

УДК 541(5+64)

**ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОДВИЖНОСТИ  
СВОБОДНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ В ПОЛИМЕРАХ***Клочихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И.*

В работе рассмотрен туннельный механизм рекомбинации радикалов в полимерах. Получено выражение для константы скорости рекомбинации как функции температуры и произведено его сопоставление с экспериментальными данными по рекомбинации радикалов в полиэтилене и полипропилене. Показано, что рассматриваемый механизм хорошо объясняет экспериментальные данные, в то время как классический подход с использованием аррениусовской зависимости константы скорости от температуры приводит к аномальным значениям предэкспоненциального множителя.

В работе [1] был предложен механизм рекомбинации свободных радикалов в твердой фазе. Показано, что экспериментальные данные могут быть объяснены, если предположить, что миграция свободных валентностей обусловлена туннельным переходом атома водорода от молекулы  $RH$  к радикалу  $R$ . Для параболического потенциального барьера была найдена зависимость константы скорости рекомбинации от температуры.

В данной работе рассматривается механизм миграции свободных валентностей в полимерах, в результате которой происходит их встреча и последующая рекомбинация. Для потенциального барьера произвольной формы найдена константа скорости рекомбинации. Проведено сопоставление теории с экспериментальными данными по рекомбинации радикалов в полимерах.

Обычно предполагалось, что рекомбинация радикалов в полимерах обусловлена молекулярными движениями, в результате которых происходит перемещение радикалов в удобные для рекомбинации положения. Однако с помощью такого подхода трудно объяснить рекомбинацию в кристаллической и в аморфной фазе при температуре ниже точки стеклования. В этом случае молекулярные движения ограничены расстоянием в несколько ангстрем, радикал вместе с участком цепи совершает ограниченные перемещения около некоторого среднего положения и не может рекомбинировать с другим радикалом, находящимся вне области его подвижности. В связи с этим в последнее время все чаще рассматривается механизм подвижности радикалов, обусловленный передачей атома водорода от молекулы к радикалу, в результате чего происходит эффективное перемещение радикала. Передача атома водорода возможна либо надбарьерным, либо туннельным способом. Надбарьерный переход предполагает преодоление атомом водорода активационного барьера, в то время как туннельный переход не требует энергии активации.

Рассмотрим механизм миграции свободных валентностей, обусловленный туннельным переходом атома водорода от молекулы к радикалу. В работе [2] были выяснены условия (для параболического потенциального барьера), при которых туннельный переход преобладает над над-

$$T \leq \frac{\hbar}{\pi k x_0} \sqrt{\frac{2E_0}{m}}, \quad (1)$$

где  $x_0$ ,  $E_0$  — ширина и высота потенциального барьера,  $m$  — масса атома, совершающего переход. Подставив в выражение (1)  $x_0 = 1 \text{ \AA}$  и  $E_0 = 1 \text{ эв}$ , получим  $T \approx 330^\circ \text{ K}$ , из чего следует, что туннельный переход атома водорода может преобладать при сравнительно высоких температурах.

Выясним, каким образом изменение температуры может влиять на вероятность туннельного перехода. Во-первых, возможно увеличение вероятности туннельного перехода в результате теплового возбуждения высших колебательных уровней связи R—H. Для параболического потенциального барьера квазиклассическая вероятность перехода атома водорода с  $n$ -ного уровня имеет вид

$$W_n = \exp \left\{ -\frac{\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E_0}} x_0 (E_0 - n\Delta E) \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta E$  — расстояние между уровнями связи R—H (гармоническое приближение). Отношение заселенности  $n$ -ного уровня  $p_n$  к заселенности основного уровня  $p_0$  равно  $p_n/p_0 = \exp\{-n\Delta E/kT\}$ . Очевидно, что заселенность высших колебательных уровней необходимо учитывать, когда  $p_n W_n \geq p_0 W_0$ . Используя формулу (2), получим, что это неравенство выполняется при

$$T \geq \frac{\hbar}{\pi k x_0} \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \quad (3)$$

Сопоставляя неравенства (1) и (3), находим, что в интервале температур, где туннельный переход преобладает над надбарьерным, можно пренебречь возбуждением высших колебательных уровней.

Поэтому мы предполагаем, что вероятность туннельного перехода зависит от температуры по другой причине — из-за того, что расстояние между молекулой и радикалом осциллирует в результате тепловых колебаний. Чем выше температура, тем больше амплитуда тепловых колебаний, тем ближе подходят друг к другу радикал и молекула и, следовательно, тем больше вероятность перехода.

