить $r \sin\phi = const$ и, кроме того,

$$n(r) \cdot r \cdot \sin\phi = C_m. \quad (7)$$

В предельном случае при $\Delta\phi \rightarrow 0$ можно записать $r d\phi = tg\alpha dr$, т. е. $tg\alpha = r \frac{d\phi}{dr}$, и, следовательно, (см. также работы [18] – [24]):

$$\sin\alpha = \frac{r}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\phi}\right)^2}}. \quad (8)$$

Из (8) с учётом (7) можно получить формулу, справедливую не только для слоистых сред, но и для неоднородных с непрерывной зависимостью показателя преломления (как предельный переход):

$$d\phi = \frac{C_m dr}{r \sqrt{n(r)r^2 - C_m^2}}. \quad (9)$$

После интегрирования

$$\phi = \phi_0 + \int_{r_0}^r \frac{C_m dr}{r \sqrt{n^2(r)r^2 - C_m^2}} \quad (10)$$

получим формулу, связывающую угловую и координатную переменные. Константа C_m определяется из начальных условий.

2. Технология производства селфоков

Метод создания градиента показателя преломления зависит от среды, избранной для создания волокна.

Для стеклянных волокон с высоким содержанием бора облучение нейтронами [25] вызывает ядерные реакции, приводящие к изменению показателя преломления стекла. По опубликованным данным при использовании этого метода максимально достижимые перепад показателя преломления Δn и глубина неоднородности h не превышают соответственно 0,02 и 0,1 мм. (Глубина неоднородности определяет предельный радиус оптического элемента, выполненного из материала с радиальным распределением показателя преломления, или предельную толщину элемента, выполненного из материала с осевым распределением показателя преломления.)

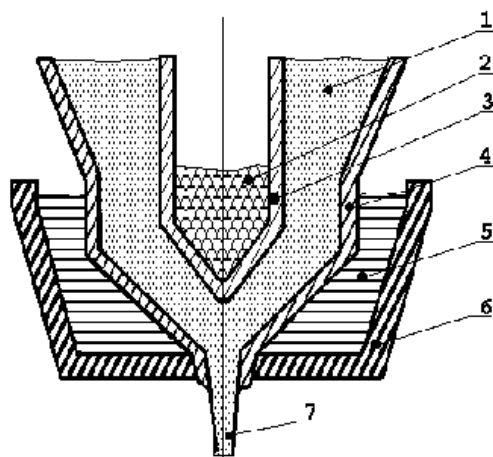
Метод послойного осаждения [26] заключается в том, что на внешнюю поверхность (или на внутреннюю) стеклянной трубки осаждают послойно стекло, находящееся в парообразном состоянии. При этом n каждого слоя несколько отличается от предыдущего. Затем трубку вытягивают так, чтобы толщины слоёв стали меньше длины световой волны, а распределение n было непрерывным. Предельные значения $\Delta n = 0,01$, $h = 0,1$ мм.

Метод ионного наполнения [25] — стекла при нагревании разделяются на фазы. Одна из фаз растворяется в кислоте и вымывается, а стекло становится пористым. Его помещают в ванну с наполнителем, и ионы или молекулы наполнителя в течение короткого времени, чтобы создать градиент, диффундируют в стекло. Затем стекло нагревают, и оно, утрачивая пористость, приобретает непрерывный градиент показателя преломления. Этот метод долговременный из-за стадии разделения фаз. В то же время он позволяет получать $\Delta n = 0,04; h = 50$ мм.

Наиболее распространён метод ионного обмена [27]. Заготовку из стекла-ионита погружают в ванну с расплавом соли, ионы которой могут замещать ионы стекла. В результате взаимодиффузии в заготовке образуется градиент показателя преломления. Оценкой влияния ионов определённого вида на показатель преломления стекла является величина A , разная для разных ионов. Если в результате ионного обмена из стекла уходят катионы с большим значением A , а приходят с меньшим, то показатель преломления уменьшается. (Влияние некоторых иных факторов не учитываем). Одновалентные ионы Tl^+ имеют большее значение величины A , чем катионы Li^+ и т. д. Существуют ряды для одновалентных катионов — $Tl > Li > K \div Na \div Rb$; для двухвалентных — $Pb > Ba > Cd > Sr > Zn > Be > Mg$. По опубликованным данным метод позволяет получить $\Delta n = 0,04; h = 10$ мм.

Известен метод [28] непрерывного получения селфоксов (см. рис.4).

Рис. 4. Схема получения селфоксов из расплава. 1 – расплавленное стекло; 2 – расплавленный металл, содержащий положительные ионы; 3 – положительный электрод в виде пористого сосуда; 4 – отрицательный электрод в виде пористого сосуда с фильтровой; 5 – расплавленный металл, поглощающий из стекла положительные ионы; 6 – сосуд; 7 – селфок.



Если две массы металлических расплавов 2 и 5 с противоположных сторон расплавленного стекла 1 привести в соприкосновение с пористыми электродами 3 и 4 и пропустить постоянный ток через стекломассу, то на анодной стороне 3 катионы из расплава 2 будут входить в стеклянный расплав, а обменные катионы (щелочных окислов) из стекла будут выходить с катодной стороны 4 в расплав 5. Для того, чтобы легирующие металлические расплавы не окислялись, атмосфера, соприкасающаяся с поверхностью расплавов, должна быть инертной.

В случае полимерных волокон один из методов, иммерсионный, основан на диффузии мономера из парообразного или жидкого состояния в гелеобразную формполимерную заготовку [29] – [38]. При этом заготовка должна сохранять придан-

ную ей геометрическую форму, форполимер должен меняться медленно, а диффузانت должен хорошо совмещаться с форполимером, образуя гомофазный сополимер. Кроме того, для достижения большого градиента показателя преломления пара диффузанта-матрица должна иметь возможно бóльшую разницу показателей преломления. Созданное распределение показателей преломления стабилизируют термической сополимеризацией матрицы и диффузанта.

В методе фотосополимеризации [39] кварцевый сосуд заполняют смесью нескольких мономеров с добавкой инициатора. Затем смесь через соответствующую маску облучают ультрафиолетом. В результате образуется заготовка с заданным распределением показателя преломления.

С применением полимерных материалов возможны $\Delta n = 0,01$ при $h=100$ мм и $\Delta n = 0,08$ при $h=5$ мм.

В работе [40] описан метод получения световода с параболическим изменением показателя преломления от оси к поверхности. Световод представляет собой трубку с жидкостью, содержащей коллоидные частицы. Их концентрация (и, соответственно, показатель преломления капиллярного световода) меняется приложением к трубке аксиальных электрического и магнитного полей.

Этот краткий обзор показывает трудоёмкость получения заданного распределения показателя преломления в избранном материале. Упрощения технологии его создания могут иметь решающее значение для применения селфоксов.

3. Галогенсодержащие полимеры

Известно [4], что для отражающих оболочек волокон, применяют фторированные полимеры (рис.5), у которых показатель преломления заметно меньше, чем у чистых.

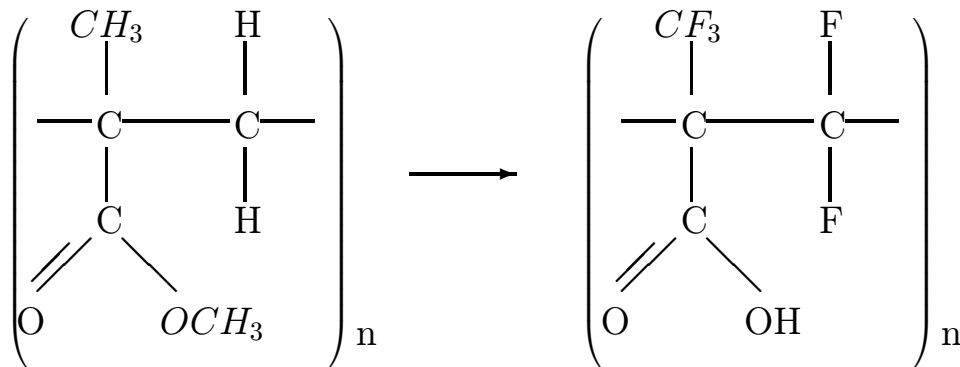


Рис. 5. Изменение структурной схемы чистого полиметилметакрилата (ПММА) при фторировании (Фпмма).

