

УДК 541.64:533.15

**О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА  
В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>**

© 2001 г. В. М. Сюткин

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3*

Поступила в редакцию 20.12.2000 г.

Принята в печать 15.01.2001 г.

Литературные данные по низкотемпературной диффузии молекул кислорода в ПММА анализируются в рамках известной модели динамической структуры. Компьютерным моделированием показано, что эта модель воспроизводит резкое падение энергии активации коэффициента диффузии ниже 130 К. Кроме того, она позволяет объяснить низкую скорость диффузионно контролируемого распада геминальных пар антрацен... О<sub>2</sub> по сравнению со скоростью распада, протекаемого с коэффициентом диффузии, полученным из кинетики присоединения кислорода к радикалам.

**ВВЕДЕНИЕ**

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по диффузии молекулярного кислорода при низких температурах в пленках аморфного ПММА [1–3]. В качестве методов исследования использовали процессы, кинетика которых контролируется диффузией кислорода. Такие методы дают информацию о свойствах транспорта частиц в диапазоне расстояний 1–100 Å. Как показано ниже, диффузия кислорода в ПММА имеет ряд особенностей, для интерпретации которых в этой работе предложен новый механизм. Прежде чем сформулировать предлагаемую модель, необходимо описать процессы, с помощью которых экспериментально изучали диффузию кислорода при низких температурах.

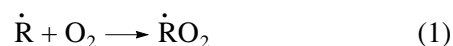
*Присоединение молекул кислорода  
к радикалам [1]*

В пленках ПММА, насыщенных кислородом, при 77 К создаются радикалы методом радиации.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32514).

E-mail: syutkin@ns.kinetics.nsc.ru (Сюткин Владимир Михайлович).

Отжиг образцов при  $T \geq 105$  К приводит к гибели радикалов по реакции окисления



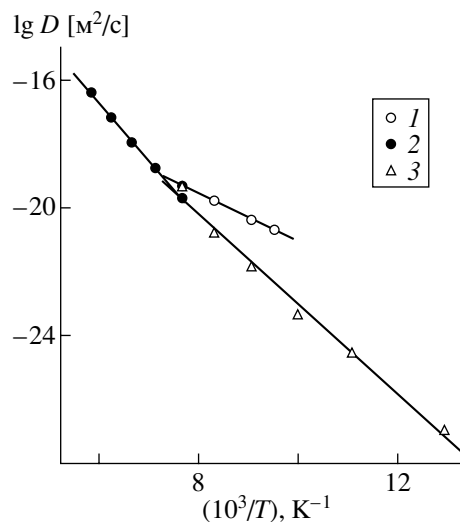
Кинетика этой реакции контролируется диффузией кислорода. Кинетика реакции (1) была изучена при концентрации кислорода в диапазоне  $10^{24} - (7 \times 10^{25}) \text{ м}^{-3}$ . Концентрация радикалов при этом была более низкой, почти на порядок. Следовательно, среднее расстояние, которое должны пройти молекулы кислорода до встречи с радикалами, составляет от 24 до 100 Å в зависимости от содержания кислорода в среде. Хотя реакция (1) протекает в режиме псевдопервого порядка, ее кинетика не описывается экспоненциальным законом. Исследования показали [4], что реакция характеризуется спектром констант скорости. Это объясняют существованием спектра коэффициентов диффузии из-за макроскопической неоднородности полимера. Представляя константу скорости в классическом виде как  $4\pi rD$  ( $r$  – реакционный радиус) и используя значение экспериментальной константы скорости, можно вычислить коэффициент диффузии молекул кислорода  $D$ . Средние значения  $\lg D$ , рассчитанные из кинетики окисления радикалов в интервале 105–130 К, показаны точками 1 на рис. 1.

*Диффузионно ускоренное тушение  
фосфоресценции фенантрена  
молекулами кислорода [2]*

В процессе приготовления пленки ПММА в нее вводят некоторое количество фенантрена. Затем образцы насыщают кислородом при комнатной температуре и замораживают. В образцах без кислорода после импульсного возбуждения фенантрена его фосфоресценция затухает по экспоненциальному закону со временем жизни 3.4 с. В образцах, насыщенных кислородом, фосфоресценция фенантрена затухает быстрее за счет тушения молекулярным кислородом. Чем выше подвижность кислорода, тем эффективнее тушение. В этих экспериментах используется такая же концентрация молекул кислорода, что и при окислении радикалов. Следовательно, данный метод также дает диффузионные характеристики кислорода, соответствующие его смещению на расстояния в несколько десятков ангстрем. Как и в случае окисления радикалов, кинетика диффузионно ускоренного затухания фосфоресценции не описывается в рамках диффузии молекул кислорода в однородной среде. Ее также описывали с помощью спектра коэффициентов диффузии. Средние значения  $\lg D$ , рассчитанные из кинетики диффузионно ускоренного затухания фосфоресценции фенантрена в интервале 130–170 К, показаны на рис. 1 точками 2.

