



УДК 536.75; 537.9; 539.2; 539.213; 541.117; 541.141.1
ББК 22.317 + 22.16 + 22.36

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В ПЛЕНКЕ КОНДЕНСАТА ЭТИЛЕНА С ХЛОРОМ, ПРИГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.А. Титов

Приготовлена двухкомпонентная стеклообразная пленка из этилена и хлора (4 : 1). Исходное состояние пленки отличается наличием предразрушительных механических напряжений. При фотоллизе реакционной смеси наблюдалась взрывная кинетика, которая сменялась на стационарную после процедуры глубокого термического отжига. Дается объяснение явлению – в процессе самоорганизации выделяется фаза комплексов. Формируется каркас из комплексов, способствующий эффективной релаксации механических напряжений. Предложен алгоритм модели и результаты машинного моделирования структуры с примесными молекулами, не имеющей механических напряжений. Предсказания модели согласуются с результатами натурального эксперимента.

Ключевые слова: *стекло из этилена с хлором, комплексообразование, каркас из комплексов, лазерный фотолит, смена взрывного поведения на стационарное, компьютерное моделирование структуры.*

Введение

1. Определен режим приготовления из двух газовых потоков: этилена и хлора (4 : 1), на холодной подложке, твердого конденсата в виде стеклообразной пленки оптического качества, толщиной 90–60 мкм. Быстрое превращение газов, взятых при комнатной температуре, непосредственно в стекло с твердоподобным поведением, с точки зрения термодинамики представляло собой критическое воздействие на открытую систему. Выполнялись необходимые и достаточные условия самоорганизации в структурной сетке полученного стеклообразного конденсата. Исследование самоорганизации включало, помимо исходного и конечного состояний, еще и приготовление двух промежуточных посредством применения термического отжига.

2. При исследовании самоорганизации от исходного состояния до конечного интересовали, в частности, следующие вопросы: а) в каком виде сформируется диссипативная структура для рассеяния механической энергии, доля которой в общей энергоемкости активной среды оказалась значительной; б) каков режим функционирования диссипативной структуры; в) каковы особенности самовоздействий в активной среде такого типа.

3. Для молекул этилена и хлора более стабильными и энергетически более выгодными, чем сумма изолированных молекул, являются сближенные состояния с определенными ориентациями. Несимметричное перпендикулярное и аксиальное взаимное их расположение [4; 11] – структуры, которые наряду с параллельной и скрещенной структурами представляют всего лишь ло-

кальные энергетические минимумы. Глобальный минимум достигается у симметричной перпендикулярной структуры, когда имеется наилучшее перекрытие с $\bar{1}$ -орбиталью этилена [8]. Так образуется совершенный однозвенный агрегат (DA) в потенциальной яме донорно-акцепторного взаимодействия. Данные рентгенографии [9; 10] свидетельствуют, что на этом процесс не останавливается, он продолжается в направлении формирования многозвенных лент комплексов типа $(DA)_k$, где k – кратность повторения однозвенного молекулярного комплекса. Логично прогнозировать выделение в среде стекла фазы комплексов ($\bar{1}$ -фазы), составленной из лент с различными k , вплоть до формирования каркаса новой фазы, чему будет соответствовать качественное изменение механо-структурных свойств среды.

Упомянутые локальные энергетические минимумы разной глубины, в поле сил донорно-акцепторного взаимодействия, представляют собой разновидности структурных ловушек (st). Роль st важна для понимания временного аккумулярования – кэширования активных в смысле химического превращения частиц, а также формирования энергетических цепей в структурной сетке стекла и самовоздействия неравновесной среды.

4. Образующиеся в области двумерного газа, на холодной подложке, кластеры подрастают до трехмерных кластеров, содержащих молекулярные комплексы – донорно-акцепторные агрегаты хлора и этилена состава 1 : 1. Множество несцепленных кластеров составляет свободно-дисперсную систему. При появлении сцеплений начинает формироваться каркас из кластеров и возникает контактное отталкивание между ними. Это соответствует «первичному структурообразованию». Согласно теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО, DLFO), возможны, в частности: дальняя агрегация, как в конденсате метана с хлором [6], где действуют только силы Ван-дер-Ваальса; и быстрая коагуляция при проявлении более сильного донорно-акцепторного взаимодействия, что имеет место при соконденсации этилена с хлором в указанной пропорции.