В этом случае взамен показателя преломления чистого ПММА $n_{п.м.м.а} = 1,49$ можно получить показатель преломления фторированного ПММА $n_{Fп.м.м.а} = 1,42$,

однако использование этого полимера для получения полимерных градианов затруднено сложностью технологии.

Иммерсионный метод получения градиента показателя преломления (или, иначе, метод обменной диффузии), вообще сопряжён со значительными техническими трудностями. Они в основном связаны с гелеобразностью форполимера и необходимостью производства волокна из форполимера в виде заготовки с необычной, пространственной структурой, чья плотность меняется от оси к периферии заготовки.

Однако это не единственная сложность, многое определяется молекулярной структурой молекул мономера. Например, если рассматривать наиболее популярную основу для скинтиллирующих волокон — ПС, то, как известно, введение галогенов [41] – [45] в молекулу стирола способно значительно менять показатель преломления стирола (и, соответственно, полистирола). Из галогенстиролов в качестве мономеров используют только некоторые хлор- и фторпроизводные стирола; полимеры бром- и йодпроизводных стирола хрупки и нестабильны, особенно в условиях переработки при повышенных температурах. В то же время поли-*m*-трифторметилстирол — термопластичное вещество, имеющее коэффициент преломления $n=1,466$ и температуру размягчения на $10 - 20^{\circ}\text{C}$ выше, чем у полистирола. Структурная формула этого соединения (рис.6) содержит трифторметильный заместитель в бензольном кольце.

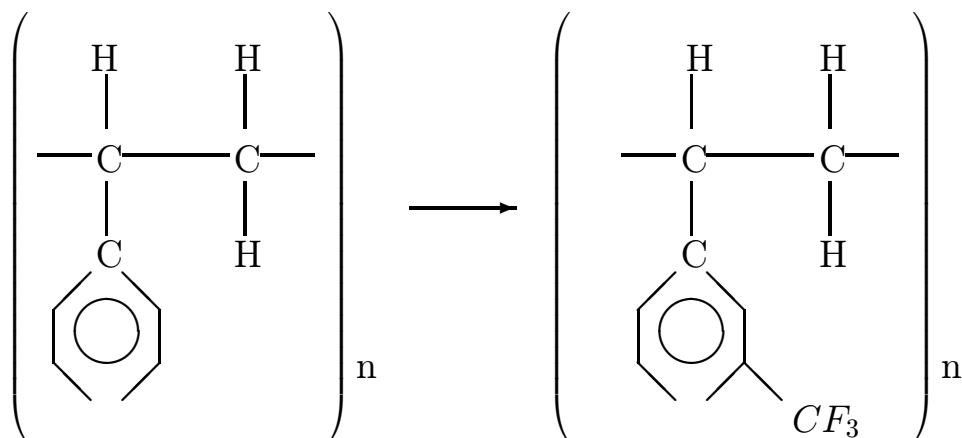


Рис. 6. Изменение структурной схемы чистого полистирола при переходе к поли-*m*-трифторметилстиролу.

Поли- α, β, β -трифторстирол имеет коэффициент преломления $n=1,476$, теплостоек, его температура размягчения $\sim 240^{\circ}\text{C}$, легко перерабатывается, его структурная формула содержит три атома фтора (рис.7).

Полихлорстиролы — поли-*n*-хлорстирол и поли-2,5-дихлорстирол (рис.8) по сравнению с полистиролом обладают большей теплостойкостью (140 и 150°C) и существенно бóльшим показателем преломления ($1,6$ и $1,62$ соответственно).

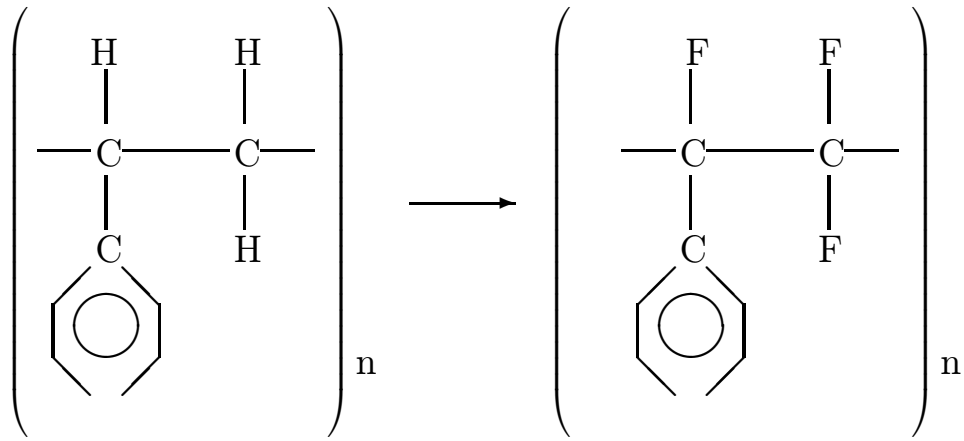


Рис. 7. Изменение структурной схемы чистого полистирола при переходе к поли- α, β, β -трифторстиролу.

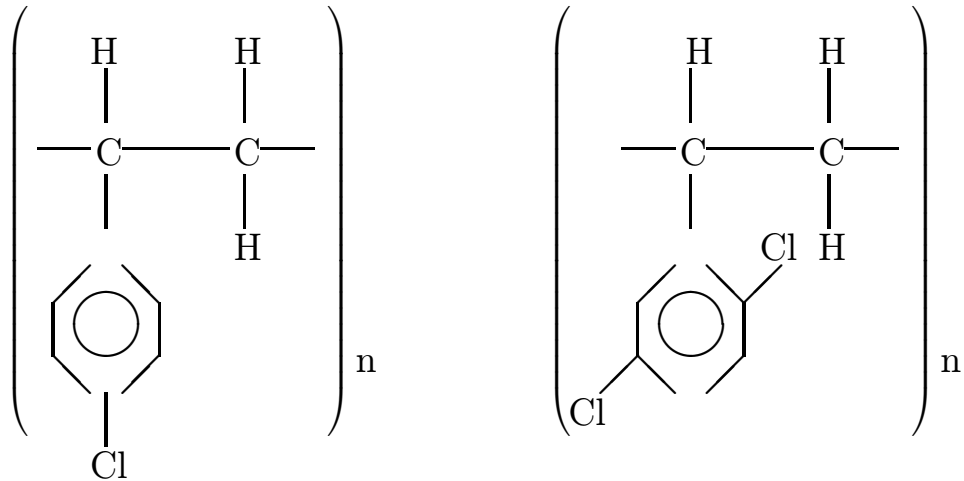


Рис. 8. Поли-*n*-хлорстирол и поли-2,5-дихлорстирол.

В работе [45] приведена табл. 1, в которую сведены данные о галогенстиролах: d — плотность; V_m — молярный объём; n — показатель преломления; $R_D = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{\mu}{d}$ — молярная рефракция. Орто — заместитель в положении 2 бензольного кольца; мета — 3; пара — 4.

Таблица позволяет сделать следующие выводы: замещение даже одного водорода фтором уменьшает коэффициент преломления. Замещение даже одного водорода хлором увеличивает его. Замещение более тяжёлым галогеном больше увеличивает коэффициент преломления. Замещение двух водородов увеличивает его больше, чем замещение одного.

Таким образом, хотя использование галогенстиролов затруднено по технологическим причинам, особенно с Вг и J, большие показатели преломления делают их очень привлекательными для полимерной оптики.

Таблица 1.