*Распад геминальных пар антрацен...O<sub>2</sub> [3]*

В процессе приготовления пленки ПММА в нее вводят некоторое количество эндоперекиси антрацена. В результате фотолиза УФ-светом при низких температурах молекулы эндоперекиси антрацена разваливаются на пару антрацен...O<sub>2</sub>. Считается, что в начальный момент времени молекулы пары находятся друг от друга на расстоянии 8.1–9.1 Å. Кислород является эффективным тушителем люминесценции антрацена, поэтому начальная интенсивность люминесценции составляет ~30% от полной (без тушения). При термическом отжиге молекулы кислорода уходят от молекул антрацена, т.е. геминальные пары распадаются. В результате этого процесса интенсивность люминесценции антрацена растет по ходу отжига. Константа скорости тушения люминесценции кислородом быстро падает с ростом расстояния в паре. Оценки показывают, что интенсивность люминесценции достигает 60% от полной при среднем смещении молекул кислорода ~3.5 Å. Таким образом, этот метод, в отличие от двух предыдущих, зондирует диффузионные свойства молекул кислорода на временах, соответствующих нескольким прыжкам. Изотерми-



**Рис. 1.** Коэффициент диффузии кислорода в пленках ПММА. Методы исследования: 1 – окисление радикалов [1], 2 – диффузионно ускоренное тушение фосфоресценции фенантрена кислородом [2], 3 – гибель геминальных пар антрацен...O<sub>2</sub> [3]. Прямые линии – аппроксимация данных законом Аррениуса с параметрами, приведенными в таблице.

ческая кинетика разгорания люминесценции антрацена не описывается в рамках диффузии молекул кислорода в однородной среде. По аналогии с реакцией окисления радикалов ее описывали в рамках спектра коэффициентов диффузии, хотя для удовлетворительного описания экспериментальных данных потребовался более широкий спектр, чем в случае кинетики окисления радикалов. Средние значения  $\lg D$ , рассчитанные из кинетики разгорания люминесценции антрацена в интервале 77–130 К, показаны на рис. 1 точками 3.

Перейдем теперь к обсуждению всех данных, приведенных на рис. 1 и в таблице. Как отмечалось выше, диффузионно ускоренное тушение фосфоресценции фенантрена и окисление радикалов зондируют диффузию кислорода на одних и тех же расстояниях (несколько десятков ангстрем). Тем не менее энергии активации коэффициента диффузии, полученные этими методами, различаются по величине более чем в 2 раза. Однако они относятся к разным температурным интервалам. На границе диапазонов при 130 К значения коэффициентов диффузии близки между собой. Следовательно, можно говорить не о противоречии данных, полученных разными методами, а об изменении энергии активации коэффициента диффузии при 130 К. Иная ситуация наблюдается при температурах ниже 130 К. Здесь энергии активации коэффициента диффузии, полученные из данных по разгоранию люминесценции антра-

Параметры аппроксимации данных, приведенных на рис. 1, законом Аррениуса  $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$

Метод	$\lg D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
Присоединение кислорода к радикалам	$-13.5 \pm 0.2$	$14.45 \pm 0.4$
Диффузионно ускоренное тушение фосфоресценции ненантрена кислородом	$-6.1 \pm 0.5$	$34 \pm 0.8$
Распад геминальных пар антрацен...O <sub>2</sub>	$-9.1 \pm 0.8$	$26.7 \pm 1.9$

цена и из кинетики окисления радикалов, существенно различаются для одного и того же диапазона температур. Более того, диффузия кислорода, согласно кинетике реакции (1), идет при низких температурах гораздо быстрее, чем это следует из кинетики расхождения пар. Такой результат представляется неожиданным, поскольку распад геминальных пар антрацен...O<sub>2</sub> зондирует диффузию кислорода на гораздо меньших расстояниях, чем окисление радикалов. А диффузия частиц в неупорядоченных средах обычно только замедляется с ростом среднеквадратичного смещения [5]. Таким образом, коэффициенты диффузии, полученные двумя методами, явно противоречат друг другу.

К этому противоречию можно относиться по-разному. Можно считать, что диффузия кислорода в местах нахождения разных зондов в силу неясных нам причин является специфической для этих мест и не имеет ничего общего с диффузией кислорода в матрице ПММА. Например, можно предположить, что радикалы образуются только в “рыхлых” местах матрицы с высокой подвижностью молекул кислорода. В качестве аргумента против такого подхода можно сослаться на данные по кинетике реакции присоединения кислорода к азобензолнитрену [6]. Кинетика этой реакции при 120 К практически тождественна кинетике окисления радикалов [4], хотя нитрены получали не с помощью радиации как радикалы, а фотолизом, как пары антрацен...O<sub>2</sub>. Иной подход состоит в том, что на самом деле все три метода зондируют истинную диффузию молекул кислорода в ПММА, а “противоречие” связано с тем, что классическая модель диффузии, в рамках которой обрабатывали кинетические данные, не соответствует действительности. Считая второй подход более конструктивным, в данной работе предпринята попытка разрешить описанное выше противоречие. Для этого используется модель динамической структуры [7], предложенная для объяснения резкой зависимости проводимости от концентрации катион-модификаторов в оксидных стеклах.

Выше было отмечено, что кинетика всех трех процессов не описывается в рамках диффузии молекул кислорода в однородной среде. Для реакции окисления радикалов экспериментально доказано, что имеется спектр констант скорости [4]. Его связывают со спектром коэффициентов диффузии кислорода, обусловленным макроскопической неоднородностью полимера. Фактически предполагается, что в полимере имеются области размером несколько десятков ангстрем, внутри которых диффузия идет как в однородной среде. Но в разных областях коэффициент диффузии различен. Недавно было показано [8, 9], что спектр констант скорости процессов типа (1) может наблюдаться не только в среде, состоящей, как описано выше, из достаточно больших однородных областей с разной диффузионной подвижностью частиц. В макроскопически однородной среде, в которой неподвижный компонент (макромолекулы) создает пространственные ограничения для диффузии примесных частиц, также наблюдается спектр констант скорости диффузионно контролируемых реакций. Он возникает вследствие пространственных флуктуаций числа путей, по которым молекулы кислорода могут подойти к радикалам [8, 9]. Здесь речь идет именно о спектре констант скорости, а не о спектре коэффициентов диффузии. Таким образом, по крайней мере две совершенно разные причины могут привести к спектру констант скорости реакции (1). В настоящее время для ПММА нет экспериментального материала, на основании которого можно однозначно сделать выбор в пользу одной из описанных выше двух причин. В данной работе для того, чтобы не усложнять обсуждение результатов, новый механизм диффузии молекул кислорода рассматривается в рамках однородной среды.