Надмолекулярные многозвенные образования типа $(DA)_k$ развиваются в структурной сетке стекла не только внутри кластеров, но и с переходом в соседние кластеры.

1. Эксперимент

1.1. В перечне основных методов экспериментального исследования и моделирования девять позиций. 1) Достижение стеклования подбором оптимальных пропорций смешивания компонентов и режима приготовления. 2) Небольшие варьирования режимов приготовления относительно оптимального. 3) Визуальные наблюдения образца в целом и реакторов на нем. 4) Наложение ультразвуковых полей. 5) Лазерный фотолиз реакционной смеси, рассматриваемый как лазерное диагностирование состояния структуры стекла. 6) Температурные исследования количественных характеристик фотолиза, согласованные с представлениями о состоянии структуры, полученными из дополняющих методик. Термический отжиг с подбором режимов. 7) УФ-спектроскопическое исследование комплексообразования. 8) Компьютерное моделирование образования комплексов и структуры стекла (ОДА-модель). 9) Компьютерное моделирование и натурные эксперименты по введению инертных примесных молекул (ОДА-модель с примесными молекулами закрепления).

1.2. Параметры оптимального режима приготовления стеклообразной пленки оптического качества, с предразрушительными механическими напряжениями, определены опытным путем: температура подложки $T_0 = 35 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$; скорость напуска матричного газа $v_{0m} = 1,2 \text{ } \dot{\text{c}} \text{ } 10^{+16} \text{ s}^{-1}$; продолжительность напыления $3/4$ часа. Толщинный профиль приготовленной пленки, отсчитанный от центра круглой подложки: 90–60 мкм. Материал подложки – плавленный кварц.

Условия структурно-геометрического сопряжения в паре «подложка – пленка» изменялись путем замены подложек на кристаллические (CaF_2 и SiO_2) и металлические (медь, бронза и нержавеющая сталь). Сделан вывод об отсутствии эффектов ориентированного роста и формировании собственной структуры пленки.

Круглая подложка, обжатая по периметру через индиевые прокладки медным хладопроводом, с акустической точки зрения представляла собой пассивный дисковый резонатор. С помощью закрепленных на хладопроводе керамических пьезоэлементов можно было возбудить в диске

радиальную моду колебаний низкого порядка. Определив местоположение пучностей на диске, можно было, включая ультразвук, получить в них переменное механическое напряжение, в добавление к действующему постоянному \hat{i}_0 . Такая методика применялась при исследовании кинетического поведения взрывчатого типа при освещении реактора лазером.

1.3. Опытные доказательства наличия механически-напряженного исходного состояния пленки ($S1$), а именно – напряжения растяжения, получены в результате варьирования режима приготовления пленки. Увеличение потока напуска матричного газа этилена v_{0m} на 30 % и (или) понижения температуры подложки T_0 на 3 К приводили к утрате оптического качества пленки – хрупкому разрушению с сетью мелких трещин. При этом отдельные фрагменты пленки отслаивались от подложки, изгибались и зависали в вакууме. Хрупкое разрушение происходит при выполнении условия $\hat{i}_0 \dot{\psi} \hat{i}_b$, где \hat{i}_b – предельное напряжение разрыва, breaking point. Сохраненная в предразрушительном состоянии пленка имела \hat{i}_0 , приближающееся к \hat{i}_b снизу.

1.4. Предразрушительные значения величины механического напряжения \hat{i} подтверждаются также тем, что при лазерной засветке реактора без трещин первые же порции квантов света приводили к появлению сетки мелких трещин в нем (отметим, что кэш активных частиц при этом пустой). Трещинообразование, и акустическая эмиссия (АЕ и АЕв) от него, играют важную роль в взрывном кинетическом поведении реакторов в состояниях $S1$ и $S2$. В этих состояниях проявлялась разновидность дальнедействующих корреляций, в которых «агентами-переносчиками» были упругие волны (АЕ).

