

УДК 541.64:532.72

КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ В.М. СЮТКИНА “О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА”

© 2001 г. О. Н. Карпухин

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косякова, 4

Показано, что модель динамической структуры, использованную в статье В.М. Сюткина “О механизме диффузии кислорода в пленках полиметилметакрилата” для компьютерного моделирования диффузии кислорода в стеклообразном полимере, можно свести к системе дифференциальных кинетических уравнений, которые описывают имеющиеся результаты измерений. Обсуждены возможные причины некоторых расхождений решения системы уравнений и результатов компьютерного моделирования.

Механизм и эффективность физико-химических превращений в конденсированной высокомолекулярной среде в значительной мере определяются диффузией. Этот процесс не всегда можно свести к классической диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от температуры по Аррениусу. Широко обсуждаются различные причины, приводящие к отклонению механизма диффузии от классических представлений. В частности, модель замедленной релаксации клеточного окружения диффундирующей частицы (диффузанта) была использована [1] для объяснения причин увеличения с ростом температуры энергии активации коэффициента диффузии кислорода в пленках ПММА ниже температуры стеклования. Для доказательства развиваемых представлений автор [1] использовал методы компьютерного моделирования локальных свойств среды.

В настоящей работе показана возможность применения стандартных кинетических методов для описания того же явления. Проведенный расчет показал, что сделанные в работе [1] оценки являются лишь одной из реализаций более полного описания этого явления, полученного в настоящей работе.

Основой предлагаемого описания является представление о том, что диффундирующая частица (диффузант) не только перемещается в среде, но и изменяет локальные свойства клетки.

E-mail: kon@chph.ras.ru (Карпухин Олег Никифорович).

Требуется некоторое время на то, чтобы клеточное окружение “подстроилось” под частицу, только что попавшую в клетку, и некоторое время релаксации локальной клеточной структуры при переходе в исходное равновесное состояние после того, когда частица покинула данную клетку.

В простейшем случае при описании диффузии с учетом этого явления необходимо принимать в расчет существование по крайней мере клеток двух типов: клетки среды в исходном состоянии, не возмущенном наличием в ней диффузанта, и клетки со структурой, возмущенной его наличием¹.

Строго говоря, необходимо учитывать спектр переходных состояний клетки из невозмущенного в возмущенное состояние. Но в первом приближении можно предположить, что это изменение происходит скачкообразно, т.е. реализуются лишь два крайних состояния.

Если переход из одного состояния клетки в другое занимает некоторое время, то при описании процесса диффузии необходимо характеризовать не только состояние клетки, в которой находится диффузант, но и локальные свойства клеток-соседей, в которые диффузант может перемещаться.

¹ Принципиально возможно спонтанное возникновение возмущенной клетки необходимой структуры в отсутствие диффузанта. Анализ показывает, что учет такого процесса несколько искажает полученные результаты, но не изменяет их сути. Такая спонтанная генерация возмущенных клеток может несколько уменьшить эффективную энергию активации диффузии при высокой температуре.

Для простейшей модели диффузии относительно малого количества частиц в однородной среде, в основном заполненной идентичными невозмущенными клетками, достаточно количественно охарактеризовать четыре возможные ситуации.

Ситуация А. Диффузант находится в невозмущенной клетке, которая со всех сторон окружена такими же невозмущенными клетками. В этой ситуации могут произойти два разных события.

A1. Клетка может изменить свою структуру, перейти в состояние, возмущенное диффузантом. Вероятность такого события можно характеризовать величиной, аналогичной константе скорости мономолекулярной реакции, p_{ca} .

A2. Диффузант может покинуть данную клетку, не успев возмутить ее структуру, т.е. перейти в соседние клетки. Эффективность перехода определяет величина nk_{cc} , где n – множитель, характеризующий количество соседних клеток, в которые может перейти диффузант, k_{cc} – константа скорости элементарного перехода. Если вероятности перехода по любым направлениям одинаковы, то для кубической трехмерной решетки $n = 6$, для плоской $n = 4$, для одномерной $n = 2$.

Ситуация В. Диффузант находится в возмущенной клетке, в клетке “приспособленной” для пребывания в ней диффундирующими частицами. Со всех сторон эта клетка окружена невозмущенными клетками. В этой ситуации возможны события только одного типа.

B1. Диффузант может покинуть данную клетку, оставив ее в возмущенном состоянии. Эффективность такого перехода nk_{ac} , где n – тот же множитель, что и в ситуации A2, а k_{ac} – константа скорости перехода диффузанта из возмущенной клетки в невозмущенную, которая может отличаться от k_{cc} .