Полимеры	d	V_m	n	R_D
Полистирол	1.05	99.18	1.59	33.267
Поли-пара-фторстирол	1.18	103.35	1.55	33.071
Поли-пара-хлорстирол	1.24	111.77	1.60	38.426
Поли-орто-хлорстирол	1.24	111.77	1.60	38.442
Поли-пара-бромстирол	1.54	118.86	1.63	42.396
Поли-орто-бромстирол	1.54	118.86	1.63	42.183
Поли-пара-йодстирол	1.87	123.03	1.66	45.337
Поли-2,5-дихлорстирол	1.40	124.05	1.62	43.348
Поли-3,5-дихлорстирол	1.40	123.42	1.62	43.522

4. Расчеты диффузии в полимер

Диффузия подчиняется (см., например, работу [46]) законам Фика: первому —

$$j_{диф} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = D \frac{dC}{dx}, \quad (11)$$

где $j_{диф}$ — поток диффузии, равный количеству вещества, проходящего за 1 с через единицу площади сечения S; D — коэффициент диффузии ($m^2 c^{-1}$); dC/dx — градиент концентрации, и второму —

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (12)$$

В случае диффузии по направлению x для бесконечной плоской пластины [47], и при независимости D от C, последнее уравнение просто решается. Проведем в (12) замену переменных $y = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$, тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial t} &= x \left(\frac{1}{\sqrt{2Dt}} \right)' = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{x}{\sqrt{2Dt}} = -\frac{y}{2t}, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{y}{2t}, \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{1}{\sqrt{2Dt}}, \\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \cdot \frac{1}{2Dt}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$-\frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{y}{2t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \cdot \frac{1}{2Dt},$$

или

$$-y \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial^2 C}{\partial y^2},$$

замена переменных $\frac{\partial C}{\partial y} = z$ даёт

$$\frac{\partial z}{\partial y} = -yz,$$

или

$$\frac{\partial z}{z} = -y dy.$$

Тогда первый интеграл (12) получим в виде

$$z = c_1 e^{-y^2/2}.$$

Второе интегрирование даёт

$$C(x, t) = c_2 + c_1 \int_0^{y=\frac{x}{\sqrt{2Dt}}} e^{-y^2/2} dy.$$

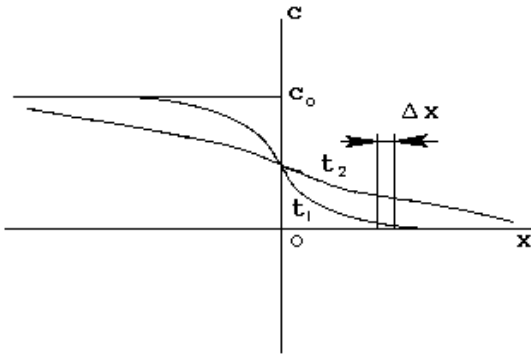


Рис. 9. Изменение распределения концентрации в процессе диффузии.

Из (13) видно, что константе $\frac{x^2}{2Dt} = k^2$ отвечает постоянная концентрация $C_k = 1/2 C_0 [1 - \Phi(k)]$, т. е. кинетика перемещения $x(C_k, t)$ — сечения с некоторой постоянной концентрацией C_k (фронта диффузии) — описывается соотношением вида

$$x^2(C_k, t) = 2k^2 Dt.$$

Уравнение диффузии имеет вид (12) только для плоских границ. Для длинного цилиндрического волокна оно приобретёт вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]. \quad (14)$$

Константы c_1 и c_2 определяются краевыми условиями $C \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ и $C \rightarrow C_0$ при $x \rightarrow -\infty$. Тогда решение можно записать в виде

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \Phi \left(y = \frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \right], \quad (13)$$

где буквой Φ обозначен интеграл вероятности — монотонно возрастающая функция, поэтому концентрационный график, приведённый на рис.9, представляет соответствующую зависимость.

При подстановке $C = ue^{-D\alpha^2 t}$ (14) переходит в уравнение Бесселя нулевого порядка

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \alpha^2 u = 0. \quad (15)$$

Решения уравнения Бесселя могут быть выражены через соответствующие функции Бесселя, выбор которых устанавливается граничными условиями. Например, если радиус цилиндрической диффузионной среды равен R и граничные условия $C = C_R$ при $t=0$, то решение принимает вид [30]

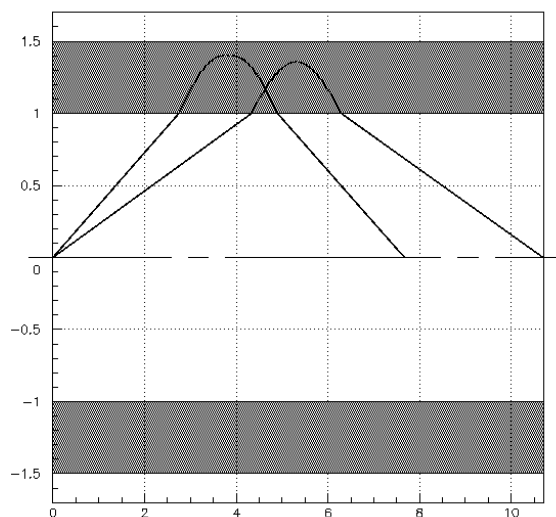
$$f = \frac{C}{C_R} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\alpha_i} e^{-D\alpha_i^2 t/R} \frac{J_0(\alpha_i r/R)}{J_0'(\alpha_i)}, \quad (16)$$

где α_i — i -тый корень уравнения Бесселя; f — приведённая концентрация диффузанта; J_0 — функция Бесселя нулевого порядка; J_0' — производная функции Бесселя. Для случая, когда коэффициент диффузии не является константой, решение приведено в [30,31].

5. Модификация поверхности полимеров и её результаты

Можно подумать, что профиль показателя преломления, созданный за счет диффузии, описывается ступенчатой кривой. Это не совсем точно. Выбором технологических режимов можно добиться создания разнообразных распределений показателя преломления (см., например, (4), а также работу [48]). В случае, когда $n = n_0 \sec(\beta r)$, и для меридиональных лучей расчёты дают схему их распространения, показанную на рис.10.

Рис. 10. Схема распространения лучей по капиллярному селфоку. Показано сечение капилляра вдоль оси. Заштрихованы стенки капилляра. Меридиональный луч, выходящий из точки O на оси, проходит по жидкости до внутренней границы стенки, распространяясь по полимеру, отклоняется и, не доходя до внешней стенки, возвращается к оси. На схеме изображены два луча, излучённые из точки O под разными углами.



Известны методы модификации поверхности твёрдого полимера (см., например, [49]), диффузией люминесцирующего красителя в полимер. Можно попытаться проделать нечто похожее, модифицируя поверхность твёрдого полимера галогенами, реагирующими с полимерной молекулой. Эта жесткая фиксация галогена позволяет

получить устойчивое соединение, например как упоминающееся в работах [44,45], но без "выпотевания" модификанта на поверхность полимера. Крайне важно при этом, что модификации подвергается поверхность готового изделия, и все сложности, связанные с переработкой модифицированного полимера, теряют остроту.

В зависимости от технологии модификации галоген может замещать водород в различных положениях, в том числе и сразу в нескольких, что является дополнительным фактором управления распределением показателя преломления. Поскольку галоген проникает в пластик за счёт диффузии, то именно её протекание определяет распределение концентрации галогена в поверхностном слое полимера и, следовательно, плотность замещённых молекул, а также и профиль показателя преломления.