1.5. Длина волны $\lambda_1 = 325$ нм выбранного непрерывного лазера попадала в полосу диссоциативного поглощения слабосвязанных молекул Cl_2 . Локальность лазерного диагностирования (фотолиза) при диаметре пучка 2 мм допускала создание на одном образце диаметром 40 мм до десятка сосуществующих удаленных реакторов. Лазерный луч использовался и для фотолиза, и для измерения убыли селективной оптической плотности D/τ_1 за время фотолиза t , при интенсивности луча $I_0 = 1,25 \dot{\psi} 10^{14} s^{-1} sm^{-2}$. Скоростная характеристика выработки молекул хлора в фотохимической реакции при I_0 – квантовый выход расхода молекул Cl_2 в реакторе: $Y = D/\hat{i}^* \dot{\psi} \hat{\epsilon}$, где \hat{i}^* – сечение поглощения молекулы Cl_2 на λ_1 ; $\hat{i}^* = 2 \dot{\psi} 10^{-19} sm^2$; $\hat{\epsilon} = I_0 \dot{\psi} t$ – доза падающего на реактор излучения; t – время экспозиции при интенсивности луча I_0 .

Проводилась опытная проверка выполнимости закона Бугера – Ламберта – Бера. Аналогичная проверка была сделана и для источника света УФ-спектрофотометра. Проверялось отсутствие лазерного разогрева реактора при I_0 . Продукт реакции (дихлорэтан) не поглощал на λ_1 и помех оптическим измерениям не создавал.

1.6. Реперные точки на температурной шкале выбирались в соответствии с известными рекомендациями [1; 2]: $T_0 = 1/3 T_m$, где T_m – температура плавления матрицы (этилена), а T_0 – температура подложки при напылении; $T_1 = 1/2 T_m$ – соответствует частичному отжигу пленки при продолжительности выдержки $1/4$ часа; $T_2 = 2/3 T_m$ – при продолжительности 1 час достигается глубокий отжиг и происходят качественные изменения в фазе комплексов, приводящие, в частности, к релаксации внутренних механических напряжений; $T_3 = 0,9 T_m$ – температура, при которой сделана последняя запись № 3 УФ-спектра.

1.7. Термический отжиг – операция термической обработки, проводимая с целью устранения структурных искажений, создание текстур, устранения ликвационных неоднородностей в распределении компонент, устранения микро- и макронапряжений в материале образца. Перечисленные, известные в металловедении, воздействия термического отжига проявлялись в исследованной неравновесной стеклообразной пленке.

1.8. В состояниях $S1$ и $S2$ наблюдалась взрывчатая кинетика (см. рис. 2, часть 2 А, графики 1 и 2). При исследовании ее были установлены: взрывы при охлаждении, взрывы в пучности стоячей упругой волны, взрывы «ждушего» реактора.

Реактор засвечивался до взрывной дозы и образец охлаждался. Первая же, спонтанно возникшая в пленке трещина, своей акустической эмиссией активировала взрыв.

На дисковой подложке возбуждалась мода радиальных колебаний, лазерный луч направлялся в пучность моды – взрыв следовал практически без задержки.

И последний опыт, из перечисленных, с «ждущим» реактором: накапливалась до взрывная доза в одном реакторе, в другом, удаленном на 20 мм, накапливалось облучение до взрыва. Практически одновременно взрывался и первый (ждущий).

1.9. На рисунке 1 представлена эволюция электронных абсорбционных спектров (УФ) образца $D(\tilde{\nu})$ при его нагревании от 0,3 до 0,9 T_m с темпом 1 K/min. Из шести записей $D(\tilde{\nu})$ представлены три, наглядно иллюстрирующие тенденцию самоорганизации структуры исследуемого конденсата.

