

УДК 541.124.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. БУРШТЕЙН, Ю. Д. ЦВЕТКОВ

ДИФфуЗИОННО КОНТРОЛИРУЕМАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 10 VII 1973)

Рекомбинация радикалов, возникающих в молекулярных кристаллах после облучения, происходит, как правило, при нагревании образцов до температур, близких к температурам плавления или полиморфных переходов. Характерные времена изотермического процесса очень затянуты (минуты, часы), что обычно присуще диффузионно контролируемым реакциям. Однако установить корреляцию между скоростью рекомбинации радикалов и скоростью диффузии и самодиффузии, как правило, не представляется возможным, поскольку выполнить прямые измерения коэффициента диффузии в кристаллах много сложнее, чем в жидкостях. В тех случаях, когда это удавалось сделать (^{1, 2}), обнаружено близкое совпадение энергий активации обоих процессов, свидетельствующее о том, что лимитирующей стадией процесса рекомбинации является молекулярная подвижность.

Независимым подтверждением того, что процесс контролируется диффузией, является его нестационарное течение, которое обнаружено при исследовании рекомбинации радикалов в облученном полиметилметакрилате (³). В облученных при комнатной температуре кристаллах янтарной и 3,3-пентаметиленглутаровой (3,3-ПМГ) кислот нами было обнаружено аналогичное течение реакции рекомбинации. Методика и условия проведения экспериментов аналогичны описанным в (⁴). В янтарной кислоте имеет место бимолекулярная реакция (рис. 1а), а в 3,3-ПМГ — мономолекулярная (рис. 1б). Полагая, что обе они контролируются диффузией, мы предлагаем основанное на этом объяснение компенсационного эффекта и полученной температурной зависимости их эффективных скоростей.

1. Скорость диффузионно контролируемой реакции определяется константой (^{3, 5})

$$K_D(t) = 4\pi r D [1 + r/\sqrt{\pi D t}], \quad (1)$$

которая на начальном участке процесса больше, чем при выходе на стационарный режим, при $t \gg 4r^2/\pi D$. Зависимость $K_D(t)$ в нестационарном режиме проявляет себя очень специфичным законом рекомбинации, который в обычных анаморфозах не straightenется, но укладывается на прямую в координатах $1/R[\sqrt{t}]$ и $\ln R[\sqrt{t}]$ для второго и первого порядков реакции соответственно (рис. 1):

$$1 - R_0/R = -K\sqrt{t}, \quad \ln R/R_0 = -K\sqrt{t}, \quad (2)$$

где $R(t)$ — концентрация радикалов, а $R_0 = R(0)$. Если считать, что нестационарность диффузии обусловлена только движением радикалов к реакционной зоне радиуса r , как это подразумевается в (¹), то эффективная скорость реакции

$$K = 8\sqrt{\pi} r^2 \sqrt{D} \cdot x \begin{cases} R_0 \\ M \end{cases}, \quad (3)$$

где M — концентрация партнеров в реакции первого порядка. Однако нестационарное развитие реакций до больших глубин превращения, которое

констатируется нами и в (3), возможно лишь при условии, что $16 r^3 R_0 \gg 1$ и $16 r^3 M \gg 1$ соответственно. Иными словами, радиус зоны рекомбинации должен быть порядка расстояния между реагирующими частицами (5). Этот факт парадоксален, и при концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ трудно объяснить. Но какая бы модель миграции частиц ни была привлечена для объяснения нестационарного течения реакции, пропорциональность $K \propto \sqrt{D}$ сохранится в любом случае.

2. По этой причине температурная зависимость $K(T)$ должна быть всецело обусловлена изменением коэффициента диффузии (или самодиффу-

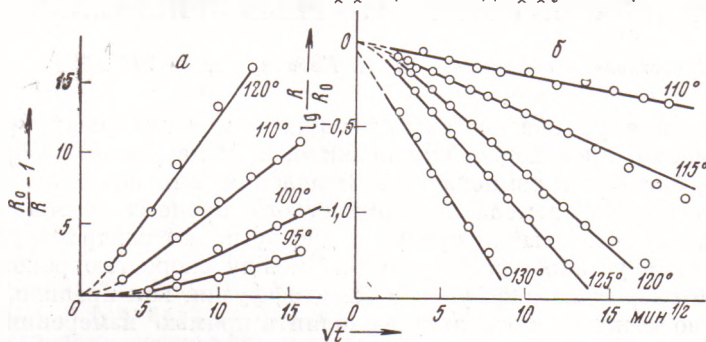


Рис. 1

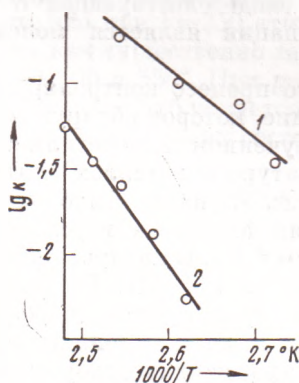


Рис. 2

Рис. 1. Анаморфоза кинетики рекомбинации радикалов в янтарной кислоте (а) и в 3,3-пентаметилглютаровой кислоте (б)