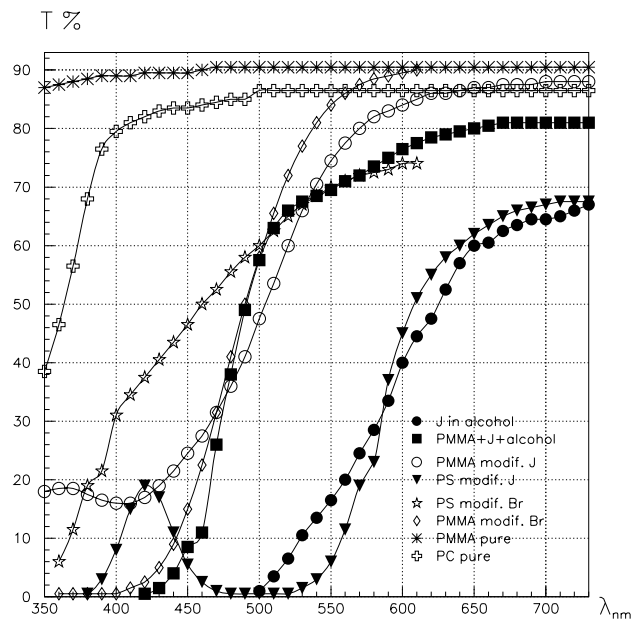


Рис. 11. Спектры модифицированного ПС. Приведены спектры: раствора J_2 в этаноле (тёмные круги); ПММА, поверхностно окрашенный J_2 из этанольного раствора (тёмные квадраты); ПММА с поверхностью, модифицированной J_2 (светлые круги); ПС с поверхностью, модифицированной J_2 (треугольники); ПММА с поверхностью, модифицированной Br_2 (звёздочки); ПС с поверхностью, модифицированной Br_2 (ромбы); чистый ПММА (снежинки); чистый ПС (кресты).

При введении J и Br в молекулу ПС зафиксирован эффект изменения показателя преломления, превосходящий возможности рефрактометра, рассчитанного на измерение предельного значения показателя преломления ≤ 1.7 . При этом глубина проникновения галогена достигала $.7 \div 1$ мм. Менялись цвет и оптическая плотность полимера. Спектр пропускания, получающегося в результате модификации поверхности пластика, например йодом (см. рис.11), отличается и от спектра чистого полимера, и от спектра раствора J_2 в этаноле, и от спектра чистого полимера, окрашенного йодом. Появляются окна прозрачности в области пропускания УФ, что недвусмысленно указывает на образование нового соединения. Спектр пропускания и оптическая плотность зависят от типа галогена и от его концентрации

в поверхностном слое полимера. Можно поэтому попробовать обработать внутреннюю поверхность капилляра галогеном, увеличивающим показатель преломления, а внешнюю — уменьшающим, чтобы получить его максимальный перепад. В результате получится капилляр — полая трубка, в стенках которой показатель преломления меняется по заданному закону (уменьшается) от внутренней стенки к внешней.

Теперь можно заполнить внутреннюю полость капилляра мономером галогенпроизводного стирола, не заботясь о создании градиентов, и полимеризовать его, получив в результате волокно из галогенпроизводных стирола с градиентом показателя преломления. Реально процесс формирования градиента целесообразно совместить с процессом экструдирования капилляра, сокращая число стадий изготовления града. При этом может оказаться вдвойне полезным выделение полимеризации в отдельную стадию, чтобы получить градиентную трубку, для заполнения жидкостью (такие варианты интересны для некоторых приложений). В этом случае числовая апертура преимущественно будет определяться жидкостью, заполняющей капилляр. Внутреннюю полость капилляра придётся заполнять раствором с как можно более высоким показателем преломления, не растворяющим пластик (но растворяющим люминофор).

6. Характеристики жидкого люминесцирующего керна

Для заполнения капилляра раствором заманчиво по многим причинам использовать воду, если удастся подобрать пригодный люминофор. Он должен иметь подходящие спектры поглощения и испускания, а также небольшое время высвечивания. Кроме того, показатель преломления люминесцирующей жидкости должен быть высоким. В идеале он, конечно, должен совпадать с показателем преломления внутренней поверхности капилляра, но, учитывая, что решается лишь задача сбора света, а не передачи изображения, это не обязательно.

Перечисленным требованиям удовлетворяет вода с растворённой в ней неорганической солью, дающей прозрачный, или окрашенный в нужной спектральной области, раствор. Подходит, например, водный раствор $Li_2MoO_4 \cdot H_2O$, который в соответствии с работами [50,51] способен обеспечить показатель преломления раствора $n = 1,4368 \div n = 1,7504$. Соединение $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ меняет показатель преломления n в зависимости от концентрации C от $n=1,333$ — чистая вода, до $n=1,535$. Подходят и CsJ с эозином (см. также табл. 2, в которой приведены данные из различных источников и полученные непосредственно в измерениях). Значения растворимостей приведены при температурах, указанных в виде степени у численного значения растворимости. Знак ∞ означает неограниченную растворимость в воде, в.р. — весьма растворима, р. — растворима; ? — используется, когда соответствующая информация отсутствует или нуждается в уточнении. Показатели преломления в большинстве случаев приведены для нескольких кристаллических форм соединения.

Таблица 2. Растворимость некоторых неорганических солей в воде.

Химическая формула	Мол. вес	Окраска	Показатель преломления	Растворимость г/100мл H_2O
NH_3 (аммиак)	17.03	бесцв.	1.325	89.9 ⁰ , 7.4 ¹⁰⁰
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453.33	бесцв.	1.459	15 ²⁰ , ∞ ¹⁰⁰
NH_4Cl	53.50	бесцв.	1.642	29.7 ⁰ , 75.8 ¹⁰⁰
NH_4Br	97.96	бесцв.	1.712	59.8 ⁰ , 145.6 ¹⁰⁰
$2NH_4ClCuCl_2 \cdot 2H_2O$	277.48	голубой	1.744, 1.724	33.8 ⁰ , 99.3 ⁸⁰
NH_4J	144.96	бесцв.	1.701	154.2 ⁰ , 250.3 ¹⁰⁰
$As_2O_3(As_4O_6)$	197.82	бесцв.	1.755, 1.87, 1.92, 2.01	1.2 ⁰ , 11.46 ¹⁰⁰
$Ba(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$	273.46	бесцв.	1.5, 1.517, 1.525	76.4 ²⁵ , 74 ⁷⁰
$BaBr_2 \cdot 2H_2O$	333.22	бесцв.	1.713, 1.727, 1.744	151 ²⁰ , 204 ¹⁰⁰
$Ba(CLO_3)_2 \cdot H_2O$	322.29	бесцв.	1.562, 1.577, 1.635	27.4 ²⁵ , 111.2 ¹⁰⁰
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.31	бесцв.	1.635, 1.646, 1.660	35.7 ²⁰ , 58.7 ¹⁰⁰
Br_2	159.83	красн.	1.661	4.17 ⁰ , 3.52 ⁵⁰
$Ca(C_2H_3O_2)_2$ (ацетат кальция)	158.17	красн.	1.55, 1.56, 1.57	37.4 ⁰ , 29.7 ¹⁰⁰
$Ca_2Fe(CN)_6 \cdot 12H_2O$ (ферроцианид кальция)	420.429	желт.	1.57, 1.582, 1.596	86.8 ^{24.9} , 115 ^{64.7}
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236.16	бесцв.	1.465, 1.498, 1.504	266 ⁰ , 660 ³⁰
$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	228.36	бесцв.	1.6513	168 ²⁰ , 180 ¹⁰⁰
$CdBr_2 \cdot 4H_2O$	344.31	бел.(?)	?	57 ¹⁰ , 162 ¹⁰⁴
Cl_2	70.91	желт.	1.367	310 ¹⁰ , 177 ³⁰
CsF	151.9	бесцв.	1.48	в.р. 124 ²⁵
$CsBr$	212.83	бесцв.	1.6984	
$CsCl$	168.37	бесцв.	1.6418	161.7 ⁰ , 185.6 ²⁰ , 270.5 ¹⁰⁰
CsJ	259.83	бесцв.	1.7876	44 ⁰ , 160 ⁶¹
Cs_2SO_4	361.89	бесцв.	1.56, 1.564, 1.566	167 ⁰ , 220 ¹⁰⁰
$CoSiF_6 \cdot 6H_2O$	309.10	бесцв.	1.382, 1.387	118.1 ^{21.5} , р.
$CuSiF_6 \cdot 6H_2O$	313.7	голубой	1.409, 1.408	232 ¹⁷
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170.49	зел.	1.685	110.4 ⁰ , 192.4 ¹⁰⁰
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	246.69	голубой	1.514, 1.536, 1.543	31.6 ⁰ , 203.3 ¹⁰⁰
NH_2NH_2 (гидразин)	32.05	бесцв. или бел.	1.47	в. р.
$2N_2H_4 \cdot H_2GeF_6$	252.71	бесцв. или бел.	1.452, 1.460, 1.464	р.
J_2	253.82	?	3.34	20.5 ¹⁵ спирты, 20.6 ¹⁷ эт.