Запись 1 произведена для состояния $S1$, при температуре T_0 . Выделяются две полосы: полоса слабосвязанных молекул Cl_2 с максимумом на $\tilde{\nu} = 318$ nm (что согласуется с вспомогательной записью полосы Cl_2 в матрице ксенона, полученной в данной работе) и полоса поглощения молекулярного комплекса $(DA)_k$ с максимальным поглощением в диапазоне 250–280 nm. Отметим, что метод УФ не различает значений k – длин многозвенных комплексов. Следует заметить, что количество комплексов в исходном состоянии $S1$ было значительным, а следовательно – комплексообразование в области двумерного газа на холодной подложке было эффективным.

Запись 2 произведена при $T_2 = 2/3 T_m$ через $1/2$ часа после первой. Характерны – убыль концентрации свободного хлора, увеличение концентрации комплексов с одновременным уширением полосы. Это связывается с увеличением доли фазы комплексов в общем объеме, увеличением k , но при этом «недостроенных» звеньев с неоптимальной структурой становится больше.

Запись 3 произведена при температуре 0,9 T_m через один час после первой. Поглощение в полосе свободного, а точнее – слабосвязанного хлора уменьшилось в несколько раз, что означает, что все молекулы Cl_2 вошли в комплексы. Максимум полосы комплексов сместился на отметку 240–250 nm, что качественно согласуется с результатом для «идеальных» комплексов в матрице азота при 30 K [8], где максимум приходился на 216 nm. Наблюдается заметное снижение поглощения УФ в обеих полосах, что может быть истолковано, как «переработка» $\tilde{\nu}$ -фазы в молекулы продукта фотохимической реакции, инициированная источником света спектрофотометра при записи шести спектров при возрастающей температуре.

1.10. На рисунке 2, часть 2 А, представлены результаты фотолиза при разных состояниях структуры стекла: $-D/D_0$ при $\tilde{\nu}_1$ от времени экспонирования светом лазера – t . Как отмечено, графики 1 и 2 получены при эксплозивном поведении. Посредством термического отжига достигалось изменение кинетического поведения с эксплозивного на стационарное. Опыт показал, что частичного отжига с продолжительностью $1/4$ часа при T_1 для этого недостаточно, достигнутое состояние $S2$ демонстрировало еще эксплозивное поведение – кривая 2 на рисунке 2, часть 2 А. Только глубокий отжиг при T_2 позволил перейти в состояние $S3$ со стационарной кинетикой – кривая 3 на рисунке 2, часть 2 А.

1.11. Стремление достичь изменений в первом структурообразовании при росте пленки, с целью избежать эксплозивного поведения реакции, послужило обоснованием для введения в стекло малой добавки громоздких, абсолютно инертных в реакции, молекул примеси. В качестве такой добавки выбран пар перфторкеросина (ПФК), который подмешивался к этилену непосредственно перед напылением. Громоздкие молекулы должны были выполнить роль «перегородок» и «демпферов» – демфирующих перегородок, способных уменьшить размеры перколяционных кластеров и успешно отрелаксировать внутренние механические напряжения до уровня $\hat{i}_0^* \ll \hat{i}_b$.

Модифицированная ОДА-модель (diffusion limited aggregation – DLA) [2] создавала объект-заместитель реальной структуры и не имела полного сходства с оригиналом, в частности, не моделировалась \hat{i}_0 . Выявлялось формирование $(DA)_k$ и дробление кластеров. Потребовалось окрашивание одноузельных элементов, которыми изображались и молекулы этилена, и молекулы хлора.

1) Классическая ОДА-модель [7] применительно к нашему опыту не различает одно-, двух- и трехузельные элементы, что установлено в отдельном исследовании такой универсальности. Потому и применялись только одноузельные.

2) На квадратную решетку 200 ϕ 100 однократно выбрасывались 40-узельные примеси закрепления случайной конфигурации. Они были неподвижными до конца эксперимента.

3) Использовались блуждающие частицы трех типов, которые изображались одноузельными элементами разных цветов: этилен – узел красного цвета (R), два типа молекул хлора – узлы зеленого цвета (G) и синего цвета (B).