Ситуация С. Диффузант находится в невозмущенной клетке, располагающейся рядом с возмущенной. Такая ситуация реализуется, например, тогда, когда диффузант только что покинул возмущенную клетку. В этой ситуации возможны четыре разных события.

C1. Клетка, в которой находится диффузант, так же, как и в ситуации А может изменить свою структуру, перейти в состояние, возмущенное присутствием диффузанта. Вероятность такого события та же, что и в ситуации А – p_{ca} .

C2. Может измениться состояние возмущенной соседней клетки. Она может стать невозмущенной, и тогда ситуация С превратится в ситуацию А. Вероятность такого события p_{ac} , может существенно отличаться от перехода невозмущенной клетки в возмущенную – p_{ca} .

C3. Диффузант может покинуть клетку, не возмутив ее, перейти в соседние невозмущенные клетки, т.е. перейти в ситуацию А. Эффективность такого перехода $(n - 1)k_{cc}$. Множитель по сравнению с ситуацией А уменьшился на единицу, так как одно из направлений занято возмущенной клеткой.

C4. Диффузант может покинуть клетку, перейдя в соседнюю возмущенную клетку, т.е. перейти в ситуацию В. Константа скорости такого перехода k_{ca} отличается от k_{cc} . Частица возвращается в клетку, удобно для нее приспособленную. Поэтому k_{ca} , по-видимому, самая большая из трех рассмотренных констант скорости перемещения диффузанта. Скорее всего, $k_{ca} > k_{cc} > k_{ac}$.

Ситуация D. Диффузант находится в возмущенной клетке рядом с еще одной возмущенной клеткой. Такая ситуация реализуется, например, когда частица перешла в возмущенное состояние после выхода из возмущенной клетки (процесс C1). В этой ситуации могут произойти три события.

D1. Может измениться состояние соседней возмущенной клетки. Это событие, аналогичное процессу C2, характеризуется той же константой p_{ac} . При этом происходит превращение в ситуацию В.

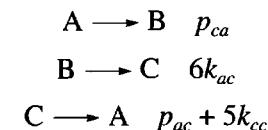
D2. Диффузант может перейти в соседнюю невозмущенную клетку с константой скорости $(n - 1)k_{ac}$. Это аналог процесса B1, но с уменьшенным числом возможных путей перемещения. В рамках рассматриваемой модели данный процесс соответствует переходу в ситуацию С. Предполагается, что вторая, теперь уже не соседняя, возмущенная клетка не влияет на процесс.

D3. Диффузант может перейти в возмущенную соседнюю клетку с константой скорости k_{aa} , которая, по-видимому, превышает все приведенные выше константы

$$k_{aa} > k_{ca} > k_{cc} > k_{ac}$$

Процесс D3 не изменяет ситуации, она остается D. В результате происходит лишь смещение диффузанта.

Количественно кинетику описанных изменений ситуаций можно охарактеризовать кинетической схемой из семи элементарных актов ситуационной перестройки²



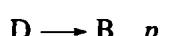
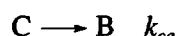
² Кинетическая схема учитывает все 10 описанных выше процессов. Два из них (A2 и D3) не влияют на соотношение ситуаций, а определяют лишь подвижность диффузанта, поэтому параметры указанных процессов в нее не вошли.

Параметры кинетической схемы, приводящие к зависимости $W(T)^*$

№ расчета	k_{ac}	k_{cc}	k_{ca}	k_{aa}	p_{ac}	p_{ca}	$E(k_{ac})$	$E(k_{cc})$	$E(k_{ca})$	$E(k_{aa})$	$E(p_{ac})$	$E(p_{ca})$
1	2×10^{20}	1×10^8	6×10^7	5×10^9	4×10^{14}	2×10^{16}	24.0	14.4	19.0	17.9	32.6	34.0
2	4×10^{24}	1×10^8	2×10^{14}	5×10^9	1×10^8	3×10^{12}	23.1	14.4	27.0	17.9	27.0	27.0
3	4×10^{11}	2×10^8	4×10^9	5×10^{14}	1×10^{11}	7×10^{11}	24.0	10.1	7.6	21.9	34.0	22.2
4	5×10^9	5×10^9	4×10^9	1×10^{13}	4×10^{11}	4×10^{14}	22.6	17.8	18.5	22.0	34.0	32.5
5	4×10^9	4×10^9	4×10^9	4×10^9	2.5×10^{14}	2.5×10^{14}	23.0	18.0	18.0	23.0	33.0	33.0
6	4×10^9	4×10^9	4×10^9	4×10^9	2.5×10^{14}	2.5×10^{14}	23.0	23.0	18.0	18.0	33.0	33.0

Примечание. Расчеты 1–4 – результаты расчета, удовлетворяющие зависимостям, аппроксимирующими результаты измерений; расчеты 5, 6 – параметры компьютерного моделирования, использовавшиеся в работе [1].

