

5. Шурыгин А.М. Прикладная стохастика: робастность, оценивание, прогноз. М.: Финансы и статистика. -2005.
6. Харнин Ю.С., Сталевская С.Н. Об устойчивости многомерного линейного регрессионного прогнозирования.// Весці АН Беларусі. 1997, N4, с. 9-14.
7. Мендельсон Э. Введение в математическую логику. М.: Наука, 1971.
8. Шенфилд Дж. Математическая логика. М.: Наука, 1975.

Поступила 27.09.2010р.

УДК 551

Н.К. Лиса, н.с., НДВ центр стратегічних досліджень еко-біо-технічних систем, м. Львів.

Lysa N.K., Center Strategic Research eco-bio-technical systems, Lviv, Ukraine.

ЛАЗЕРНА ФОТОХІМІЯ ЯК ІНФОРМАЦІЙНА ОСНОВА СТВОРЕННЯ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕНСОРІВ

LASER PHOTOCHEMISTRY AS AN INFORMATIONAL BASIS FOR CREATING MODELS OF TECHNOLOGICAL SENSORS

Анотація. В статті розглянуто моделі фізико-хімічних процесів (фотохімія) в технологічних системах, їх активування лазером з метою виявлення інформаційних ознак параметрів середовища для створення лазерних сенсорів.

Ключові слова: лазер, фотохімія, сенсор.

Аннотация. В статье рассмотрены модели физико-химических процессов (фотохимия) в технологических системах, их активация лазером с целью определения информационных признаков параметров среды для создания лазерных сенсоров.

Ключевые слова: лазер, фотохимия, сенсор.

Annotation. The paper considers a model of physical and chemical processes (photochemistry) in technological systems, its activation by laser to determine the information characteristics of environment parameters for creating a laser sensor.

Keywords: laser, photochemistry, sensor.

Актуальність. Сучасний стан промислового виробництва в різних галузях характеризується інтенсифікацією технологічних процесів на рівні граничних режимів, що веде до зростання шкідливих викидів з одного боку і зростанню ризику аварій з іншого.

Ця причина зумовила необхідність підвищити рівень контролю і прогнозованості технологічного процесу, який в певній мірі для таких режимів не забезпечений. засобами контролю з відповідним рівнем інформативності та малим часом відбору сенсорних даних про фізико-хімічний стан технологічного процесу в граничних режимах і аварійних

ситуаціях. Це причина спонукала до дослідження методів безконтактного лазерного зондування і створення сенсорів нового типу.

Лазерна фотожімія як інформаційна основа створення моделей технологічних сенсорів.

Основні напрямки застосування лазерних методів:

- аналітична хімія (спектроскопія);
- кінетика реакцій (лазерна спектроскопія і фотометрія динаміки реакцій);
- селективне збудження і ініціювання хімічних реакцій;
- лазерні фотожімічні сенсори.

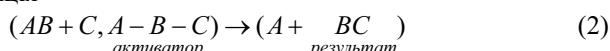
Елементарні хімічні реакції в газовому середовищі інтерпретують як перехід через потенціальний бар'єр E_a компонент вздовж реакційної компоненти x зі швидкісною константою K .

Типи реакцій [4] в середовищах.

Мономолекулярна реакція



Бімолекулярна реакція



Дисоціація двохатомної молекули відбувається згідно схеми реакції активації. Термічне збурення молекули має коефіцієнт активації $K_T = C \exp[-E_a / (kT)]$, але це не забезпечує всі типи реакцій. При поглинанні фотона коефіцієнт буде визначатись у вигляді $K_F = C \exp[-(E_a - h\nu) / (kT)]$. Відповідна частота лазера стимулює певний сорт молекул за рахунок енергії потоку фотонів.

З допомогою лазера можуть бути ініційовані або прискорені хімічні реакції які не протікають при термічному збудженні [1-5].