4) Учитывалась взаимная ориентация за счет «вращения» молекулы хлора. Повороты на $+90^\circ$ и -90° не различались. Хлор, ориентированный горизонтально, имел цвет G . Если происходил поворот одноузельного элемента, то он менял цвет на B , то есть одноузельный элемент, изображавший хлорные молекулы, был мерцающим.

5) Частицы трех типов выбрасывались неравным числом, с определенной вероятностью, N раз; с интервалом между «вспышками», отмеренным варьруемым числом шагов машинного времени.

6) Задавался трехкратный избыток этилена: $n_R = 3(n_G + n_B)$, при $n_G = n_B$, где n_R , n_G и n_B – концентрации молекул.

7) Частицы типа R могли с равной вероятностью переходить в соседние узлы или оставаться на месте, если они были свободны.

8) Частицы типа G (аналогично B) могли с равной вероятностью поворачиваться на $+90^\circ$, -90° , оставаться на месте или переходить в соседние узлы. Оба поворота идентифицировались сменой цвета G на B (или наоборот).

9) Только одно из состояний элемента R считалось благоприятным для создания комплекса состава $1 : 1$ ($R-G$). Интересующей нас цепочкой была конструкция $\dots-R-G-R-G-\dots$, что явилось аналогом $(DA)_k$ в натурном эксперименте. Для элементов типа G вероятность закрепления была увеличена. По окончании процесса «роста» цепочек подсчитывались их длины – L .

10) Молекулы закрепления никак не влияли на блуждание впрыснутых частиц до тех пор, пока не образовывался перколяционный кластер между подложкой и неподвижной молекулой закрепления. После этого молекулы закрепления активизировались, то есть обретали способность закреплять на себе подошедшие частицы, как подложка.

11) Скрепление частиц происходило при столкновении с подложкой, или активизированной молекулой закрепления. Скрепление двух одноузельных: закрепленной и не закрепленной – сводилось к появлению при их столкновении вероятности, зависящей от типа частиц.

12) Рост кластеров начинался от нижней границы массива (подложки) и продолжался до тех пор, пока какой-либо из растущих кластеров не достигал верхней границы, то есть становился перколяционным. На этом этапе процесс ОДА прекращался, и начинались анализ структур и статистическая обработка.

13) Когда образовывался перколяционный кластер между подложкой и молекулой закрепления, то последняя активизировалась и обретала способность закреплять на себе подошедшие частицы, как подложка. При увеличении концентрации молекул закрепления n определялось изменение фрактальной размерности. Считалось, что отклонение среднего значения на два доверительных интервала отвечало пределу применимости универсальности.

В результате моделирования была определена предельная концентрация молекул закрепления: $n = 0,08$. На рисунке 3, часть 3 А, показано поведение массы кластера M – она убывает в четыре раза. На рисунке 3, часть 3 В, приведена полученная зависимость длины заготовок от концентрации молекул примеси $L(n)$. Длина заготовок типа $(RG)_k$ [аналог $(DA)_k$] уменьшается в 3,5 раза.

На рисунке 2 кривая 4 соответствует образцу с однопроцентной примесью перфторкеросина к этилену, введенной непосредственно перед напылением. Свежеприготовленной пленке такого типа не свойственно эксплозивное поведение и проявление хрупкости. Изменение механо-структурных свойств пленки свелось к тому, что механическое напряжение в исходном состоянии \hat{i}_{04} мало ($\hat{i}_{04} \ll \hat{i}_b$). В реакторе селективная оптическая плотность убывает в стационарном режиме. Рассчитанное по кривой 4 значение квантового выхода расхода молекул Cl_2 : $Y = 15$, что в 2,5 раза меньше, чем для отожденного образца (кривая 3) и подтверждает предсказанный ОДА-моделью результат по снижению масс кластеров M и длин цепочек-заготовок $(DA)_k$, величины L в них.

1.12. На круглой вставке (кривая 4) представлено исследование темновой выработки молекул Cl_2 после прекращения лазерной засветки реактора. Наблюдалась типичная для твердофазного реагирования полихронная кинетика с характерными временами от 20 до 1000 s.