Предполагается, что между молекулой и радикалом образуется связь типа водородной (поскольку она энергетически выгодна)  $\text{RH} \cdots \cdots \text{R}$ , вдоль которой и происходит переход. Система радикал+молекула находится в равновесии с окружением, следовательно, вероятность того, что расстояние между молекулой и радикалом равно  $A$ , дается диагональным элементом матрицы плотности для осциллятора [3]:

$$\rho(A, A, T) = \sqrt{\frac{M\omega}{2\pi\hbar \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}}} \exp \left\{ -\frac{(A-A_0)^2}{\frac{\hbar}{M\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right\}, \quad (4)$$

где  $M$ ,  $\omega$  — приведенная масса и собственная частота относительных колебаний системы радикал+молекула,  $A_0$  — равновесное расстояние.

Разлагая показатель экспоненты квазиклассической вероятности прохождения через барьер [4] в ряд по смещениям из положения равновесия и ограничиваясь первыми двумя членами, получим

$$W(A) = \exp \left\{ -I(A_0) - \frac{\partial I}{\partial A} (A - A_0) \right\}, \quad (5)$$

где

$$I(A_0) = \frac{2}{\hbar} \int_{x_1(A_0)}^{x_2(A_0)} \sqrt{2m[U(x, A_0) - E]} dx$$

Здесь  $U(x, A_0)$  — потенциальная энергия,  $E$  — энергия атома водорода,  $x_1(A_0)$  и  $x_2(A_0)$  — границы барьера. Осредняя выражение (5) с помощью матрицы плотности (4), найдем зависимость вероятности туннельного перехода от температуры

$$\bar{W}(T) = \exp \left\{ -I(A_0) + \frac{\hbar [I'(A_0)]^2}{4M\omega \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right\} \quad (6)$$

Для классического осциллятора ( $\hbar\omega \ll kT$ ) выражение (6) переходит в

$$\bar{W}(T) = \exp \left\{ -I(A_0) + \frac{[I'(A_0)]^2}{2\beta} kT \right\}, \quad (7)$$

где  $\beta$  — жесткость связи  $\text{CH} \cdots \text{C}$ , равная  $\beta = M\omega^2$ . Из полученной вероятности легко получить константу скорости рекомбинации второго порядка, если туннельный переход является лимитирующей стадией:

$$k_p(A_0, \beta, T) = \frac{2\pi}{3} A_0^3 \nu(A_0) \bar{W}(A_0, \beta, T), \quad \text{здесь } \nu(A_0) \text{ — частота колебаний}$$

атома водорода в потенциальной яме.

Из формулы (6) следует: 1) константа скорости рекомбинации остается конечной при  $T \rightarrow 0$ ; 2) логарифм константы скорости является линейной функцией температуры, если  $\hbar\omega \ll kT$ .

Рассмотрим теперь потенциальный барьер конкретного вида, описываемый наложением двух потенциальных кривых, предложенных Липинкоттом и Шредером [5], каждая из которых представляет собой энергию взаимодействия связи  $\text{C}-\text{H}$

$$U(r, A_0) = -D \left\{ \exp \left[ -p \frac{(r-r_0)^2}{2r} \right] + \exp \left[ -p \frac{(A_0-r-r_0)^2}{2(A_0-r)} \right] \right\} \quad (8)$$

Здесь  $D$  — энергия диссоциации,  $r_0$  — длина связи  $\text{C}-\text{H}$ , величина  $p$  определяется условием  $\beta_{\text{C-H}} = pD/r_0$ ,  $\beta_{\text{C-H}}$  — жесткость валентной связи  $\text{C}-\text{H}$ . Таким образом, константа скорости рекомбинации в приближении  $\hbar\omega \ll kT$  (классический осциллятор) будет зависеть от двух параметров — длины и жесткости связи типа водородной, а также от температуры

$$k_p = \frac{A_0^3}{3} \sqrt{\frac{U''(r_{\text{мин}}, A_0)}{m_{\text{H}}}} \exp \left\{ -I(A_0) + \frac{[I'(A_0)]^2}{2\beta} kT \right\}, \quad (9)$$

где  $r_{\text{мин}}$  — точка минимума потенциала (8). Неизвестные параметры  $A_0$  и  $\beta$  можно получить из сравнения формулы (9) с экспериментальными данными.

В работах [6, 7] исследовали кинетику рекомбинации радикалов в ПЭ и ПП. Было найдено несколько температурных областей ускоренной рекомбинации, отвечающих рекомбинации в аморфной фазе, на поверхности и внутри ламелл. В каждой фазе при выбранных временах измерения кинетика подчинялась закону второго порядка.