Внутрішню енергію молекул можна розділити на компоненти за механізмом дії:

- електронна енергія E_{el} поглинена електронами у видимій та УФ областях спектру з величиною $E_{el} = [1-10]eB$;
- коливна енергія E_{vib} поглинена молекулою в біжньому ІЧ спектрі ($E_{vib} = [0,1-0,01]eB$);
- обертова енергія E_{rot} поглинена в дальній області ІЧ спектру і субміліметрових хвиль $E_{rot} = [1-10] \cdot 10^{-4} eB$.

Дисоціація молекули відбувається за рахунок поглинання фотона УФ або ступеневої накачки фотонами в ІЧ області.

Селекторна активація молекул.

Селективне ініціювання хімічних реакцій відбувається за рахунок властивостей лазерного променя [4-6]:

- часова когерентність і монохроматичність яка забезпечує

селективність збудження і активацію певного типу молекул;

- налаштування частоти і потужності лазера для точного співпадіння з лінією поглинання та з різними квантовими переходами в молекулах;
- модливість генерування ультра коротких імпульсів співрозмірних з часом життя збуджених станів молекул.
- висока інтенсивність випромінювання (спектральна густина) достатня для насичення квантового переходу і збудження всієї структури молекул.
- просторова орієнтація лазерного променя дає можливість формування певної зони реакції.

Фотохімічні процеси як основа вибору моделі сенсорів.

Розглянемо типи фотохімічних процесів і їх інформаційно-структурні моделі діаграм проходження фотохімічних реакцій як інформаційного базису для створення технологічних сенсорів.

1. Реакції при накачці лазером у видимій і УФ області спектру.

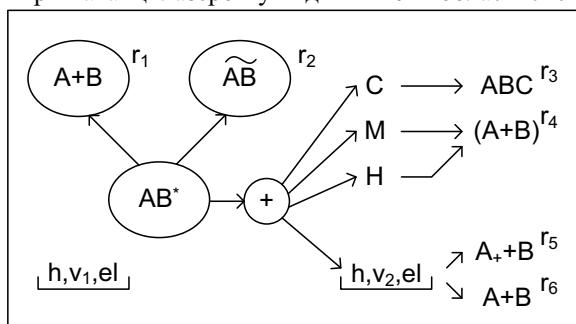


Рис. 1. Реакції при накачці лазером у видимій і УФ області спектру.

Відповідно до рис.1: r_1 – реакція в УФ області (предисоціація), r_2 – реакція в комбінованому полі випромінювання (ізометризація), r_3 – хімічна реакція, r_4 – предисоціація в магнітному полі при співударах збудження лазером, r_5 – двохступенева іонізація, r_6 – двохступенева дисоціація.

2. Реакції в комбінованому полі лазерного випромінювання (ІЧ та УФ спектри).

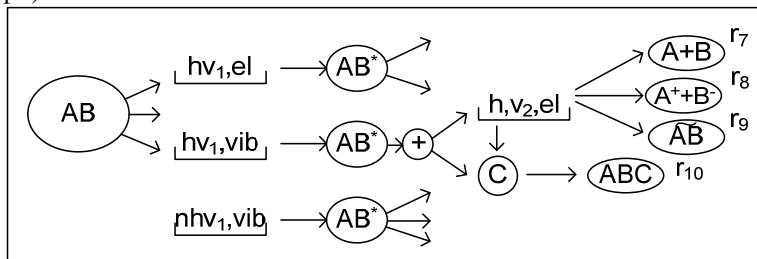


Рис. 2. Реакції в комбінованому полі лазерного випромінювання (ІЧ та УФ спектри).

Відповідно до рис.2: r_7 – двохступенева дисоціація, r_8 – двохступенева іонізація, r_9 – двохступенева ізомеризація, r_{10} – хімічна n -компонентна реакція.

3) Реакції в ІЧ області спектру (одно і багатоступеневі фотохімічні процеси).

