

П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін

## Кінетика дисоціації фотооксиду антрацену в поліетилені

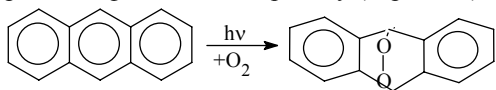
Національний авіаційний університет, pkondrat@unicyb.kiev.ua  
Сумський державний університет, yu\_lopatkin@mail.ru

На підставі експериментальних та теоретичних досліджень фотодисоціації пероксиду в полімерних шарах показано, що при пероксид виявляє термічну нестабільність, причому швидкість дисоціації молекули пероксиду з утворенням молекули антрацену збільшується з підвищенням температури, що викликано малою енергією зв'язку між складовими молекули пероксиду (молекулою кисню та антраценом). Для прискорення експериментальних досліджень запропоновано проводити дослідження процесу дисоціації нестабільної сполуки (пероксиду) з використанням методу неперервного нагрівання зразка з постійною швидкістю. Запропонована методика дозволила знайти енергію та частотний фактор дисоціації ( $\epsilon = 1,20 \pm 0,1$  eV,  $\lg k_0 = 14,8 \pm 1,7$ ). Для пояснення дещо завищеної величини частотного фактора введено припущення про помітну роль компенсаційного ефекту, характерного для термодинамічних процесів за участю молекулярних систем.

**Ключові слова:** фотодисоціація, частотний фактор, енергія активації.

Стаття поступила до редакції 09.02.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

Вивчення процесів фотоокиснення антрацену к кристалічному стані [1] та в твердій полімерній матриці [2-4] показало, що збудження молекули антрацену в присутності кисню супроводжується міжмолекулярною взаємодією, в результаті якої утворюється фотооксид антрацену (пероксид):



Наявність такого процесу сприяла створенню люмінесцентних матеріалів для запису інформації [2], а також матеріалів для реєстрації фазових голограм [3,4].

Відомо, що фотооксид (ФО) антрацену (Ац) може дисоціювати в темнових умовах на вихідні продукти [2,5]. При цьому утворення антрахінону мало ймовірно (при малих часах опромінення ФО здатний цілком дисоціювати). Швидкість дисоціації збільшується з підвищенням температури шару, тобто реакція дисоціації є активаційним процесом. При дисоціації ФО можливе утворення синглетного кисню, здатного здійснити реакцію окиснювання Ац. Однак, оскільки квантовий вихід такого процесу досить низький, при описі кінетики дисоціації пероксиду реакція повторного окиснювання не враховується.

Кінетика термічної дисоціації ФО опишеться рівнянням:

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = -k' \cdot [AO_2], \quad (1)$$

де  $k' = k_0 e^{-\epsilon/kT}$  – енергія активації дисоціації ФО.

Розв'язком рівняння (1) є:

$$[AO_2] = [AO_2]_0 e^{-k't} \quad (2)$$

тобто концентрація ФО буде зменшуватися з часом за експоненціальним законом. Характеристичний час дисоціації  $\tau = 1/k'$  буде залежати від температури. Отже, досліджуючи кінетику дисоціації при різних температурах, можна знайти енергію активації даного процесу. Тому що швидкість темного розпаду досить незначна при кімнатній температурі, час проведення одного експерименту виявляється досить великим. Використання навіть слабкого зондувального джерела світла, що дозволяє реєструвати зміни інтенсивності спектрів поглинання або флуоресценції, призведе до протікання реакції фотоокиснювання і спотворить реальну картину дисоціації ФО. Це призвело до необхідності проведення дослідження в темнових умовах і реєстрації інтенсивності флуоресценції через великі проміжки часу лише протягом кількох секунд.

Для прискорення проведення дослідів використовується метод безперервного нагрівання зразка зі швидкістю

$$\frac{dT}{dt} = \beta. \quad (3)$$

У цьому випадку рівняння (1) можна представити у вигляді

$$\frac{d[AO_2]}{dT} = -\frac{k_0}{\beta} [AO_2] e^{-\epsilon/kT}, \quad (4)$$

розв'язуючи яке, знаходимо залежність концентрації ФО від температури:

$$[AO_2] = [AO_2]_{T_0} \cdot \exp \left[ -\frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dT \right] = [AO_2]_{T_0} \cdot f(T) \quad (5)$$

Для знаходження з даної залежності енергії активації необхідно експериментально отриману криву зобразити у вигляді графіка залежності  $\ln \left[ \frac{d}{dT} \ln \frac{[AO_2]_{T_0}}{[AO_2]} \right]$  від  $1/T$ . У цих координатах залежність виражається прямою лінією з кутом нахилу, що визначає енергію активації, тобто  $\varepsilon = k \cdot \text{tg} \alpha$ , а точка відсікання на осі ординат дорівнює  $\ln(k_0/\beta)$ .