Таблица 2. Растворимость некоторых неорганических солей в воде (продолжение).

Химическая формула	Мол. вес	Окраска	Показатель преломления	Растворимость г/100мл H_2O
$FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ $FeSO_4 \cdot 5H_2O$	306.01 242.	бесцв. бесцв.	1.364, 1.385 $\alpha = 1.526, \beta = 1.536,$ $\gamma = 1.542$	128.2 ²⁰ р.
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.03	гол.-зел.	1.471, 1.478, 1.486	15.65 ²⁰ , 48.6 ⁵⁰
$Fe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562.04	гол.-зел.	1.552, 1.558	440 ²⁰ , разлаг.
$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	379.35	бел.	1.576	45.61 ¹⁵ , 200 ¹⁰⁰
$PbS_2O_6 \cdot 4H_2O$	439.39	бел.	1.635, 1.653	115. ^{20.5}
$LiC_2H_3O_2 \cdot 2H_2O$	102.02	бел.	$\alpha = 1.40, \beta = 1.50$	300 ¹⁵ , в. р.
$LiSiF_6 \cdot 2H_2O$	191.97	бел.	1.3, 1.296	52.7 ¹⁷ , в. р.
$LiNO_3$	68.95	бесцв.	1.735, 1.435	52.2 ²⁰ , 66.1 ^{70.9}
$LiKC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	212.12	красн.	1.532	раств.
Li_2SO_4	109.95	красн.	1.465	26.1 ⁰ , 23 ¹⁰⁰
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	127.96	бесцв.	1.46, 1.477, 1.488	34.6 ²⁰ , 29.5 ¹⁰⁰
$Li_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$	210.04	бесцв.	1.5602	в.р.
$Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	214.47	бесцв.	1.491	36.2 ⁰ , 61.1 ¹⁵ , 66.4 ⁶⁸
$Mg(B_2O_3)_2 \cdot 6H_2O$	388.25	бесцв.	1.514	42 ¹⁸ , в.р.
$MgCl_2$	95.23	бесцв.	1.675, 1.59	54.25 ²⁰ , 72.7 ¹⁰⁰
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.33	бесцв.	1.495, 1.507, 1.528	167 ²⁰ , 367 ¹⁰⁰
$MgCrO_4 \cdot 7H_2O$	266.44	желт.	1.521, 1.55, 1.568	211.5 ¹⁸ , в.р.
$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$	305.09	красн.	1.357, 1.374	140 ¹⁸ , в.р.
$MnSO_4 \cdot H_2O$	169.01	красн.	1.562, 1.595, 1.632	98.47 ⁴⁸ , 79.8 ¹⁰⁰
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	262.85	голуб.	1.511, 1.487	62.52 ⁰ , 340.7 ¹⁰⁰
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.87	зел.	1.467, 1.489, 1.492	76.5 ^{15.5} , 475.8 ¹⁰⁰
HNO_3	63.02	бесцв.	1.397	∞
KH_2AsO_4	180.02	бесцв.	1.567, 1.518	19 ⁵ , в.р.
KBr	119.01	бесцв.	1.59	53.48 ⁰ , 102 ¹⁰⁰
KCl	74.55	бесцв.	1.49	34.7 ⁰ , 56.7 ¹⁰⁰
K_2CrO_4	194.20	желт.	1.74	62.9 ²⁰ , 79.2 ¹⁰⁰
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	499.42	красн. или зел.	1.4814	24.39 ²⁵ , 50
$K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$	437.36	красн.	1.484, 1.487, 1.5	25.5 ⁰ , 108.4 ⁴⁹
$K_3Fe(CN)_6$	329.25	красн.	1.566, 1.569, 1.583	33 ⁴ , 77.5 ¹⁰⁰
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	422.39	желт.	1.577	27.8 ¹² , 90.6 ^{96.3}
KJ	166.02	бесцв.	1.677	127.5 ⁰ , 208 ¹⁰⁰
$KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$	277.88	бесцв.	1.466, 1.475, 1.494	64.5 ¹⁹ , разлаг.
$K_2SO_4MgSO_4 \cdot 6H_2O$	402.74	бесцв.	1.661, 1.463, 1.476	19.26 ⁰ , 25 ²⁰ , 59.8 ⁷⁵

Таблица 2. Растворимость некоторых неорганических солей в воде (продолжение).

Химическая формула	Мол. вес	Окраска	Показатель преломления	Растворимость г/100мл H_2O
KMO_3	101.10	бесцв.	1.335, 1.5056, 1.5064	$13.3^0, 31.6^{20}, 247^{100}$
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	184.23	бел.	1.440, 1.485, 1.550	33.6^{16}
KH_2PO_4	136.09	бесцв.	1.510, 1.4684	33^{25} , р.
K_2SeO_4	221.15	бесцв.	1.535, 1.539, 1.545	$110.5^0, 122.2^{100}$
$K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$	3355.77	бесцв.	?	33.3^{20} , в. р.
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	282.23	бесцв.	1.492, 1.493, 1.496	$26^0, 66^{20}$
$K_2C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	235.27	бесцв.	1.526	$150^{14}, 278^{100}$
$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	139.09	бесцв.	1.464	$76.2^0, 138.5^{50}$
$Na_2CO_3NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	226.05	?	1.5073	$13^0, 42^{100}$
$NaClO_3$	106.45	бесцв.	1.513	$70^0, 230^{100}$
NaBr	102.9	бесцв.	1.6439	94.6^{25}
$NaBr \cdot 2H_2O$	138.93	бесцв.	1.5128, 1.5192, 1.5252	191^{25}
NaCl	58.45	бесцв.	1.5442	$35.7^{10}, 39.12^{100}$
NaJ	149.89	бесцв.	1.7745	179.3^{20}
$NaCr_2O_7 \cdot 2H_2O$	298.05	красн.	1.661, 1.699, 1.751	$2.38^0, 508^{80}$
$Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$	484.11	желт.	1.519, 1.530, 1.544	$31.85^{20}, 156.5^{98}$
NaOH	40.01	бел.	1.3576	$42^0, 347^{100}$
$NaNO_3$	85.01	бесцв.	1.587, 1.336	$73^0, 180^{100}$
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358.22	бесцв. или бел.	1.432, 1.436, 1.437	$4.15^0, 87.4^{34}$
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	138.01	бесцв.	1.456, 1.485, 1.487	$59.9^0, 427^{100}$
H_6TeO_6	229.66	бесцв.	1.573, 1.578, 1.630	$19.7^0, 258.5^{100}$
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	502.18	желт.	1.4967	$170.3^0, \infty^{100}$
$ZnSO_4$	161.44	бесцв.	1.658, 1.669, 1.670	$86.5^{30}, 80.8^{100}$
$ZnBr_2$	225.21	бесцв.	?	$447^{20}, 675^{100}$
$ZnCl_2$	136.29	бел.	?	$432^{25}, 615^{100}$
ZnJ_2	319.22	бесцв. или бел.	?	$430^0, 510^{100}$

CsJ обеспечивает раствору высокий показатель преломления (см. работу [52]), а эозин, хорошо растворяющийся в воде, даёт возможность раствору испускать свет, не поглощаемый прилегающими слоями ПС, модифицированного J (см. рис.12).

Для этого заманчиво по многим причинам использовать воду, если удастся. На рис.13–16 показаны спектры некоторых люминофоров, представляющих интерес в излагаемом аспекте. Показателем количества света, захваченного волокном с оболочкой, является числовая апертура $A = n_{среди} \sin u = \sqrt{n_{керна}^2 - n_{оболочки}^2}$. Для стеклянных волокон с $n_{керна} = 1,75$ (тяжёлый флинт) и $n_{оболочки} = 1,52$ (лёгкий крон), $A \simeq 0,867$, что соответствует захвату лучей в конусе с углом $\psi \sim 120^0$. Однако реальная ситуация осложняется тем, что при больших углах

падения на входной торец растут потери света на отражение. Но главное даже не это, а то, что с ростом показателя преломления стёкол падает их светопропускание. Практически это же справедливо и для полимерных волокон. В случае $n_{\text{ядро}} = 1,5$ и $n_{\text{оболочки}} = 1,4$ $\psi \sim 60^\circ$. Расчёты показывают, что при показателе преломления жидкости, заполняющей капилляр, $n \simeq 1,7$ можно добиться для капиллярного града $\psi \geq 60^\circ$, что при значительно лучшем светопропускании в совокупности даёт большой выигрыш.