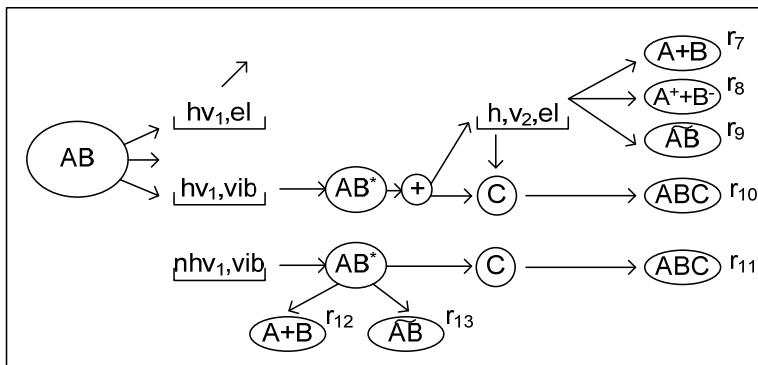


Рис. 3. Реакції в ІЧ області спектру (одно і багатоступеневі фотохімічні процеси) де r_{10} – хімічна реакція, r_{11} – хімічна активована реакція, r_{12} – дисоціація, r_{13} – активована ізомеризація.

Механізми функціонування сенсорів.

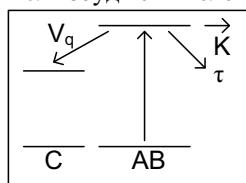
Після збудження молекула може приймати участь в конкуруючих фотохімічних процесах [1-3]:

- хімічних реакціях з константою швидкості реакції K ;
- в релаксаціях з постійною часу τ ;
- в передачі енергії збудження зі швидкістю V_q на інші молекули.

Реакції протікають ефективно з високою селективністю при виконанні умови $[K \gg 1/\tau; K \gg V_q]$ яка пов'язана з швидкістю перебігу хімічних перетворень.

Класи реакцій в рідинних середовищах як основа створення сенсорів інтегральної концентрації.

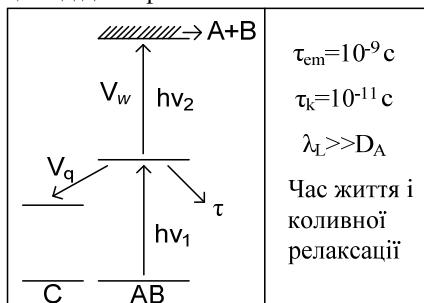
Одноступеневі реакції при лазерному зондуванні [4] відбуваються за схемою обміну енергіями з параметрами протікання $\langle V_q, \tau, K \rangle$. Відповідно це будуть реакції фотопредисоціації та фотоізомеризації. При цьому хімічна реакція протікає спонтанно після збудження електронних орбіт.



Двохступеневий процес протікання реакції приводить до дисоціації молекул в розчинах. При цьому швидкість дисоціації залежить від потужності променя:

$$V_W = K_M \cdot P_L = \int_S K_M W_L(P, S) ds .$$

Двохступеневі реакції на другому етапі керуються лазерним випромінюванням яке проходить через розчин з рівнем концентрації і молекулами заданого типу. Параметри: λ_L – довжина хвилі фотона, D_A – діаметр атома ($\lambda_{BC}=0,5 \cdot 10^{-6} >> D_A$), τ_k – час коливної релаксації, τ_{em} – час електронної релаксації під дією фотона.



Релаксація молекули після дії лазерного імпульсу.

Миттєва потужність випромінена електроном при переході на нижчий рівень [3-5]:

$$P = -\frac{dE}{dt} = \frac{e^2 r_m^2 \omega_0^4}{6\pi\epsilon_0 C^3} \cos^2 \omega t$$

тоді маємо $\langle P \rangle = \frac{e^2 r_m^2 \omega_0^4}{12\pi\epsilon_0 C^3}$ – усереднена потужність, яка буде характерною і

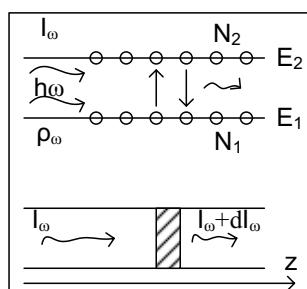
$$\text{для диполя } \langle P_D \rangle = \frac{\omega_0^4}{12\pi\epsilon_0 C^3} D_M^A$$

де D_M^A – амплітуда зміни дипольного моменту.