* Значения параметров, соответствующих асимптотикам зависимостей, аппроксимирующих результаты измерений: $W_0 = 1.6 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E = 34 \text{ кДж/моль}$ при $T > 140 \text{ К}$; $W_0 = 6.3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $E = 14.5 \text{ кДж/моль}$ при $T < 120 \text{ К}$.



туаций. Ей соответствует система из четырех алгебраических уравнений.

$$p_{ca}\text{A} = (p_{ac} + 5k_{cc})\text{C}$$

$$6k_{ac}\text{B} = p_{ca}\text{A} + k_{ca}\text{C} + p_{ac}\text{D}$$

$$(p_{ac} + 5k_{ac})\text{D} = p_{ca}\text{C}$$

$$1 = \text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D}$$

В кинетическую схему входят только формально мономолекулярные реакции, поэтому можно вычислить равновесное распределение си-

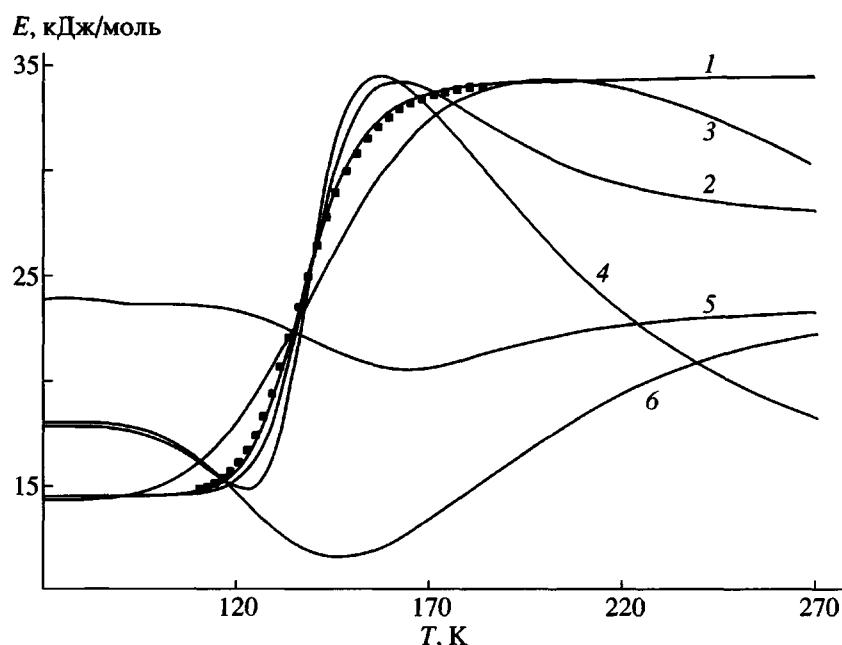


Рис. 1. Температурные зависимости мгновенных значений эффективной энергии активации коэффициента диффузии при соотношениях параметров, соответствующих указанным для разных расчетов в таблице (сплошные линии 1–6). Точки соответствуют параметрам, аппроксимирующим результаты измерений, указанным в сноске к таблице.

Из них рассчитываем долю реализуемых ситуаций при любых соотношениях соответствующих вероятностей перехода между ними.

Зная доли различных ситуаций, можно определить среднюю вероятность смещения частицы в единицу времени W , определяющую усредненные параметры макроскопической диффузии частиц

$$W = 6k_{ac}B + (5k_{cc} + k_{ca})C + (5k_{ac} + k_{aa})D + 6k_{cc}A$$

Модель замедленной релаксации структуры клеточного окружения диффузанта была необходима в работе [1] для объяснения причин увеличения с ростом температуры энергии активации диффузии кислорода в ПММА при том условии, что энергия активации любого из элементарных процессов меньше максимальной энергии активации. Рассматриваемая в данной работе модель удовлетворительно описывает это явление при большом разнообразии сочетаний двенадцати входящих в нее параметров.

В таблице приведены примеры величин констант скоростей элементарных процессов кинетической схемы, обеспечивающих необходимую аппроксимацию температурной зависимости величины $W(T)$. На рис. 1 показано, как изменяется мгновенное значение эффективной энергии активации коэффициента диффузии в соответствии с результатами измерений и при четырех соотношениях параметров из таблицы, и при значениях параметров, аппроксимирующих результаты измерений, проведенных в работе [1]. Видно, что модель хорошо согласуется с результатами измерений, но существенно отличается от данных компьютерного расчета. Это несоответствие не удалось устранить. Четвертый расчет в таблице показывает наилучшее достигнутое согласие с параметрами, использовавшимися в работе [1]. Видно, что существенно различаются предэкспоненты процессов миграции диффузанта по возмущенным клеткам k_{aa} и релаксации возмущенной клетки p_{ac} .