Время высвечивания добавок определялось по измерениям на стенде, для эозина оно составило 5,3 нс (см. рис.17) и практически совпало с данными Берлман [53], как и спектральные характеристики.

На основании водорастворимых люминофоров интересно попытаться создать как жидкий водорастворимый сместитель спектра (приведённые характеристики растворимых в воде люминофоров, таких как растворимость, спектры, времена высвечивания и т.д., надёжно показывают его осуществимость), так и жидкий водорастворимый сцинтиллятор. Но это — тема для отдельной статьи.

Рис. 12. Изменение показателя преломления $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ в зависимости от концентрации. Основная погрешность вносится при взвешивании, т.е. при определении C , что в основном связано с малыми количествами имеющейся соли. Зависимость аппроксимирована $n = 1.36 + 1.13 \cdot 10^{-3} \cdot C - 1.5 \cdot 10^{-6} \cdot C^2$.

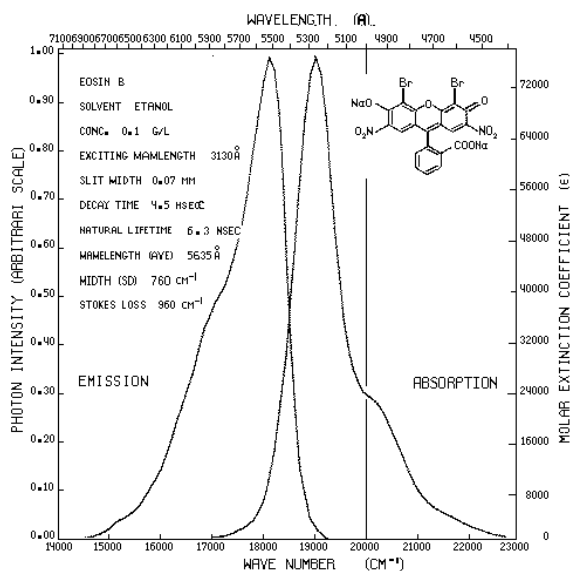
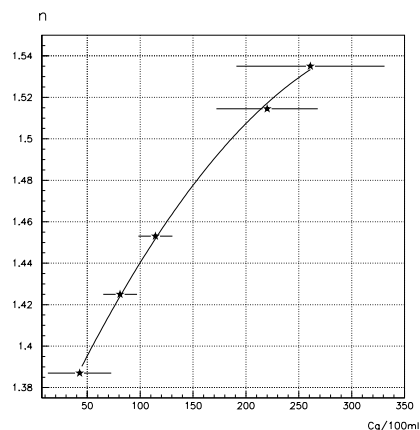


Рис. 13. Спектры поглощения и испускания эозина-В.

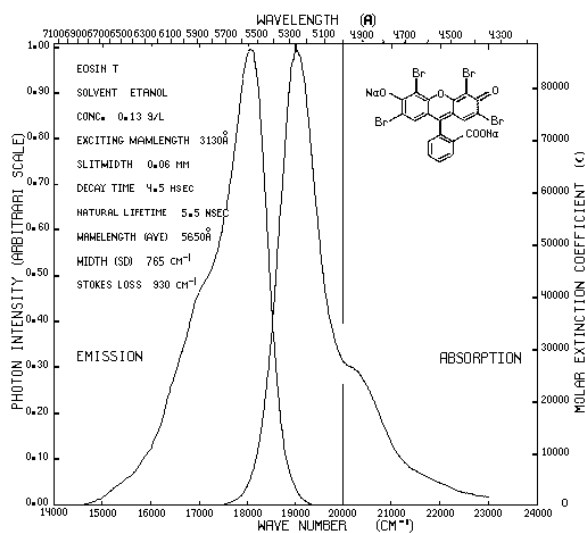


Рис. 14. Спектры поглощения и испускания эозина-У.

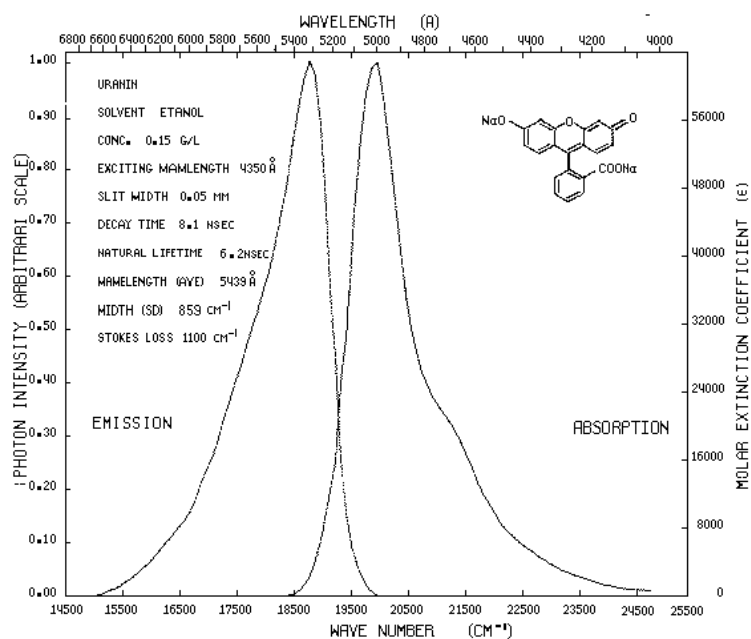


Рис. 15. Спектры поглощения и испускания уранина.

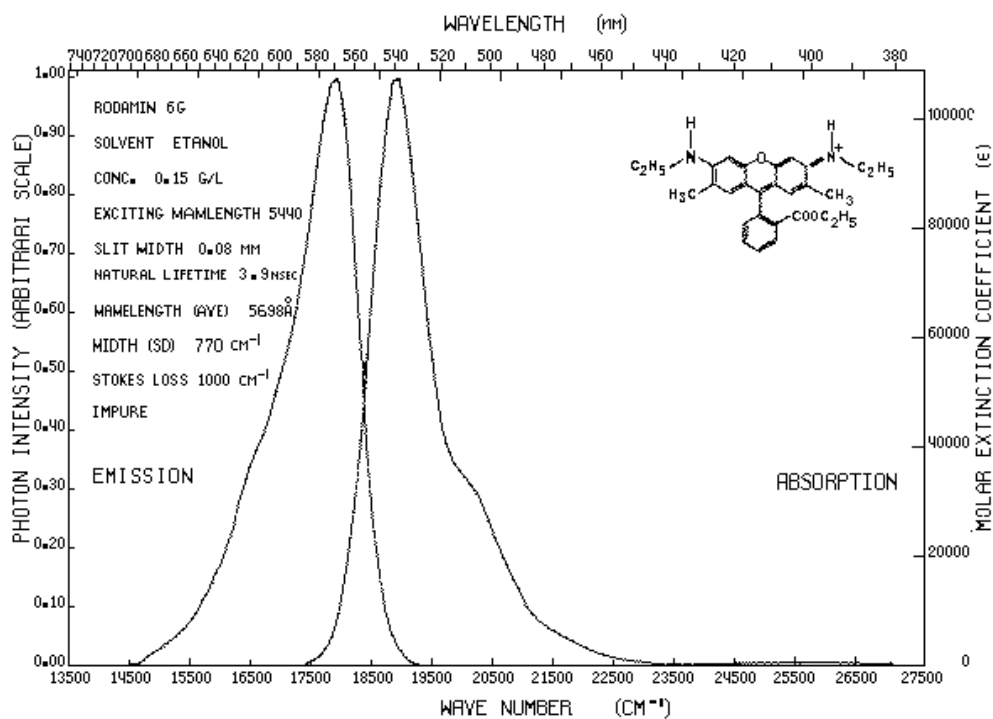


Рис. 16. Спектры поглощения и испускания родамина-6G.