Активізація середовища за допомогою лазерного променя.

Проходження плоскої ($E \times H$) хвилі через слойсте середовище товщиною dz . При цьому число незбурених атомів N_1 з енергією E_1 , число збурених атомів N_2 з енергією E_2 , відповідно маємо:

$$h\omega = E_2 - E_1 \text{ з інтенсивністю } I_\omega = \rho(\omega)^g .$$



Число поглинених фотонів, що перейшли через слой dz буде $[N_1 b_{12} \rho(\omega) dz]$ з змінною енергією ($E_1 \rightarrow E_2$).

Число квантів індукованих при переході ($E_2 \rightarrow E_1$): $N_2 b_{21}(\omega) \rho(\omega) dz$, а зміна інтенсивності потоку енергії хвилі ($E \times H$) при $\vartheta = \frac{C}{n}$ буде дорівнювати:

$$dI_\omega = \frac{\hbar \omega_n}{C} [N_2 B_{21} - N_1 B_{12}] I_\omega dz,$$

де C – швидкість світла, n – показник заломлення світла в середовищі.

З врахуванням спектрального зв'язку через форму $g(\omega)$ спектральної лінії одержимо:

$$dI_\omega = \frac{\hbar \omega n B_{12} g(\omega)}{C} \left(\frac{g_1}{g_2} N_2 - N_1 \right) I_\omega dz,$$

відповідно маємо:

- 1) $N_1/g_1 > N_2/g_2$ – ослаблення хвилі;
- 2) $N_1/g_1 < N_2/g_2$ – підсилення хвилі.

Для режиму поглинання вводиться коефіцієнт K_ω поглинання на частоті ω , відповідно одержимо:

$$-dI_\omega / I_\omega = K_\omega dz,$$

звідки $I_\omega(z_s) = I_\omega(z_0) \exp(-K_\omega z)$ – закон Бугера-Ламберта.

В режимі підсилення ($\alpha_\omega = -K_\omega$) в максимумі спектральної лінії одержимо:

$$\alpha_{\max}(\omega_0) = -\frac{2}{\pi \Delta \omega} K = \frac{2 \hbar \omega_0 n B_{12}}{\pi C \Delta \omega} \left(\frac{g_1}{g_2} N_2 - N_1 \right).$$

В нормальних умовах $N_2/g_2 > N_1/g_1$ і максимально заселений рівень з енергією E_1 при числі центрів релаксації $N = N_1 + N_2$. Відповідно показник степені поглинання залежить від числа центрів поглинання в одиниці об'єму:

$$K_\omega = \frac{\hbar \omega n B_{12}}{C} g(\omega) N$$

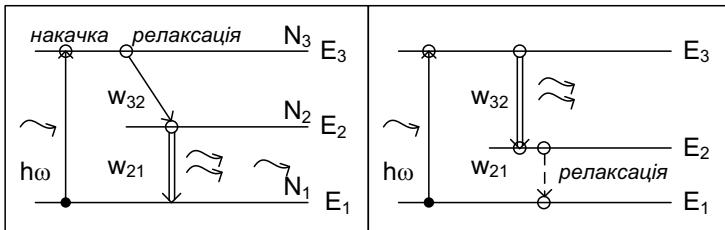
$\sigma(\omega) = K_\omega / N$ – поглинаюча здатність центру релаксації (активізації).

Активізація термодинамічних невріноважених середовищ лазером дозволяє створити перенаселення і активізацію центрів релаксації які формують додатковий потік фотонів за рахунок динаміки обміну енергією [4,5]

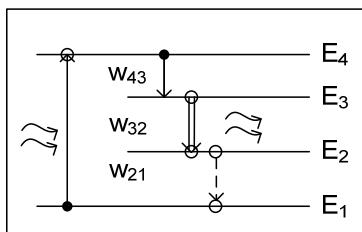
$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_{n \neq m} N_n \omega_{n,m} - N_m \sum_{n \neq m} \omega_{n,m}$$

де $\omega_{n,m}$ – імовірність переходів між енергетичними рівнями.