## МОДЕЛЬ

Модель динамической структуры сформулирована [7] в виде, удобном для компьютерных экспериментов. Вместо реальной структуры среды берется простая кубическая решетка, узлы которой соответствуют местам оседлости диффунди-

рующих частиц в реальной среде. Частицы могут прыгать только в ближайшие узлы. Считается, что любой узел решетки имеет два состояния:  $\bar{A}$  и  $\bar{C}$ .  $\bar{A}$  – это равновесное состояние узла с частицей (узел  $\bar{A}$  для краткости), а  $\bar{C}$  – равновесное состояние пустого узла (узел  $\bar{C}$  для краткости). В реальной системе этим состояниям соответствует разная локальная структура среды. Скорости прыжков диффундирующих частиц в узлы  $\bar{A}$  ( $w_A$ ) и  $\bar{C}$  ( $w_C$ ) задаются обычными уравнениями для активационных процессов

$$w_A = \nu \exp(-E_A/RT)$$

$$w_C = \nu \exp(-E_C/RT) = w_A \exp(-\Delta E_{AC}/RT),$$

где  $\Delta E_{AC} = E_C - E_A > 0$ , т.е. прыжок в “неподготовленный” узел требует дополнительной энергии. Рельеф потенциала, в котором диффундируют частицы, схематически изображен на рис. 2. Видно, что узел  $\bar{A}$  выступает, особенно при низких температурах, в роли ловушки для молекулы кислорода. Считается, что рельеф потенциала, в котором диффундируют частицы, меняется во времени за счет релаксации узлов  $\bar{A} \rightarrow \bar{C}$  и  $\bar{C} \rightarrow \bar{A}$ . Для простоты предполагается, что релаксация ведет себя во времени следующим образом. Если в течение времени  $\tau$  узел  $\bar{A}$  остается пустым, то он релаксирует в  $\bar{C}$ . Аналогично, как только частица пробудет в узле  $\bar{C}$  время  $\tau$ , этот узел релаксирует в  $\bar{A}$ . Время релаксации  $\tau$  зависит от температуры по закону

$$\tau = \tau_\infty \exp(U/RT)$$

Как описано выше, ключевое положение модели динамической структуры заключается в том, что при температурах, значительно ниже температуры стеклования, локальная перестройка среды запаздывает по отношению к диффузионному прыжку малых примесных молекул. Надо отметить, что схожее явление наблюдали в работе [10]. Показано, что в ПММА сразу после *транс*  $\rightarrow$  *цис*-фотоизомеризации азосоединений локальная структура среды все еще соответствует *транс*-форме молекулы. Подстройка среды к *цис*-форме молекулы запаздывает по отношению к *транс*  $\rightarrow$  *цис*-превращению и протекает в течение нескольких секунд или минут в зависимости от температуры.

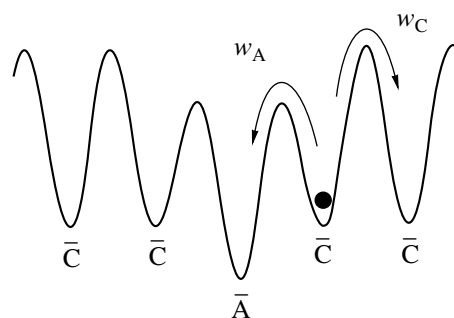


Рис. 2. Одномерная схема рельефа потенциала, в котором диффундирует частица (темная точка) в модели динамической структуры.

### Параметры модели

В работе представлены результаты расчета диффузионных свойств частиц и кинетики описанных во Введении процессов при следующих значениях параметров модели:  $\nu = 10^{9.6} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_A = 18 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta E_{AC} = 5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\tau_\infty = 10^{-14.4} \text{ с}$  и  $U = 33 \text{ кДж/моль}$ . Значения параметров подобраны так, чтобы рассчитанные коэффициенты диффузии качественно совпадали с приведенными на рис. 1 экспериментальными данными.

### ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Компьютерное моделирование проводили на простой кубической решетке размером  $N \times N \times N$  узлов с периодическими граничными условиями. Расстояние между ближайшими узлами решетки задается длиной прыжка молекулы кислорода. Ее выбрали равной  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ . В реальных экспериментах максимальная концентрация кислорода составляла  $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$  [1, 2]. В модели при этой концентрации на одну диффундирующую частицу приходится почти 2000 узлов. Вероятность “столкновения” частиц при такой низкой концентрации пренебрежимо мала. Количество узлов  $\bar{A}$  в решетке, которые выступают в роли ловушек частиц (рис. 2), не может превышать количества самих частиц. Поэтому вероятность попадания частицы в узел  $\bar{A}$ , созданный другой частицей, также пренебрежимо мала. Следовательно, блуждания разных частиц по решетке можно рассматривать как независимые друг от друга.

### Состояние узла,

из которого стартует молекула кислорода

Из приведенных ниже результатов будет видно, что от состояния узла ( $\bar{A}$  или  $\bar{C}$ ), из которого стартует молекула кислорода, зависит практически только кинетика распада геминальных пар.