Обробку експериментальних даних можна спростити, якщо скористатися прийомом, запропонованим Ч. Лушиком [6] при обробці кривих термовисвітлювання, і ввести напівширину функції дисоціації ФО від температури:

$$\delta = -f(T_k) / \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{T_k} \quad (6)$$

де  $T_k$  – температура, при якій швидкість спаду функції  $f(T)$  максимальна. Якщо побудувати дотичну до кривої  $f(T)$  в точці перегину і провести її до перетину з віссю абсцис, то відсікається температура  $T_2 = T_k + \delta$ . Отже, величина  $\delta$  є високотемпературною частиною ширини смуги  $\delta f/\delta T$ .

$$\text{Оскільки } f(T_k) = \exp \left( -\frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_k} e^{-\varepsilon/kT} dT \right) \quad (7)$$

$$\text{і } \left. \frac{\partial f(T)}{\partial T} \right|_{T_k} = -\frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{\varepsilon}{kT_k}} \cdot \exp \left( -\frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_k} e^{-\varepsilon/kT} dT \right) \quad (8)$$

знаходимо

$$\delta^{-1} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\varepsilon/kT_k} \quad (9)$$

або

$$\varepsilon = kT_k \ln \left( \frac{\delta k_0}{\beta} \right). \quad (10)$$

З визначення температури  $T_k$  випливає, що друга похідна від функції  $f(T)$  по температурі в цій точці дорівнює нулеві. Виконавши таку процедуру, одержимо співвідношення:

$$\frac{\varepsilon}{kT_k} = \ln \left( \frac{k_0 k T_k^2}{\beta \varepsilon} \right) \quad (11)$$

Порівнюючи (10) і (11), знаходимо простий вираз для енергії активації:

$$\varepsilon = \frac{kT_k^2}{\delta} \quad (12)$$

У зв'язку з тим, що величину  $\delta$  не вдається визначити з високою точністю, похибка у визначенні енергії активації (10-15%) з використанням формули (12) у 2-3 рази перевищує похибку, що з'являється при використанні процедури на основі формули (5).

Трохи зручнішим є використання нерівномірного нагрівання при дослідженні термічної дисоціації ФО.

У цьому випадку задамо швидкість нагрівання зразку у вигляді:

$$\frac{dT}{dt} = \beta_0 T^2 / T_0^2 \quad (13)$$

Це дозволить у формулі (5) взяти інтеграл і одержати наступну залежність концентрації ФО від температури:

$$[AO_2] = [AO_2]_{T_0} \cdot \exp \left[ \frac{k_0 T_0^2 k}{\varepsilon \beta_0} \left( e^{-\varepsilon/kT} - e^{-\varepsilon/kT_0} \right) \right]. \quad (14)$$

Оскільки при кімнатній температурі реакція протікає досить повільно, у формулі (14) можна знехтувати величиною  $e^{-\varepsilon/kT_0}$ . При подвійному логарифмуванні формули (14) з урахуванням нехтування одержимо формулу

$$\ln \ln \left( \frac{[AO_2]_{T_0}}{[AO_2]} \right) = \ln \frac{k_0 T_0^2 k}{\beta_0 \varepsilon} - \frac{\varepsilon}{kT}, \quad (15)$$

зручну для використання при обробці експериментальних даних. Використання формули (15) для обробки експериментальних даних, отриманих з постійною швидкістю нагрівання, призведе до того, що отримана енергія активації буде відрізнятися від істинної на величину  $2kT_k / \varepsilon$ . Часто цією величиною можна знехтувати.