2. Обсуждение

2.1. Приготовленная за $3/4$ часа стеклообразная пленка оптического качества, как установлено в работе, находилась в предразрушительном состоянии (исходное состояние $S1$). Она была растянутой с механическим напряжением \hat{i}_0 и потому являлась «резервуаром» механической энергии. Рассматривая удельную энергоёмкость среды, для ее механической части можно записать:

$$\hat{i}_0 = \bar{\alpha} \dot{q}_s \dot{v} \dot{v},$$

где \dot{v} – плотность материала среды;

\dot{q}_s – удельная теплота сублимации;

$\bar{\alpha}$ – долевого коэффициент, имеющий наибольшее значение для $S1$. При самоорганизации $\bar{\alpha}$ имеет тенденцию к убыванию.

2.2. Лазерный фотолиз показал для $S1$ эксплозивную кинетику. В следующей записи объединены: $(DA)_k$, перегруппирующиеся в молекулы-продукты при наличии активных частиц – атомов хлора, а также другие разноразмерные величины, с целью подчеркнуть значимость, в том числе структурных ловушек, и активирующих физических воздействий, характерных для $S1$:

$$(DA)_k + (Cl_2 + h\alpha_1) + [st] + \{\hat{i}_0 + AE\} \bar{\omega} P + AE\ddot{v} + [st]\ddot{v},$$

где \hat{i}_0 – постоянная составляющая механического напряжения, $[\hat{i}_0] = 1 \text{ Дж/м}^3 \text{ (J/m}^3\text{)}$;
 AE – переменная составляющая напряжений, порожденная трещинообразованием (акустическая эмиссия), $[AE] = 1 \text{ Дж/м}^3 \text{ (J/m}^3\text{)}$;
 $AE\ddot{v}$ – интегральная плотность энергии вторичной акустической эмиссии, в частности от одномоментного рождения многих молекул продуктов при переработке многозвенных комплексов;
 P – обозначение для молекул образующегося продукта;
 $[st]$ – концентрация структурных ловушек, рождающих энергетические цепи, а также отражающая экранирование активных частиц в структурных ловушках (берется удельная характеристика $[st] = 1 \text{ м}^{-3}$);
 $[st]\ddot{v}$ – оставшаяся концентрация ловушек (отражает снижение активности среды);
 $(Cl_2 + h\alpha_1)$ – обозначение генератора первичных активных частиц, работающего на слабосвязанных молекулах Cl_2 в «недостроенных» звеньях многозвенных комплексов $(DA)_k$;
 k – кратность повторения звена комплекса, имеющая тенденцию к увеличению.

2.3. Заметим, что проявление эффекта синергии при самовоздействии среды посредством AE может иметь результатом: $AE' > AE$, что наблюдалось в состояниях $S1$ и в частично-отожженном состоянии $S2$. В таких ситуациях развивался взрыв механо-химической природы, приводивший к полному выбросу всего содержимого реактора (засвеченного лазером участка образца) в вакуумированное пространство криостата. Взрывы порождали импульсную акустическую эмиссию «ураганной» интенсивности – $AE\ddot{v}$. В названных состояниях это был основной механизм самовоздействия активной среды.

2.4. В пункте 1.9 подробно рассмотрены УФ-спектры. Наблюдалось заметное снижение поглощения УФ в обеих полосах, что может быть истолковано, как непосредственная «переработка» \hat{i} -фазы в молекулы продукта, инициированная источником света спектрофотометра. Предположение о непосредственной перегруппировке молекулярных комплексов в молекулы продукта [7] находится в согласии с соответствующими представлениями данной работы и работы [3].

2.5. Анализируя взрывное поведение по графикам 1 и 2 на рисунке 2, часть 2 А, отметим отсутствие индукционного периода, а также увеличение квантового выхода на дозрывном участке состояния S_2 (график 2) в 4 раза, что свидетельствует в пользу роста величины k в твердофазном интермедиате № 1 – $(DA)_k$ для состояния S_2 . Механические напряжения здесь еще велики, а фаза комплексов остается дисперсно-свободной. Отсутствие индукционного периода связывается с показаниями УФ-спектра 1 – велика доля комплексов и они обращаются в молекулы продуктов первыми же порциями квантов света по цепочкам-заготовкам.