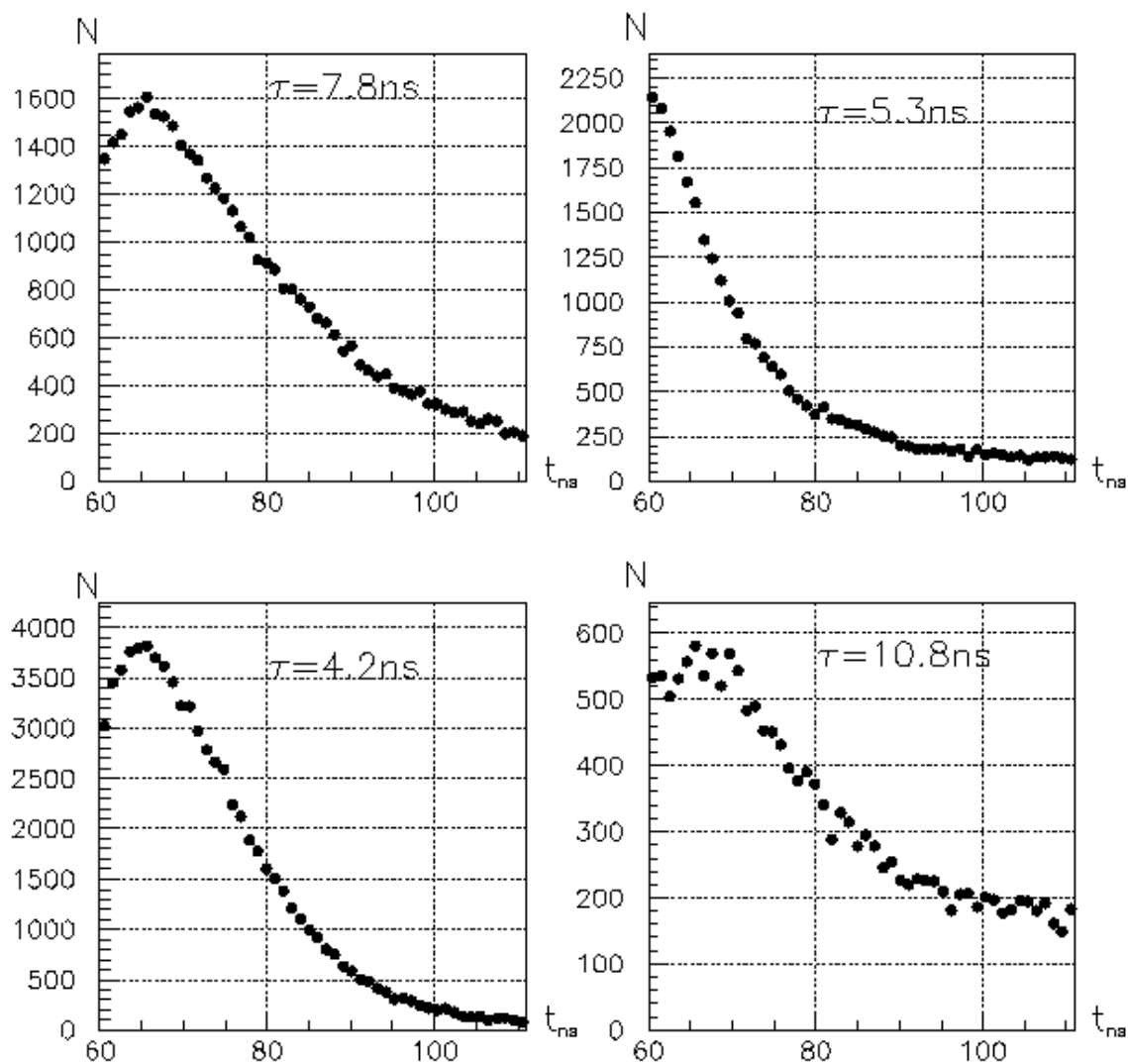


Рис. 17. Кривые высвечивания растворимых в воде люминофоров ($\tau = 5,3$ нс – эозин). По оси ординат отложена амплитуда (т. е. число попаданий в данный канал АЦП), а по оси абсцисс – время. Приведены кривые высвечивания ещё трёх водорастворимых добавок.

Заклучение

Какими преимуществами обладает предлагаемый капиллярный градан по сравнению с уже использующимися волокнами и капиллярами ?

1. Числовая апертура капиллярного градана выше, чем у простого капилляра и может быть сделана по крайней мере не меньше, чем у волоконного световода.
2. Прозрачность капиллярного градана превышает прозрачность как простого капилляра, так и волоконного световода.

3. Радиационная стойкость капиллярного градана определяется радиационной стойкостью полимерной оболочки и при использовании полистирола может быть повышена до 100 Мрад [54,55,56], а в случае использования полиимидов и более.
4. Жидкая сердцевина капиллярного градана на основе тяжёлых водорастворимых солей может достигать плотности $3,28 \text{ г/см}^3$, более чем в три раза превышая плотности используемых в настоящее время как капилляров, так и волоконных световодов.
5. В связи с высокой плотностью растворов и большими порядковыми номерами химических элементов, составляющих соль, радиационная длина капиллярного градана мала (для ZnJ_2 $x_0 \sim 3,5 \text{ см}$), что немаловажно для однородности подразумеваемого калориметра и минимизации его размеров.
6. Водорастворимые соли капиллярного градана не горючи и не ядовиты.
7. Большинство перспективных солей используются промышленностью, а потому не дороги и доступны в больших количествах.
8. Существуют доступные водорастворимые люминофоры с необходимыми спектральными и временными характеристиками.
9. Геометрия капилляра обеспечивает доступ к двум поверхностям полимерной оболочки, что позволяет вдвое увеличить перепад показателя преломления, при прочих равных условиях, по сравнению с волоконным граданом.
10. Метод модификации поверхности полимера позволяет использовать готовый капилляр, что резко упрощает создание градана в любом варианте.
11. Для изготовления волоконного градана, при изготовлении на первой стадии пустотелой заготовки со сформированным градиентом, становится возможным использование трудноперерабатываемых галогенпроизводных стирола.

Перечисленные особенности позволяют считать капиллярный градан обнадёживающей перспективой калориметрии.

В заключение считаю приятным долгом выразить искреннюю благодарность за бескорыстную и добросердечную помощь С.М. Блику, Б.М. Болотину, Г.И. Мерзону, Ю.Г. Метлину, А.С. Русецкому, Ф.М. Спиридонову, С.Н. Салазкину без влияния и поддержки которых эта работа не могла бы появиться.

Список литературы

- [1] Kirkby J. Today and tomorrow for scintillating fibre (SCIFI) detectors. – Preprint CERN-EP/87-60, Geneva, 1987.
- [2] Fessler H. et al. A Scintillator – Lead Photon Calorimeter Using Optical Fiber Readout Systems. MPI – PAE / Exp.E1. 149, Munich, 1985.