У своїй роботі дослідження дисоціації пероксиду Ац ми проводили шляхом реєстрації появи Ац, що виявилось зручним фіксувати за допомогою запису оптичної густини або ж інтенсивності флуоресценції. В останньому випадку необхідно, насамперед, опромінити УФ світлом ( $\lambda = 365$  нм, 250 Вт ртутна лампа) приготовлену (вихідну) плівку Ац в поліетилені (ПЕ) (початкова оптична густина на  $\lambda = 365$  нм  $D = 0,1$ ) таким чином, щоб інтенсивність флуоресценції понизилася приблизно в два рази [1]. Зафіксуємо її для вихідної ( $I_n^0$ ), неопроміненої при різних температурах ( $I_n^0(T)$ ) та опроміненої ( $I_n^{\text{rad}}$ ) плівок. Потім, підвищуючи рівномірно температуру, будемо по точках фіксувати інтенсивність флуоресценції ( $I_n(T)$ ) через наперед визначені проміжки часу. Після повної дисоціації ФО будемо охолоджувати шар і також фіксувати інтенсивність флуоресценції. Останнє необхідно для врахування залежності інтенсивності або квантового виходу флуоресценції від температури для виправлення функції дисоціації ФО  $f(T)$ . Таким чином були отримані залежності інтенсивності флуоресценції від температури при рівномірному нагріванні зі швидкістю  $0,1$  град/с<sup>1</sup>. Для даного експерименту функція  $f(T)$  може бути виражена через інтенсивності флуоресценції

$$f(T) = \left( 1 - I_n(T) / I_n^0(T) \right) / \left( 1 - I_n^{\text{rad}} / I_n^0 \right) \quad (16)$$

<sup>1</sup> Експериментально зручніше реалізувати випадок, коли температура фіксується дискретно, наприклад через кожні 10 К, і витримується зразок при цій температурі впродовж 100 с, що еквівалентно швидкості нагрівання  $0,1$  град/с.

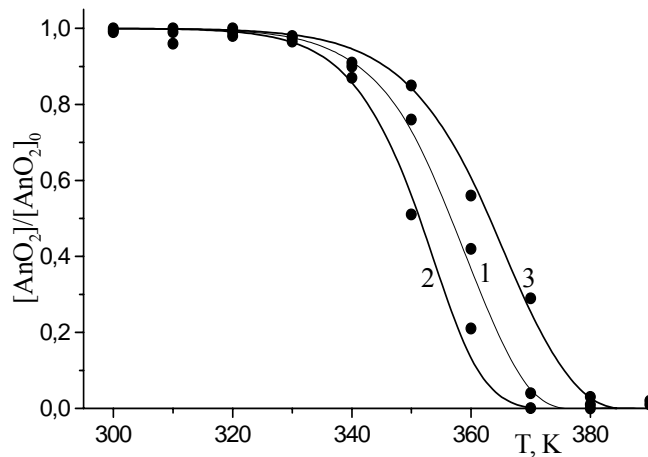


Рис. 1. Залежність концентрації пероксиду від температури відпалу полімерного шару (час витримування зразка при кожній температурі складає 100 с).

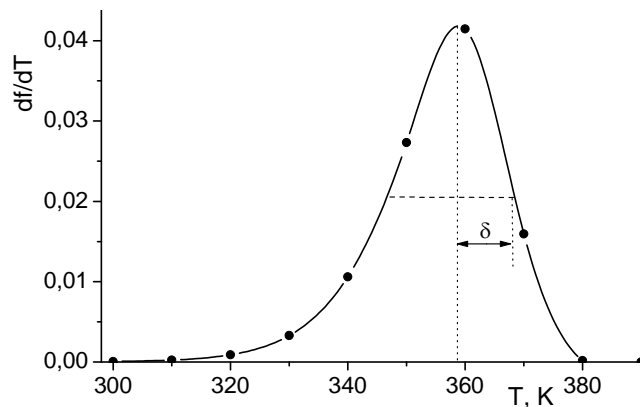


Рис. 2. Залежність похідної від функції (рис. 1, крива 1) від температури згідно з формулою (8).

Результати дослідження функції  $f(T)$  та  $\partial f(T)/\partial T$  наводяться на рис. 1 та рис. 2. При цьому обробка результатів експериментальних досліджень дозволила знайти усереднений результат:  $\varepsilon = 1,2$  eV і  $\lg k_0 = 14,8$  (рис. 1, крива 1). Всі експериментальні результати лежать між кривими 2 та 3, яким відповідає похибка у визначення енергії активації  $\Delta\varepsilon = 0,1$  eV і  $\Delta \lg k_0 = 1,7$ . Результати обробки кривої 1 подані на рис. 2.

Далі, проводячи зазначені вище розрахункові процедури, одержуємо в координатах

$\ln \left[ \frac{d}{dT} \ln \frac{[AO_2]_T}{[AO_2]} \right]$  від  $1/T$  пряму лінію, з нахилу якої

знаходимо енергію активації  $\varepsilon = 1,20 \pm 0,1$  eV і з відсічення на осі ординат величину логарифма коефіцієнта перед експонентою, яка дорівнює  $14,8 \pm 1,7$ .