Згідно рівнянь динаміки балансу в стаціонарному режимі одержимо діаграми переходів для трирівневих переходів.



Для чотирірівневих переходів одержимо:



Фізичні процеси активізації лазером в рідинах.

Динамічні процеси [6] при активізації лазером формуються на основі фотонного збурення.

| Джерело збурення | Зондуючий | Інформація |
|------------------|--|---|
| VKP ~~ | Когерентне розсіювання Некогерентне | Дефазування коливань Биття коливні перенесення енергії |
| IЧ поглинання | Флуоресценція | Релаксація заселеності коливних станів |

Процеси збудження молекулярних коливань в рідині визначаються рівнем енергії лазера та спектром:

- ВКР – вимушене комбінаційне розсіяння;
- збурення ІЧ лазером інфрачервоних мод.

При цьому відбуваються фізико-хімічні перетворення:

- когерентне розсіювання лазерного зондуючого променя;
- час релаксації заселеності коливної моди ($\omega_k = (370-3000) \text{ см}^{-1}$);

- розпад збудженої моди і перенесення енергії від молекули до молекули.

Згідно вище наведеного формується структура сенсорів для газового і рідинного технологічного середовища механізм яких ґрунтуються на розсіюванні променя на частинках речовини та поглинанні. Це веде до ослаблення лазерного сигналу обернено пропорційно до концентрації речовини

$$I_{\omega}(z_s) = I_{\omega}(z_0) \exp(-K_{\omega}(C_k)l).$$

Структура сенсора.

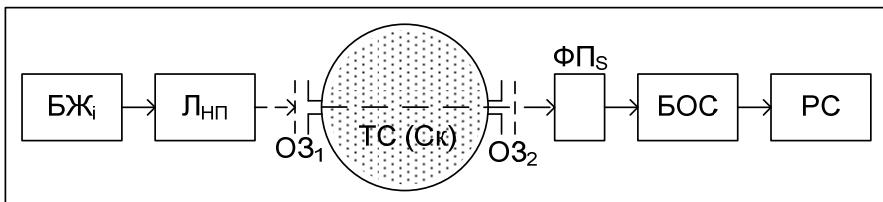


Рис. 4. Блок схема лазерного сенсора концентрації домішок в технологічному потоці

Відповідно до рис. 4: $\text{БЖ}i$ – імпульсний блок живлення лазера, $L_{\text{НП}}$ – лазер напівпровідниковий, OZ_1 , OZ_2 – оптичний затвор, TC – технологічне середовище з концентрацією C_k в якому відбувається виробничий процес, $\Phi\Pi_S$ – фотоприймач розсіяного сигналу лазера, BOS – блок обробки сигналів, PC – реєстратор сигналів про рівень концентрації домішок в технологічному середовищі.

Висновок. Положення викладені в статті відносно фізики процесів в рідинах і газах та їх зондування лазерним променем використані для створення лазерних сенсорів інтегральної концентрації. На основі запропонованих моделей розроблено концентраторомір викидів пилу в розімкнених пилепроводах енергоблоків Бурштинської ТЕС.

1. Перина Я. Квантовая статистика линейных и нелинейных оптических явлений / Я. Перина. – М.: Мир, 1987. — 368 с.
2. Полищук В.Р. Как исследуют вещества / В.Р. Полищук. – М.: Наука, 1989. – 224 с.
3. Крылов К.И. Основы лазерной техники / К.И.Крылов, В.Т.Прокопенко, В.А.Тарлыков. – Л.: Машиностроение, 1990. – 316 с.
4. Справочник по лазерной технике: Пер. с нем. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 544 с.
5. Пихтин А.Н. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники / А.Н. Пихтин. – М.: “Высшая школа”, 1983. – 304 с.
6. Нелинейная спектроскопия. / Под ред. Бломбергена Н. – М.: Мир, 1979. – 586 с.

Поступила 20.09.2010р.