2.6. После скачкообразного изменения кинетического поведения от взрывного к стационарному также регистрировалось отсутствие индукционного периода, квантовые выходы возросли от 8 до 35 и кинетическая кривая 3, рисунок 2, часть 2 А, имела характерный излом. Появление этого излома связывается с заполнением структурных ловушек активными частицами, иначе говоря, наполнением ими аккумулятора-кэша и закрытием этого канала расходования активных частиц.

2.7. Обращаясь к кривой 4, рисунок 2, часть 2 А, отметим, что предсказания, полученные из ОДА-модели, получили подтверждения в искусственно-синтезированной, посредством подмешивания ПФК, структуре, которая изначально не имела высоких механических напряжений. При первом структурировании в ней сформировались перколяционные кластеры меньшей массы. Излом на кинетической кривой сохранился, что связывается, как и в случае кривой 3, с заполнением кэша. Дефектность структурной сетки стекла в исходном состоянии образца № 4 достаточно велика, структурные ловушки неизбежно присутствовали и энергетические цепи генерировались. Пожалуй, это был единственный механизм самовоздействия в неравновесной среде, поскольку акустическая эмиссия была минимизирована.

2.8. На рисунке 2, часть 2 В, представлен результат температурных исследований $Y(T)$ для образца № 4. Измерения Y производились по обе стороны от температуры стеклования T_{g4} . При $T < T_{g4}$ термическая активация недостаточна для преодоления барьеров, здесь наблюдался низкотемпературный предел скорости фотохимической реакции. При $T > T_{g4}$ в области жидкоподобного поведения стекла наблюдался аррениусовский участок.

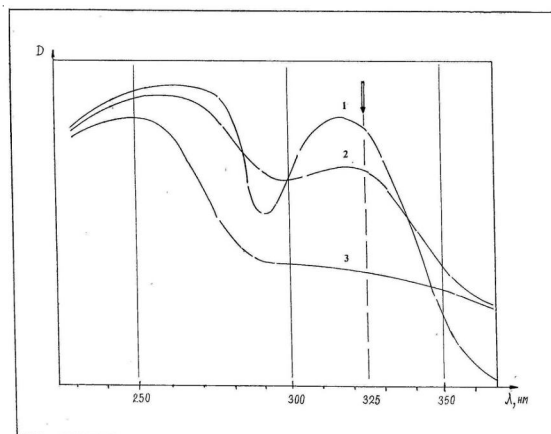


Рис. 1. Эволюция электронных абсорбционных спектров (УФ, UV), при нагревании пленки этилена с хлором от $T_0 = 0,3 T_m = 35$ К до $T_3 = 0,9 T_m = 95$ К со скоростью 1 К/min:

1 – спектр для состояния S_1 с исходным предразрушительным механическим напряжением растяжения s_{01} и начальным содержанием р-фазы в конденсате при $T_0 = 0,3 T_m = 35$ К; 2 – спектр для $T_2 = 70$ К = $2/3 T_m$ через 0,5 часа после напыления; 3 – спектр для $T_3 = 0,9 T_m = 95$ К через один час после напыления