- [3] Simon A. Scintillating fibre detectors in particle physics. – Preprint CERN/PPE 92-95, Geneva, 1992.
- [4] Leutz H. Scintillating fibres. Preprint CERN-PPE/95-114, Geneva, 1995.
- [5] Cianfarani C., Duane A., Fabre J.-P. et al. A high-Resolution Detector Based on Liquid-Core Scintillating Fibres with Readout Via an Electron-Bombarded Charge-Coupled Device. – Preprint CERN-PPE/93-135, Geneva, 1993.
- [6] Cianfarani C., Duane A., Fabre J.-P. et al. A high-resolution detector based on liquid-core scintillating fibres with readout via an electron-bombarded charge-coupled device. // NIM, 1994, v.A334, pp.449-455.
- [7] Капани Н.С. Волоконная оптика. – М.: Мир, 1969.
- [8] Лисица М.П., Бережинский Л.И., Валах М.Я. Волоконная оптика. – Киев: Техника, 1968.
- [9] Вейнберг В.Б., Саттаров Д.К. Оптика световодов. – Л.: Машиностроение, 1977.
- [10] Keil G. Design Principles of Fluorescence Radiation Converters. // NIM, (1970) 87, pp. 111-123.
- [11] Кучикян Л.М. Световоды. – М.: Энергия, 1973.
- [12] Кучикян Л.М. Физическая оптика волоконных световодов. – М.: Энергия, 1979.
- [13] Цирлин Ю. А. Светособирание в сцинтилляционных счётчиках. – М.: Атомиздат, 1975.
- [14] Дацко В.С., Дацко Н.А. Определение параметров люминесцирующих оптических материалов: Препринт ИФВЭ 95-131. Протвино, 1995.
- [15] Микаэлян А. Л. Применение слоистой среды для фокусирования волн. // ДАН СССР, 1951, т.81 N4, с. 569-571.
- [16] Sodha M.S., Ghatak A.K., Malik D.P.S. // JOSA, 1971, **61**, p. 1492.
- [17] Москалев В. А. Теоретические основы оптико-физических исследований. – Л.: Машиностроение, 1987.
- [18] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973.
- [19] Хауф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. – М.: Мир, 1973.
- [20] Бронфин Ф. Б. Фокусирующие оптические элементы с регулярным распределением показателя преломления. // ЖПС, 1973, т. 18, вып. 3, с. 523-549.

- [21] Грейсх Н. И. Оптика градиентных и дифракционных элементов. – М.: Радио и связь, 1990.
- [22] Адамс М. Введение в теорию оптических волноводов. – М.: Мир, 1984.
- [23] Снайдер А., Лав Дж. Теория оптических волноводов. – М.: Радио и связь, 1987.
- [24] Ильин В.Г., Ремизов Н.В. Интерференционный метод измерения распределения показателя преломления в передающих изображениях градиентах. // Письма в ЖТФ, 1984, т.10, вып.2, с.106-110.
- [25] Moore D. T. Gradient-index optics: a review. // Appl. Opt., 1980, v.19, N7, p. 1035-1038.
- [26] Bryant W. A. Review: the fundamentals of chemical vapor deposition // J. Mater. Sci. 1977, v.12, p.1285-1290.
- [27] Stewart G. Laubourn J.R. Fabrication of ion-exchanged optical waveguides from dilute silver nitrate melts // IEEE J Quantum. Electron. 1978, v.14, p.930.
- [28] Патент ФРГ №1957626, 1970.
- [29] Ohtsuka Y. Light-focusing plastic rod // Appl. Phys. Lett. 1973, v.23, N5, p. 247-248.
- [30] Тухватулин А.Ш., Берковский Б.П., Галимов Н.В. и др. Оптимальные условия диффузии для получения полимерных градиентных светофокусирующих элементов. // ЖТФ, 1980, т.50, вып.6, с.1345-1347.
- [31] Тухватулин А.Ш., Галимов Н.В., Косяков В.И. и др. Расчёт режимов диффузии для получения полимерных градиентных световодов при переменных граничных условиях. // ЖТФ, 1980, т.50, вып.6, с.1347-1349.
- [32] Скляр И.Е., Тухватулин А.Ш., Косяков В.И. и др. Анализ светофокусирующих свойств аксиально-симметричных линз, полученных методом диффузионного обмена в планарной матрице. // ЖТФ, 1995, т.65, вып.4, с.46-56.
- [33] Ильин В.Г., Карапетян Г.О., Ремизов Н.В. и др. Оптика градиентов. "Успехи научной фотографии." – М.: Наука, 1985, т.23, с.106-121.
- [34] Берковский Б.П., Косяков В.И., Ремизов Н.В. и др. Имитация работы градиентных линз в устройствах волоконной оптики. // ЖТФ, 1983, т.53, вып.6, с.1170-1172.
- [35] Галимов Н.В., Косяков В.И., Садиков С.Н. и др. Оптический разъем на основе полимерных градиентных линз. // ЖТФ, 1983, т.53, вып.4, с.786-788.

- [36] Маненков А.А., Нечитайло В.С. Полимерная лазерная оптика. // Изв. АН, сер. Физ., 1992, т.56, №8, с.188-198.
- [37] Кенунен Е.О., Кичаев А.В., Косяков В.И. и др. Оптимизация диффузионных процессов при формировании распределения показателя преломления градиентных световодов. // ОС, 1987, т.63, вып.2, с.452-455.
- [38] Косяков В.И., Печенкин И.В., Садиков С.Н. и др. Продольная сферическая аберрация и двулучепреломление в полимерных градиентных линзах. // ОС, 1987, т.62, вып.4, с.900-904.
- [39] Hamblen D.P. Gradient refractive index optical lenses. Pat. №3 486 808 US.
- [40] Патент Великобритании №1223710, 1971.
- [41] Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2 изд. – М.-Л., 1966.
- [42] Енальев В.Д., Задонцев Б.Г. Полистирольные пластики. – Киев: 1966.
- [43] Голубева А.В., Кацтов О.Л., Безбородко Г.Л. и др. // Пластмассы. 1963, №4, с.4.
- [44] Фаттахов К.З. Диэлектрическая релаксация в полимерах галоидопроизводных стирола. // ЖТФ, 1952, т.22, вып. 2, с. 313.
- [45] Фаттахов К.З. Дипольные моменты некоторых полимеров галоидопроизводных стирола. // ЖТФ, 1954, т.24, вып. 8, с. 1401.
- [46] Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1992.
- [47] Бэррер Р. Диффузия в твёрдых телах. – М.: Гос. изд. Ин. лит., 1948.
- [48] Галимов Н.В., Косяков В.И., Тухватулин А.Ш. и др. Исследование формирования показателя преломления при изготовлении полимерных светофокусирующих элементов. // ОС, 1981, т.50, вып.3, с.546-549.
- [49] Дацко В.С. Способ изготовления пластмассовых световодов - сместителей спектра и сцинтилляторов. А.С. №1660493, 1990, БИ, №4, 1994, с.188.
- [50] Каров З.Г., Тхашоков Н.И., Хамукова Р.З. // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974, вып.2, с. 106, 111.
- [51] Шурдумов Г.К., Тхашоков Н.И., Каров З.Г. и др. // Журнал неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 1, с. 233.

- [52] Мерзон Г.И., Русецкий А.С. Черенковский спектрометр полного поглощения на основе растворов тяжёлых солей. Краткие сообщения по физике, ФИАН, №1-2, 1995, с.52-57.
- [53] Isadore V.Berlman. Handbook of fluorescence spektra of aromatic mlecules. Ac. Press, New York and London, 1965.
- [54] Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Модифицированные полимеры и перспективы их применения в лазерной оптике. // Изв. АН СССР, 1987, т.51, № 8, с.1387-1398.
- [55] Беличенко А.С., Дюмаев К.М., Маненков А.А. и др. К механизму деструкции полимеров под действием УФ- и γ -излучения: влияние низко-молекулярных добавок, обусловленное колебательной кросс-релаксацией. // ДАН СССР, 1990, т.315, № 1, с.89-92.
- [56] Беличенко А.С., Дюмаев К.М., Маслюков А.П. и др. Механизм радиационной деструкции красителей в полимерах: новый метод повышения стабильности окрашенных полимеров, основанный на колебательной кросс-релаксации. // ДАН СССР, 1990, т.315, № 6, с.1401-1404.

Рукопись поступила 4 августа 1997 г.

В.С. Дацко.

Метод модификации поверхности полимеров и перспективы его использования в экспериментальной физике .

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы \LaTeX .

Редактор Н.В.Ежела.

Технический редактор Н.В.Орлова.

Подписано к печати 06.08.97. Формат $60 \times 84/8$. Офсетная печать.
Печ.л. 3. Уч.-изд.л. 2,3. Тираж 100. Заказ 1109. Индекс 3649.
ЛР №020498 17.04.97.

ГНЦ РФ Институт физики высоких энергий
142284, Протвино Московской обл.