Рис. 2. Температурная зависимость констант скорости рекомбинации радикалов в янтарной кислоте (1) и в 3,3-пентаметилглютаровой кислоте (2)

зии) с температурой. Она характеризуется эффективной энергией активации $E = E_D/2$ и предэкспоненциальным фактором K_0 , которые в предположении, что локальная концентрация равна средней $R_0 \approx M \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, легко рассчитываются по данным рис. 2:

$$K_0 \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1/2}, \quad E = 36,4 \text{ ккал/моль}; \quad (4)$$

$$K_0 \approx 3 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1/2}, \quad E = 18,4 \text{ ккал/моль}. \quad (5)$$

Обращает на себя внимание большое различие как в энергиях активации, так и в предэкспонентах, несмотря на близкие значения K . Это явление, известное под названием компенсационного эффекта (к.э.), аналитически выражается соотношением

$$\ln K_0 = \ln v + \beta E \quad \beta = \text{const} \quad (6)$$

и часто прослеживается в ряду идентичных реакций и явлений переноса, протекающих в конденсированной фазе (6-8). Оно формально объяснимо, если считать, что $E(T)$ линейно убывает с температурой (9), однако ни эта зависимость, ни ее связь с изменением фазового состояния (10) удовлетворительного объяснения не имеют.

3. Происхождение компенсационного эффекта становится гораздо понятнее, если признать, что активационная зависимость, проявляющаяся в к.э., присуща коэффициенту диффузии, а не элементарному акту химического превращения. Пространственное перемещение радикала в однородном молекулярном кристалле становится возможным лишь при его «столкновениях» с мигрирующими вакансиями (дефектами по Шоттки), которые происходят с частотой

$$w = 4\pi a D_v n_v, \quad (7)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий, n_v — их концентрация, a — шаг миграции (период решетки). Отдельные шаги складываются в диффузионный процесс с коэффициентом

$$D = \frac{wa^2}{3} = \frac{4\pi}{3} a^3 n_v D_v = D_v P_v \quad (8)$$

обычным образом, выражающимся через D_v и долю вакантных мест в решетке кристалла P_v ⁽¹¹⁾. Оба сомножителя активационным образом зависят от температуры, причем истинные энергии активации линейно убывают при тепловом расширении ⁽¹¹⁻¹²⁾, что приводит к формулам:

$$D_v = A e^{\frac{n\alpha v_0}{R}} e^{-\frac{v_0}{RT}}, \quad P_v = \xi e^{\frac{m\alpha E_0}{R}} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad \xi \sim 1, \quad (9)$$

где α — коэффициент теплового расширения, n и m — численные параметры, характеризующие зависимость истинных энергий от объема (периода решетки) кристалла. Каждая из формул (9) в принципе объясняет связь предэкспоненциального множителя с соответствующей эффективной энергией активации, однако для проявления этой связи в виде компенсационной зависимости необходимо, чтобы в ряду соединений существенно альтернировала только одна из энергий. Если таковой является E_0 , а потенциальный барьер, лимитирующий движение вакансий v_0 остается инвариантом в этом ряду, то $D = D_0 e^{-Q/RT}$, $Q = v_0 + E_0$, причем

$$\ln D_0 = \left[\ln A_0 + \frac{n-m}{R} \alpha v_0 \right] + \frac{\alpha m Q}{R}. \quad (10)$$

Вариации $A \approx v a^2$ в зависимости от структуры решетки (размера ячейки a и частоты колебаний в ней v) возможны в пределах одного-двух порядков, так что эта величина, как и v_0 , может считаться инвариантом в ряду молекулярных кристаллов, сильно различающихся эффективной энергией активации диффузии Q . Это объясняет происхождение компенсационной зависимости как в D , так и в K , благодаря установленной между ними в (3) взаимозависимости. Из нее следует, в частности, что

$$Q = 2E, \quad \alpha m = \beta \cdot R = 10^{-3} \text{ град}^{-1}, \quad (11)$$

судя по нашим данным, приведенным в (4) — (5). Иными словами, энергия активации диффузии лежит в интервале $1,5 \div 3,0$ эв, а величина $m = 10$, если принять для коэффициента термического расширения стандартное значение $\sim 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. D_0 в этом же интервале изменяется на 18 порядков.