Дело в том, что за время этого процесса кислород уходит от своего стартового узла лишь на расстояние в несколько  $\lambda$ . Такая зависимость является очень сильной особенно в области  $\leq 110$  К, когда релаксация происходит медленно, и состояние узла не успевает измениться за время процесса. При фотораспаде эндоперекиси антрацена на пару антрацен... $O_2$  молекула кислорода попадает в узел, в котором раньше не было кислорода, поэтому стартовым узлом надо было бы считать узел  $\bar{C}$ . Однако, данному выводу не соответствует следующий факт. При фотолизе только несколько процентов молекул эндоперекиси антрацена распадается на пары антрацен... $O_2$  [11]. Большая же часть молекул остается стабильной. Такое поведение, вероятно, означает, что пара образуется тогда и только тогда, когда на расстоянии от 8 до 9 Å от центра антрацена имеется подходящее для молекулы кислорода место. Но таким подстроенным под молекулу кислорода узлом является узел  $\bar{A}$ . Вследствие этого в работе предполагается, что молекула кислорода всегда стартует из узла  $\bar{A}$ .

При окислении радикалов и тушении люминесценции фенантрена состояние стартового узла кислорода практически не влияет на кинетику процесса. Данный факт связан в первую очередь с тем обстоятельством, что молекулы кислорода уходят достаточно далеко от своего стартового узла для встречи с радикалом или донором.

#### *Время при случайных блужданиях частиц*

Сначала рассмотрим случай, когда, как при распаде геминальных пар, в решетке находится только одна подвижная частица. В системе {частица + узлы} происходят два вида зависимых друг от друга событий: прыжки частицы и релаксация узлов  $\bar{A} \rightarrow \bar{C}$  и  $\bar{C} \rightarrow \bar{A}$ .

Предполагается, что в начальный момент времени  $t_0 = 0$  частица всегда находится в узле типа  $\bar{A}$ . Пусть сразу после  $n$ -го события ( $n = 0, 1, \dots$ ) частица находится в узле, который обозначим как узел  $i$ . Скорость или, другими словами, вероятность в единицу времени, с которой частица покидает тот узел, равна

$$w_i = \sum_{f=1}^6 w_{i \rightarrow f},$$

где суммирование ведется по узлам  $f$ , ближайшим к узлу  $i$ ,  $w_{i \rightarrow f}$  – скорость прыжка частицы из узла  $i$  в узел  $f$ .  $w_{i \rightarrow f}$  равна  $w_A$ ,  $w_C$  или 0 в зависимости от

состояния узла  $f$ . Значение 0 присваивается скорости прыжка тогда, когда узел  $f$  недоступен для частицы (см. ниже).

Если среди узлов  $f$  нет узла  $\bar{A}$ , то  $(n + 1)$ -м событием является прыжок частицы из узла  $i$  в один из соседних узлов  $f$ . Время этого события выбирается согласно уравнению [12, § 1.3.1]

$$t_{n+1} = t_n - \frac{\ln \varepsilon}{w_i} \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon$  – случайное число в интервале (0,1]. Узел  $f$ , в который прыгнет частица, выбирается с вероятностью  $w_{i \rightarrow f}/w_i$ .

Если среди узлов  $f$  есть узел  $\bar{A}$ , то  $(n + 1)$ -м событием может быть как прыжок частицы, так и релаксация этого узла  $\bar{A} \rightarrow \bar{C}$ . В качестве  $(n + 1)$ -го события выбирали то, которое происходило раньше другого. Время такого события задается уравнением

$$t_{n+1} = \min \left\{ t_n - \frac{\ln \varepsilon}{w_i}, t_n + \tau \right\} \quad (3)$$

( $t_n$ ) – момент времени, когда частица в последний раз покинула узел  $\bar{A}$ .

Параллельно со случайными блужданиями отслеживали релаксационные переходы, которые не изменяют сразу  $w_i$ . Это переход  $\bar{C} \rightarrow \bar{A}$  узла с частицей и переход  $\bar{A} \rightarrow \bar{C}$  узла, не являющегося ближайшим соседом узла с частицей.

Теперь опишем случай, когда в решетке находятся сразу несколько подвижных частиц, как при окислении радикалов и тушении люминесценции фенантрена. В системе { $M$  частиц + узлы} время  $(n + 1)$ -го события ( $n = 0, 1, \dots$ ) выбирали согласно уравнению

$$t_{n+1} = \min \{ t_{n_1+1}, \dots, t_{n_M+1} \},$$

где  $n_j$  – число событий, произошедших за время  $t_n$  в подсистеме { $j$ -ая частица + узлы}.  $n_j = 0, 1, \dots$ . Времена событий для каждой частицы  $t_{n_j+1}$  задаются уравнением (2) или (3).

#### *Среднеквадратичное смещение частиц при диффузии*

Чтобы понять, как идет диффузия в модели динамической структуры, была рассчитана зависимость среднеквадратичного смещения частиц от времени. При расчете  $\langle r^2(t) \rangle$  использовали ре-

сетку практически неограниченного размера: частицы за время наблюдения не могли дойти до ее края. Частицу сначала помещали в центральный узел решетки и затем по ходу блужданий следили за квадратом расстояния между узлом с частицей и центральным узлом. В работе представлены результаты после усреднения по  $10^5$  частицам.