Посмотрим, к каким значениям независимых параметров  $A_0$  и  $\beta$  приведет предложенная модель. Сопоставив полученные в работах [6, 7] константы скорости при разных температурах с выражением для константы

Параметры  $A_0$  и  $\beta$ , полученные из сопоставления выражения (9) с экспериментальными данными

Полимер	Область рекомбинации	$E_a$ , эв	$k_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$A_0$ , Å	$\beta \times 10^{-4}$ дин/см	$E$ , эв
ПЭ высокой плотности	Аморфная	0,03	$1,4 \cdot 10^{-15}$	3,32	16,6	0,73
	Поверхность ламелл	1,00	$1,8 \cdot 10^{13}$	3,94	1,62	2,49
	Внутренняя часть ламелл	1,08	$1,8 \cdot 10^{10}$	3,67	3,16	1,83
ПЭ низкой плотности	Аморфная	0,02	$2,8 \cdot 10^{-16}$	3,30	30,4	0,67
	Поверхность ламелл	0,41	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,47	4,59	1,24
	Внутренняя часть ламелл	0,80	16	3,44	6,68	1,11
Полипропилен	Изотактический	—	—	3,85	4,86	2,26
	Синдиотактический	—	—	3,85	4,78	2,26
	Атактический	—	—	4,01	2,61	2,63

скорости, полученным нами ранее, можно найти значения неизвестных параметров, которые приведены в таблице. Буквой  $E$  обозначена высота потенциального барьера при данном  $A_0$ .

Для ПЭ в аморфной фазе жесткость оказалась максимальной, а длина связи СН— — — — — С — минимальной; это свидетельствует о том, что в аморфной фазе возможно сближение фрагментов молекул и образование весьма сильной связи СН— — — — — С. В кристаллической фазе сближение фрагментов затруднено, в результате чего образуется менее сильная связь, имеющая меньшую жесткость и большую длину. На поверхности ламелл, где происходит складывание молекул, длина связи оказалась больше, чем внутри ламелл. Длины связей ПЭ высокой плотности оказались меньше, чем в ПЭ низкой плотности. Большие величины жесткости в аморфной фазе можно объяснить и тем, что в аморфной фазе рекомбинация происходит при сравнительно низких температурах, когда неравенство  $\hbar\omega \ll kT$ , по-видимому, не выполняется, и для определения параметров следовало бы пользоваться формулой (6).

Длины связи и жесткости, полученные при обработке данных для ПП, оказались приблизительно одинаковыми для изотактического и синдиотактического полипропиленов. Для неупорядоченного атактического ПП длина связи оказалась большей, что можно объяснить менее плотной упаковкой.

Для сравнения в таблице приведены результаты обработки экспериментальных данных по аррениусовской зависимости константы скорости от температуры,  $k_p(T) = k_0 e^{-E_a/kT}$ . Видно, что такое рассмотрение приводит к аномальным значениям предэкспоненциального множителя и необычайно низкой энергии активации для рекомбинации радикалов в аморфной фазе.

Необходимо отметить, что полученные длины и жесткости по порядку величины совпадают с длинами и жесткостями обычной водородной связи ОН— — — — — О, равными  $A_0 = 3 \text{ Å}$ ,  $\beta = 3 \cdot 10^4 \text{ дин/см}$  [8], что свидетельствует об определенном сходстве связи СН— — — — — С и обычной водородной связи.

Резюмируя сказанное выше, отметим, что в работе рассмотрен туннельный механизм миграции свободной валентности и получено выражение для константы скорости рекомбинации второго порядка. Из сопоставления с экспериментальными данными найдены разумные значения неизвестных параметров — длины и жесткости связи СН— — — — — С, что подтверждает предложенную модель.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Ключихин, С. Я. Пшежецкий, Л. И. Трахтенберг, Докл. АН СССР, 239, 879, 1978.
2. В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 124, 1261, 1959.
3. Р. Фейнман, Статистическая механика, «Мир», 1978.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, «Физматгиз», 1963.
5. E. R. Lippincott, R. J. Shroeder, J. Chem. Phys., 23, 1131, 1955.
6. S. Nara, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1435, 1968.
7. N. Kusumoto, J. Polymer Sci., C, 23, 837, 1968.
8. Дж. Пиментелл, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.

---

### THE TUNNEL MECHANISM OF FREE VALENCES MOBILITY IN POLYMERS

*Klochikhin V. L., Psheszetskii S. Ya., Trakhtenberg L. I.*

#### Summary

The tunnel mechanism of radical recombination in polymers has been considered. For the recombination rate constant an expression as a temperature function is obtained and is compared with experimental data of radicals recombination in polyethylene and polypropylene. It was shown that the mechanism well explains experimental data while the classical approach, employing the Arrhenius dependence of the rate constant on temperature, leads to the anomalous values of the preexponential factor.

---