4. Столь значительные изменения в энергии активации и предэкспоненциальном факторе не свойственны ионным кристаллам, для которых были установлены и экспериментально подтверждены формулы (9). Причиной появления аномально больших энергий и предэкспонента, по-видимому, является более резкая, чем в (9), зависимость плотности вакансий от температуры. Это связано с тем, что вблизи плавления число вакантных узлов не мало, как предполагалось в (9), и при оценке энтропийного фактора в свободной энергии необходимо принимать во внимание их агрегацию.

Даже игнорируя возможные энергетические преимущества такой агрегации, т. е. рассматривая p_v как вероятность чисто случайной ассоциации частицы с вакансиями, умножающей принадлежащий ей свободный объем v^* , можно определить p_v в соответствии с теорией ⁽¹³⁾ как

$$p_v = \exp(-v^*/v_F(T)), \quad (12)$$

где $v_F = v = v_0$ — средний свободный объем при данной температуре (v — удельный объем, v_0 — объем ячейки). В стеклах $v_F(T)$ аппроксимируют линейным образом, получая так называемую В — Л — Ф формулу ⁽¹⁴⁾ или закон Фалчера $p_v = \exp(-\text{const}/(T - T_0))$, который, несмотря на свою приблизительность, позволяет видеть, что эффективная энергия активации возрастает при охлаждении и может оказаться больше любых потенциальных барьеров, как это часто бывает при к.э.ф. ⁽⁸⁾. Прямые измерения энергии активации вязкого течения стекол ⁽¹⁵⁾ и полимеров ⁽¹⁶⁾ ниже температуры стеклования действительно обнаруживают величину до 100 ккал/моль и более. С этой точки зрения ни большие энергии активации рекомбинации, ни факт существования компенсационной зависимости, установленный в (4) — (5), не являются неожиданными.

В. А. Толкачев обратил наше внимание на близость этой точки зрения к общей теории гетерофазных флуктуаций, развитой Я. И. Френкелем ⁽¹⁷⁾. В этой теории учитывается возможность оплавления релаксированных областей, возникших вследствие случайной агрегации вакансий. Ниже точки плавления оплавленные области встречаются в кристалле тем реже, чем больше их размер, и существуют непродолжительное время, но посредством флуктуаций может осуществляться как миграция частиц по кристаллу, так и их рекомбинация (если в пределах одной флуктуации оказываются два радикала). Аномальное возрастание коэффициента теплового расширения в области предплавления, которое связывается с существованием гетерофазных флуктуаций ⁽¹⁷⁾, позволяет объяснить увеличение масштаба энергий и предэкспонент при более умеренном значении m . С этой точки зрения, естественно, объясняется также и нестационарное течение реакции до больших глубин превращения: в пределах средней флуктуации оказывается ⁽¹⁷⁾ до 150 молекул, т. е. при наших концентрациях по крайней мере один радикал. Инородные примеси, от которых никогда не свободны молекулярные кристаллы, могут способствовать возникновению флуктуаций, ускоряя миграцию и гибель радикалов.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
25 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 6141 (1970). ² A. R. McGhie, H. Blum, M. Labes, Mol. Crystals, 5, 245 (1969). ³ L. D. Campbell, F. D. Looney, Austral. J. Chem., 15, 642 (1962). ⁴ Ю. Д. Цветков, О. В. Фалалеев, Кинетика и катализ, 5, 1119 (1964). ⁵ T. R. Waite, J. Chem. Phys., 28, 103 (1958). ⁶ В. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960, стр. 134. ⁷ П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 88. ⁸ Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и полимеры, «Наука», 1968. ⁹ Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496, (1960). ¹⁰ А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, ЖФХ, 42, 1005 (1968). ¹¹ Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М., 1950, гл. 11. ¹² W. Jost, Diffusion in Solids Liquids, Gases, N. Y., 1960, Part III. ¹³ M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959). ¹⁴ M. W. Williams, R. F. Landell, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955). ¹⁵ P. B. Macedo, A. Napolitano, J. Chem. Phys., 49, 1887 (1968). ¹⁶ K. Higashimura, Dielectric Relaxation and Molecular Structure Sapporo, Japan, 1961. ¹⁷ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 2, 952 (1939). ¹⁸ В. Ю. Урбах, ЖФХ, 31, 2147 (1957). ¹⁹ В. А. Толкачев, Хим. высоких энергий, 4, 322 (1970).