#### Разгорание флуоресценции антрацена

В расчетах использовали решетку с  $N = 55$ , что соответствует концентрации пар  $\sim 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . Молекулу антрацена помещали в центральный узел решетки, а молекулу кислорода – в один из узлов решетки, расположенных на расстоянии от 8.1 до 9.1 Å от центрального узла. Узел выбирали случайным образом так, чтобы начальное распределение по расстояниям между молекулами пары антрацен... $\text{O}_2$  соответствовало равномерному распределению в интервале 8.1–9.1 Å [3]. Тушение флуоресценции антрацена кислородом происходит с константой скорости [3]

$$K(r) = P_0 \exp[-2(r - R_0)/L] \quad (4)$$

Здесь  $r$  – расстояние между антраценом и кислородом, минимальное расстояние, на которое кислород может подойти к антрацену  $R_0 = 4 \text{ Å}$ , константа скорости тушения на контакте  $P_0 = 5.5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , параметр спада обменного взаимодействия  $L = 1 \text{ Å}$ . Поскольку кислород не может подойти к узлу с антраценом ближе, чем на расстояние  $R_0$ , все узлы решетки, расположенные на расстоянии  $\leq 4 \text{ Å}$  от центрального узла, помечали как недоступные для кислорода. Скорость прыжка диффундирующей частицы в эти узлы равна нулю. Интенсивность люминесценции донора в паре задается уравнением [3]

$$I(r)/I_0 = 1/(1 + \tau_0 K(r)), \quad (5)$$

где  $I_0$  – интенсивность люминесценции без тушения,  $\tau_0 = 5 \times 10^{-9} \text{ с}$  – собственное время жизни возбужденной молекулы антрацена. Из-за блуждания молекулы  $\text{O}_2$  по решетке,  $r$  зависит от времени,  $r(t)$ . Уравнение (5) использовали для расчета кинетики разгорания люминесценции антрацена в паре. В работе представлены результаты после усреднения по  $10^5$  парам.

#### Присоединение кислорода к радикалам

Окисление радикалов моделировали на решетке с  $N = 27, 39$  и  $47$ . В центре решетки находилась мишень для молекул кислорода. Она выступала в роли радикала. Мишень представляла собой набор из 19 узлов решетки, расположенных на рас-

стоянии  $\leq 1.5\lambda$  от центрального узла<sup>2</sup>. Скорость прыжка подвижной частицы в узел мишени задавали равной скорости прыжка частицы в любой неотрелаксированный узел решетки.

Кинетику реакции рассчитывали следующим образом. В начальный момент времени на решетку в случайно выбранные узлы помещали некоторое количество подвижных частиц. Так, при моделировании реакции окисления при концентрации кислорода  $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$ , на решетке с  $N = 27$  размещали 11 частиц, а при концентрации кислорода  $1.2 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$  – на решетке с  $N = 47$  размещали только одну частицу. Частицы блуждали по решетке до тех пор, пока одна из них не попадала в узел, принадлежащий мишени. Время этого события запоминалось как время гибели радикала, после чего на решетку снова случайным образом помещали подвижные частицы и отсчет времени начинали с нуля. Такие действия повторяли  $10^5$  раз. Число радикалов в произвольный момент времени  $t$  получали, вычитая из  $10^5$  число радикалов, погибших к этому моменту времени.

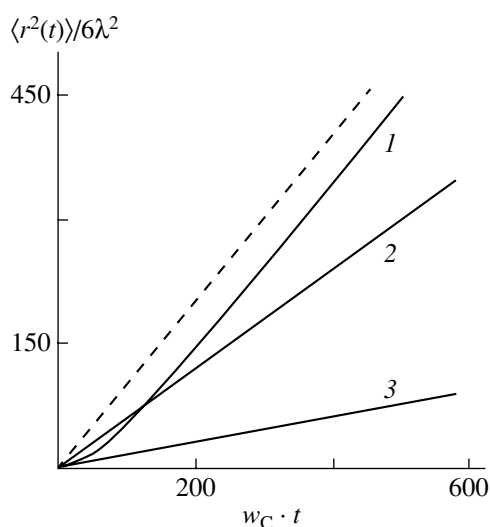
#### Тушение фосфоресценции фенантрена

Тушение фосфоресценции фенантрена кислородом происходит с константой скорости  $K(r)$  согласно уравнению (4) со следующими значениями параметров:  $P_0 = 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $R_0 = 6.5 \text{ Å}$  и  $L = 0.55 \text{ Å}$  [2]. Поскольку кислород не может подойти к узлу с фенантреном ближе, чем на расстояние  $R_0$ , все узлы решетки, расположенные на расстоянии  $\leq 6.5 \text{ Å}$  от узла с молекулой фенантрена, помечали как недоступные для кислорода. Скорость прыжка диффундирующей частицы в эти узлы равна нулю.

Тушение фосфоресценции фенантрена кислородом моделировали на решетке с  $N = 27$  или  $39$ . В начальный момент времени в центр решетки помещали возбужденную молекулу фенантрена (донор), а в случайно выбранные узлы – некоторое количество подвижных частиц (акцепторы). Частицы блуждали по решетке до тех пор, пока донор не погибал. Время гибели донора между  $n$  и  $(n + 1)$ -м событиями в системе {частицы + узлы} задается уравнением

$$t = t_n - \frac{\ln \varepsilon}{k(t_n)}, \quad \text{если } t < t_{n+1}$$

<sup>2</sup> Узлы мишени входят в состав кубика с длиной ребра  $3\lambda$ . Узлы в вершинах кубика расположены на расстоянии  $\sqrt{3}\lambda$  от его центра и поэтому не принадлежат мишени.



**Рис. 3.** Среднеквадратичное смещение частиц как функция времени при 90 (1), 170 (2) и 130 К (3). Наклон штриховой линии равен единице.

Здесь  $\varepsilon$  – случайное число в интервале (0, 1],  $k(t_n)$  – плотность вероятности гибели донора после  $n$ -го события

$$k(t_n) = 1/\tau_0 + \sum_{j=1}^M K(r_j(t_n)),$$

где  $\tau_0 = 3.4$  с – собственное время жизни донора и суммирование ведется по всем акцепторам. Время гибели данного донора запоминалось. После этого на решетку снова помещали возбужденную молекулу фенантрена и подвижные частицы и отсчет времени начинали с нуля. Такие действия повторялись  $10^5$  раз. Число доноров в произвольный момент времени  $t$  получали, вычитая из  $10^5$  число доноров, погибших к этому моменту времени. Интенсивность люминесценции в момент времени  $t$  пропорциональна количеству доноров в данный момент времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### Свойства диффузии частиц

На рис. 3 показано, как меняется среднеквадратичное смещение частиц во времени при разных температурах. Время на этом рисунке дано в единицах  $w_C^{-1}$ .