В таблице представлена лишь небольшая часть возможных соотношений параметров, соответствующих результатам измерений. По-видимому, в 12-мерном пространстве параметров процесс имеется довольно большая область их значений, согласующихся с результатами измерений. При этом при различных соотношениях параметров процесс может протекать по-разному, с качественно разным соотношением между ситуациями. На рис. 2 показано, как изменяется распределение ситуаций при различных соотноше-

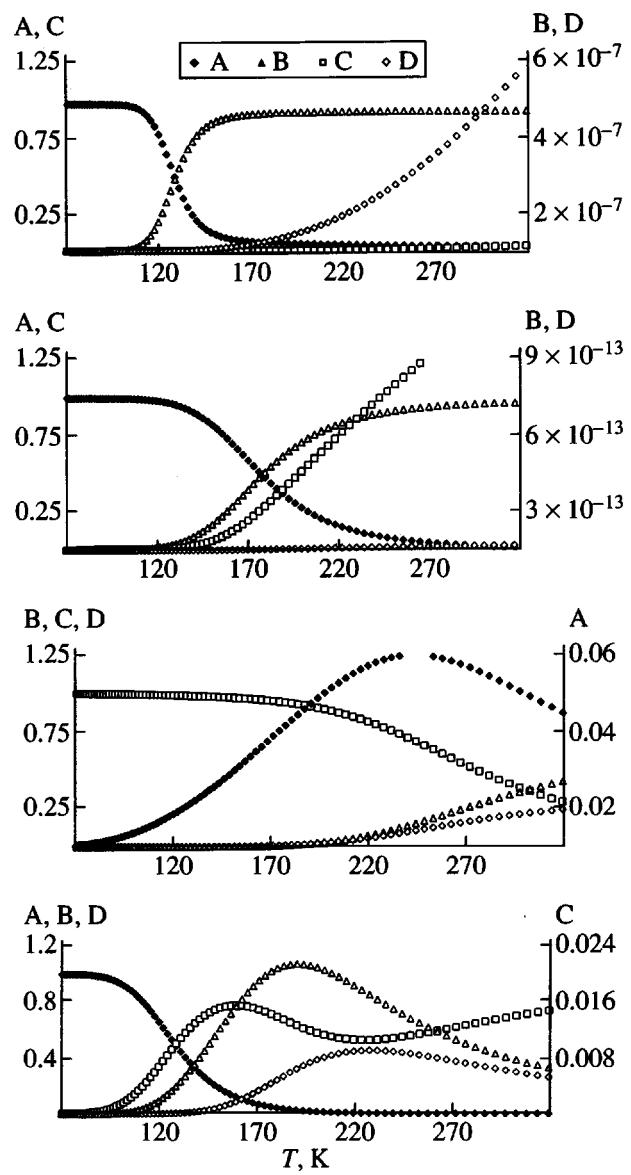


Рис. 2. Температурные зависимости соотношения между ситуациями А, В, С, Д при значениях параметров, соответствующих расчетам 1–4 в таблице.

ниях параметров, приведенных в таблице. Видно, например, что при соотношениях параметров, соответствующих расчетам 1, 2 и 4, при низкой температуре преобладает ситуация А – почти все частицы диффузанта находятся в невозмущенных клетках. При соотношении параметров, соответствующем расчету 3, наоборот, при низкой температуре почти весь диффузант пребывает в возмущенных клетках со структурой, подстроившейся под присутствующую в них частицу диффузанта.

При высоких температурах ситуация более сложная и разнообразная. Внимательное рассмотрение соответствующих численных соотношений параметров хорошо ее объясняет.

В данной работе в рамках рассматриваемых представлений не проанализированы диффузионные параметры процесса распада геминальных пар антрацен- O_2 . Для рассмотрения этого нестационарного процесса необходимо анализировать

кинетические закономерности предложенной кинетической схемы. Можно ожидать, что такой анализ позволит существенно сузить область значений параметров, соответствующих результатам измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюткин В.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1782.

Comments on the Paper by V.M. Syutkin “Mechanism of Oxygen Diffusion in Poly(methyl methacrylate) Films”

O. N. Karpukhin

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—It was shown that the dynamic structure model employed in the paper by V.M. Syutkin “Mechanism of Oxygen Diffusion on Poly(methyl methacrylate) Films” for the computer simulation of oxygen diffusion in a glassy polymer can be reduced to a system of differential kinetic equations which describe the experimental data. Possible reasons for some deviations between the solution of the system of equations and the results from computer simulation are discussed.