Представляючи залежність інтенсивності флуоресценції плівок ПЕ з введеним антраценом від температури в координатах, що відповідають формулі (15) з врахуванням (16), одержуємо пряму лінію, з нахилу якої знаходимо  $\mathcal{E} = 1,15 \pm 0,15$  eV,

$\lg k_0 = 14,4 \pm 1,8$ .

Для однозначної інтерпретації процесу дисоціації пероксиду ми провели квантово-хімічні розрахунки поверхонь потенціальної енергії основного та збудженого стану пероксиду з використанням сучасного напівемпіричного методу розрахунку AM1 [7]. Цей розрахунок показав, що енергія зв'язку (дисоціації) молекули кисню з молекулою антрацену в пероксиді не перевищує 1,5 eV. Враховуючи наближений характер напівемпіричних методів розрахунку, можна вважати, що теоретично одержані результати щодо енергії зв'язку добре узгоджуються з експериментальними.

Результати обчислень показують, що частотний фактор процесу дисоціації суттєво перевищує величину, яка відповідала б частоті внутрішньо-молекулярних коливань для С-О-зв'язку пероксиду ( $\nu_{\text{кол}} = 1084 \text{ cm}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ). Такий факт не є незвичним для молекулярних систем, в яких для протікання термодинамічних процесів характерним є прояв компенсаційного ефекту [8]. Останній спричинює значне підвищення ефективної величини частотного фактора реакції дисоціації молекули.

Таким чином, у даній роботі описана проста

методика дослідження кінетики фотодисоціації інтенсивності флуоресценції знайти термодинамічні параметри процесу дисоціації ФО.

пероксиду Ац у ПЕ, яка дозволила з експериментально отриманої залежності щодо термічного відновлення оптичної густини чи

- [1] П.А. Кондратенко, М.В. Курик, Г.А. Сандул. Использование тушения люминесценции антрацена для записи информации // *Способы записи информации на бессеребряных носителях*, вып. 5, сс. 81-94 (1974).
- [2] Л.С. Богдан, А.А. Качан, П.А. Кондратенко, М.В. Курик, Г.А. Сандул. Тушение люминесценции твердых растворов антрацена в полиэтилене и запись информации // *Способы записи информации на бессеребряных носителях*, вып. 7, сс. 46-54 (1976).
- [3] Г.И. Лашков, В.И. Суханов. Use of dispersion photorefraction caused by processes with the participation of triplet states for recording three-dimensional phase holograms // *Оптика и спектроскопия*, **44**, вып. 5, сс. 1008-1015 (1978).
- [4] Г.И. Лашков. Объемные фазовые регистрирующие среды „Реоксан” на полимерной основе. / В кн. *Несеребряные фотографические процессы*. Л., Химия, сс. 130-146 (1984).
- [5] Ch. Dufraisse, J. Gerard. Oxydes antraceniques dissociables. Etude sur la photooxydation de l'antracine // *Bull. Soc. Chim. France*, **4**(10), pp. 2052-2063 (1937).
- [6] Ч.Б. Лущик. // *Труды Института физики и астрономии АН ЭССР*, 3, сс. 3-150 (1955).
- [7] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. AM1: a new general perpous quantum mechanical molecular model // *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**(13), pp. 3902-3909 (1985).
- [8] А.И. Бурштейн. Молекулярно-кинетические аспекты химической физики конденсированного состояния // *Успехи химии*, **47**, сс. 212-135 (1978).

P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin

## Kinetics of Anthracene Photooxide Dissociation in Polyethylene

National Aviation University, [pkondrat@unicyb.kiev.ua](mailto:pkondrat@unicyb.kiev.ua)  
the Sumy State University Ukraine, [yu\\_lopatkin@mail.ru](mailto:yu_lopatkin@mail.ru)

On the basis of experimental and theoretical researches of photodissociation of peroxide in the polymeric layers it is shown, that at peroxide exposes a thermal instability, thus a speed of dissociation of molecule of peroxide with formation of anthracene molecule is multiplied with the rise of temperature, that it is caused by the small energy of tie between by constituents of molecule of peroxide (by the oxygen molecule and anthracene). For acceleration of experimental researches it is suggested to conduct research of process of dissociation of the unstable halving peroxide) with the use of method of the continuous heating of standard with the constant speed. The offered method permitted to find energy and frequency to dissociation ( $\varepsilon = 1.20 \pm 0,1$  eB,  $\lg k_0 = 14.8 \pm 1.7$ ). For explanation some of big size quantity of frequency factor a supposition is entered about the noticeable role of compensative effect, character for the thermodynamics processes with participation of the molecular systems.