При  $T \leq 110$  К диффузия частиц идет в условиях медленной релаксации: скорость релаксации  $\tau^{-1}$  меньше скорости прыжка  $w_C$ . В то же время  $w_A \gg w_C$ . В результате частица, прыгнув из стартового узла  $\bar{A}$  в один из соседних узлов  $\bar{C}$ , с высо-

кой вероятностью возвращается назад в узел  $\bar{A}$ . Фактически, узел  $\bar{A}$  выступает в роли ловушки, удерживающей некоторое время частицу около ее стартового положения. Когда частице удается “вырваться” из этой ловушки, она блуждает по решетке с коэффициентом диффузии  $\lambda^2 w_C$ , поскольку вероятность перехода узла  $\bar{C}$  с частицей в узел  $\bar{A}$  низкая и, следовательно, новые ловушки для частицы не образуются. Описанное здесь на качественном уровне поведение диффузии при  $T \leq 110$  К иллюстрируется на рис. 3 результатами расчета  $\langle r^2(t) \rangle$  при 90 К. Видно, что на больших временах  $\langle r^2(t) \rangle$  линейно растет со временем, причем наклон прямой, соответствующей этой линейной зависимости в координатах рис. 3, равен единице. Результаты при других температурах в диапазоне 80–110 К отличаются от результатов, относящихся к 90 К, только временем выхода на линейную зависимость для  $\langle r^2(t) \rangle$ . Чем выше температура, тем меньше это время. Данный факт связан с тем, что, во-первых, частица быстрее уходит от стартового узла  $\bar{A}$  за счет меньшей разницы между  $w_A$  и  $w_C$  и, во-вторых, узел  $\bar{A}$ , покинутый частицей, быстрее релаксирует в узел  $\bar{C}$ , т.е. ловушка исчезает.

При  $T \geq 120$  К  $\langle r^2(t) \rangle$  выходит на линейный асимптотический закон на временах порядка времени одного прыжка. Это связано с тем, что стартовый узел  $\bar{A}$ , покинутый частицей, довольно быстро релаксирует в узел  $\bar{C}$ . С ростом температуры наклон асимптотической прямой в координатах рис. 3 сначала уменьшается, а затем, при  $T > 130$  К, монотонно растет. Сказанное проиллюстрировано на рис. 3 результатами расчета  $\langle r^2(t) \rangle$  при 130 и 170 К. Качественная интерпретация такого поведения диффузии следующая. Частица делает несколько прыжков из текущего узла  $\bar{A}$  с возвратом назад. Но рано или поздно узел  $\bar{C}$  с частицей успевает отрелаксировать в узел  $\bar{A}$ . Теперь частица делает несколько прыжков из нового узла  $\bar{A}$  с возвратом назад и так далее. Коэффициент диффузии частиц при таком механизме ниже значения  $\lambda^2 w_C$ . Чем меньше “холостых” прыжков из узла  $\bar{A}$ , тем выше коэффициент диффузии.

Коэффициенты диффузии частиц, рассчитанные с помощью уравнения

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}, \quad (6)$$

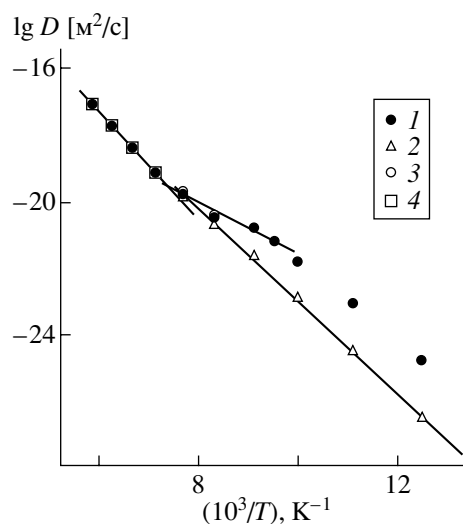
при разных температурах, отмечены на рис. 4 точками 1. Видно, что температурная зависимость  $D$  не подчиняется закону Аррениуса. В интервале 105–130 К эта зависимость более слабая, чем при других температурах.

#### Разгорание флуоресценции антрацена

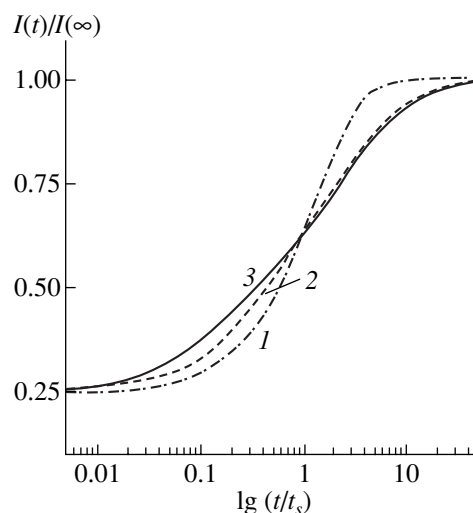
В качестве примера на рис. 5 в полулогарифмических координатах показаны кинетические кривые разгорания флуоресценции антрацена при 80 и 130 К. На этом же рисунке показана кинетическая кривая разгорания флуоресценции антрацена в решетке без релаксации, когда  $w_A = w_C$ . Кривые смещены вдоль оси абсцисс на  $\lg t_s$ , где  $t_s$  – время, при котором интенсивность люминесценции равна  $I(t_s) = (I(\infty) - I(0))/2 = 0.62$ . Здесь  $I(0)$  и  $I(\infty)$  – интенсивность люминесценции при  $t = 0$  и на очень больших временах соответственно. Видно, что форма кинетических кривых в решетке с релаксацией отличается от той, которая наблюдается в решетке без релаксации. Более того, форма кинетических кривых разная при различных температурах. Дело в том, что геминальные пары антрацен... $O_2$  гибнут на временах, когда коэффициент диффузии кислорода  $D(t) \propto d\langle r^2(t) \rangle/dt$  зависит от времени. Эта зависимость, как показано выше, различна для разных температур. В связи с этим можно обсуждать температурную зависимость не коэффициента диффузии, а какого-нибудь параметра, характеризующего температурную зависимость кинетики разгорания люминесценции антрацена. В качестве такого параметра выбрали

$$D_{\text{eff}} = 7.6 \times 10^{-20} (\text{м}^2)/t_s(\text{с}), \quad (7)$$

где численный коэффициент представляет собой произведение  $t_s = 1.9$  с и  $D = 4 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с в решетке без релаксации с  $w_A = w_C = 1$  с<sup>-1</sup>. Значения параметра  $D_{\text{eff}}$ , рассчитанные с помощью уравнения (7) при разных температурах, приведены на рис. 4 точками 2. Аппроксимация температурной зависимости  $D_{\text{eff}}$  законом Аррениуса дала следующие значения параметров:  $D_{\text{eff},0} = 10^{-9.1}$  м<sup>2</sup>/с и  $E_a = 26.6$  кДж/моль. Эти значения практически совпадают с экспериментальными значениями, приведенными в таблице.



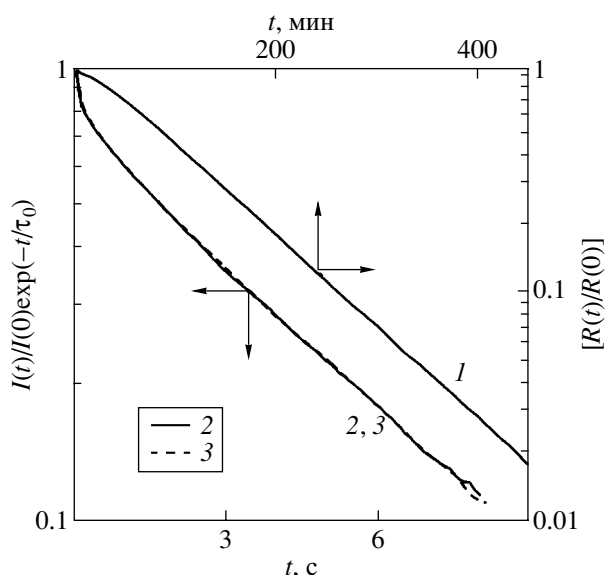
**Рис. 4.** Коэффициенты диффузии кислорода, вычисленные по уравнению (6) (1) и из кинетики разгорания флуоресценции антрацена (2), окисления радикалов (3) и диффузионно ускоренного тушения флуоресценции фенантрена (4). Прямые линии – аппроксимация данных законом Аррениуса с параметрами, приведенными в тексте.



**Рис. 5.** Кинетические кривые разгорания флуоресценции антрацена при 80 (1), 130 К (2) и в решетке без релаксации (3).

Значения параметра  $D_{\text{eff}}$  зависят от выбора  $t_s$ , поскольку форма кинетических кривых разгорания флуоресценции антрацена разная для различных температур. Так, для  $t_s$ , при котором  $I(t_s) = 0.5$ , энергия активации  $D_{\text{eff}} = 26.85$  кДж/моль. В случае  $I(t_s) = 0.75$ , энергия активации  $D_{\text{eff}} = 26.2$  кДж/моль. Видно, что изменения температурной зависимости  $D_{\text{eff}}$  при разном выборе  $t_s$  незначительные.





**Рис. 6.** Кинетическая кривая гибели радикалов при 105 К и концентрации кислорода  $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$  (1) и кинетические кривые затухания фосфоресценции фенантрена при 150 К (2) и в решетке без релаксации с  $D = 3.98 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$  (3) при концентрации кислорода  $3.16 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$ .

#### Присоединение кислорода к радикалам

Рассчитанная кинетика окисления радикалов подчиняется экспоненциальному закону. Такое поведение является следствием нормальной диффузии частиц на больших временах, как описано выше. Дело в том, что время реакции намного превышает время выхода  $\langle r^2(t) \rangle$  на линейную зависимость. Лишь при 105 К и максимальной концентрации кислорода  $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$  на малых временах наблюдается замедленный участок на кинетической кривой. Этот факт демонстрируется на рис. 6. Видно, что, за исключением малых времен, кинетика окисления радикалов следует экспоненциальному закону.

На рис. 4 (точки 3) показаны значения коэффициентов диффузии, извлеченные из кинетики окисления радикалов. Они были рассчитаны с помощью уравнения  $D = 4 \times 10^{-20} \eta \text{ м}^2/\text{с}$ , где  $\eta$  – отношение показателей экспоненты кинетического закона при одной и той же концентрации кислорода в модели динамической структуры и в решетке без релаксации с коэффициентом диффузии  $4 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $w_A = w_C = 1 \text{ с}^{-1}$ ). При такой процедуре вычисления  $D$  устраняется влияние величины реакционного радиуса и концентрации кислорода

на кинетику реакции. Аппроксимация температурной зависимости  $D$  законом Аррениуса дала следующие значения:  $D_0 = 10^{-13.8} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E_a = 14.9 \pm \pm 1.5 \text{ кДж/моль}$ . Эти значения в пределах ошибки совпадают с экспериментальными значениями, представленными в таблице.

Отметим, что приведенные здесь результаты не зависят ни от размера решетки (в диапазоне  $N$  от 27 до 47), ни от числа частиц на ней.

Как видно из рис. 4, коэффициент диффузии, полученный из кинетики окисления радикалов, совпадает с истинным коэффициентом диффузии (вычисленным согласно уравнению (6)) только в области  $T \leq 110 \text{ К}$ . При  $T \geq 120 \text{ К}$  кинетика окисления превышает значение  $D$  на  $\sim 15\%$ . Дело в том, что при этих температурах узел, в который попадает частица, довольно часто релаксирует в состояние  $\bar{A}$ . Когда такой узел оказывается рядом с мишенью, частица, которая прыгает от мишени, возвращается назад и, следовательно, может снова претендовать на прыжок в сторону мишени. Фактически это соответствует реакционному радиусу, который больше истинного на  $\sim 15\%$ .

#### Тушение фосфоресценции фенантрена

Вид кинетической кривой тушения фосфоресценции фенантрена зависит от концентрации подвижных частиц. В первую очередь это касается доли доноров, которые гибнут на очень коротких временах, поскольку у них внутри сферы тушения (радиус сферы  $\sim 11 \text{ \AA}$ ) с самого начала оказались молекулы кислорода. Чем выше концентрация кислорода, тем больше эта доля.

Коэффициент диффузии кислорода, соответствующий кинетике тушения фосфоресценции, определяли следующим образом. На рис. 6 представлена кинетическая кривая тушения фосфоресценции фенантрена при 150 К и концентрации кислорода  $3.16 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$  (15 частиц на решетке с  $N = 39$ ). На этом же рисунке приведена также кинетическая кривая тушения фосфоресценции фенантрена в решетке без релаксации с известным коэффициентом  $D = 3.98 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $w_A = w_C = 9.95 \text{ с}^{-1}$ ). Видно, что обе кинетические кривые удовлетворительно совпадают между собой. Таким образом, согласно кинетике тушения фосфоресценции фенантрена, коэффициент диффузии кислорода при 150 К равен  $3.98 \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ . Отметим, что это значение несколько больше коэффициента диффузии, вычисленного по уравнению (6) при 150 К ( $(3.75 \pm 0.01) \times 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Такое различие (меньше 10%) наблюдается только при концентрации

кислорода выше  $10^{25} \text{ м}^{-3}$ , когда диффузионно ускоренное тушение люминесценции определяется молекулами кислорода, расположенными с самого начала на расстоянии несколько  $\lambda$  от сферы тушения. В этом случае особенности диффузии в модели динамической структуры (прыжки с возвратом в узел  $\bar{A}$ ) не успевают нивелироваться.

На рис. 4 (точки 4) показаны значения коэффициентов диффузии, извлеченные из тушения фосфоресценции фенантрена. Аппроксимация температурной зависимости  $D$  законом Аррениуса в интервале 140–170 К дала следующие значения параметров:  $D_0 = 10^{-7.5} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E_a = 31 \pm 0.7 \text{ кДж/моль}$ . Эти значения несколько отличаются от экспериментальных данных, приведенных в таблице. В то же время, воспроизводится главное: более резкая температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода при температурах выше 130 К.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что для объяснения существенно разной температурной зависимости кинетики трех диффузионно контролируемых процессов (окисление радикалов в интервале 105–130 К [1], тушение фосфоресценции фенантрена в диапазоне 130–170 К [2], гибель геминальных пар антрацен... $\text{O}_2$  в области 77–130 К [3]) достаточно двух предположений: о запаздывании локальной перестройки матрицы ПММА по отношению к диффузионному прыжку молекул кислорода (модель динамической структуры [7]) и о том, что образование пары антрацен... $\text{O}_2$  при распаде эндоперекиси антрацена возможно только при наличии ря-

дом подстроенного под молекулу кислорода узла (узла  $\bar{A}$ ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasenkov S.V., Bagryansky V.A., Korolev V.V., Tolkatchev V.A. // Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 38. № 2. P. 191.
2. Bagryansky V.A., Korolev V.V., Tolkatchev V.A., Bazhin N.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 9. P. 951.
3. Korolev V.V., Mamaev A.L., Bol'shakov B.V., Bashin N.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 1. P. 127.
4. Багрянский В.А., Толкачев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 909.
5. Bouchaud J.-P., Georges A. // Phys. Reports. 1990. V. 195. № 4/5. P. 127.
6. Кондратенко Е.В., Большаков Б.В., Толкачев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1267.
7. Bunde A., Ingram M.D., Maass P. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. Pt 1. P. 1222.
8. Syutkin V.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 68. № 2. P. 379.
9. Syutkin V.M., Tolkatchev V.A. // J. Molec. Liq. 2000. V. 86. № 1–3. P. 313.
10. Grebenkin S.Yu., Bol'shakov B.V. // J. Polym. Sci. B. 1999. V. 37. № 15. P. 1753.
11. Королев В.В. // Частное сообщение.
12. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Биндера К. М.: Мир, 1982.

## Mechanism of Oxygen Diffusion in Poly(methyl methacrylate) Films

V. M. Syutkin

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

**Abstract**—The published data on the low-temperature diffusion of oxygen molecules in PMMA are analyzed in terms of the well-known dynamic structure model. Computer simulation shows that this model describes a sharp drop in the activation energy of diffusion coefficient at temperatures below 130 K. Moreover, this model allows one to explain the low rate of diffusion-controlled decay of anthracene...  $\text{O}_2$  germinate pairs compared to the rate of decay proceeding with the diffusion coefficient calculated from the kinetics of oxygen addition to radicals.