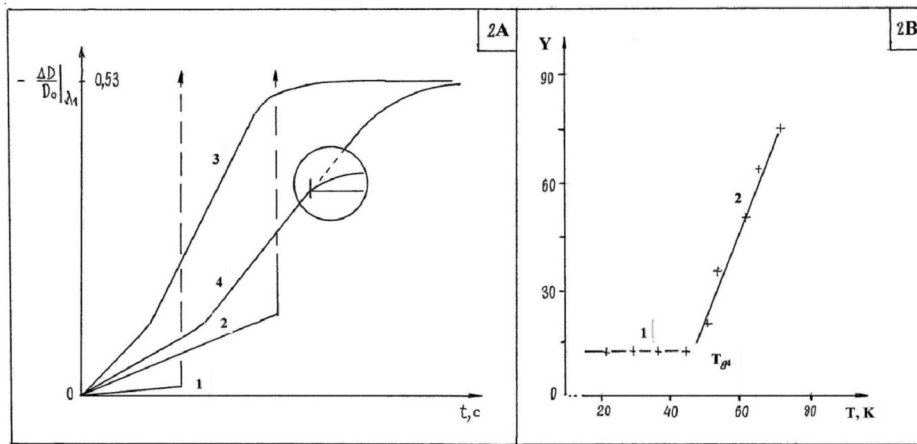


Рис. 2. Кинетические кривые для убыли концентрации молекул Cl_2 , пропорциональной убыли селективной оптической плотности реактора $-D/D_0$ при $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$, при непрерывном лазерном фотолизе с неизменной интенсивностью I_0 и температурная зависимость квантового выхода расхода молекул хлора в стеклообразном конденсате этилена с хлором: $Y(T)$:

Часть 2 А. Результаты лазерного диагностирования (фотолиза) состояний неравновесности напыленной стеклообразной пленки этилена с хлором. Кинетические кривые для четырех состояний с убывающим постоянным механическим напряжением растяжения $\hat{\epsilon}_0$ и возрастающими долями фазы комплексов; 1 – исходное состояние S1 с предразрушительными механическими напряжениями; 2 – состояние S2 после частичного отжига при $T = 1/2 T_m$ в течение четверти часа; 3 – состояние S3 после глубокого термического отжига в течение одного часа при $T = 2/3 T_m$, $\hat{\epsilon}_0 \approx 0$ (кинетическая кривая не показывает индукционного периода, на ней имеется характерный излом, означающий окончание заполнения кэша); 4 – образец № 4 с добавлением объемных инертных молекул перфторкеросина (ПФК). В круглом окне – темное реагирование в образце № 4, демонстрирующее обычную для твердой фазы полихронную кинетику при $T = 50 \text{ K}$ с характерными временами от 20 до 1000 s

Часть 2 В. Температурная зависимость при нагреве $Y(T)$ для образца № 4 с ПФК. Определение температуры стеклования T_g в этом состоянии; 1 – область твердopodobного поведения стекла, низкотемпературный предел скорости фотохимической реакции (НТП); 2 – восходящая ветвь (аррениусовский участок) при жидкоподобном поведении стекла. Здесь точки получены по алгоритму «быстрых забросов» с темпом нагрева 4 K/min – по одной на разных образцах

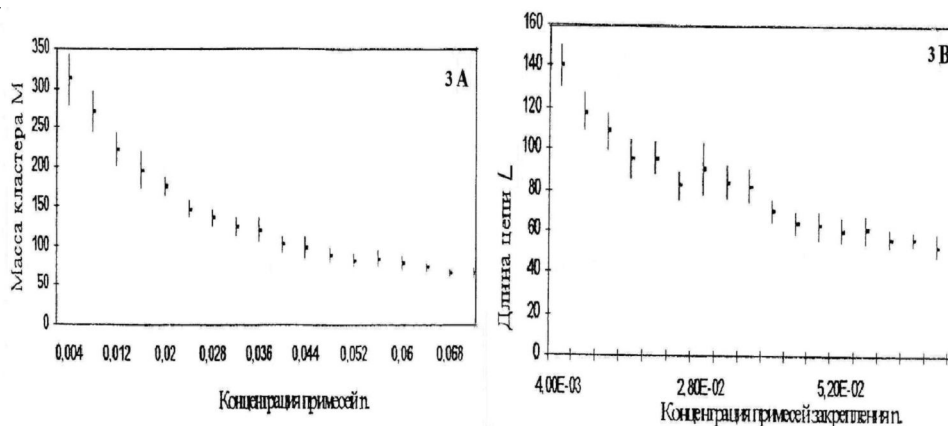


Рис. 3. Результаты ОДА (DLA)-моделирования процесса образования цепочечных структур $(DA)_k$ фазы комплексов в стеклообразной пленке этилена с хлором в присутствии объемных инертных молекул примеси:

Часть 3 А. График зависимости массы кластера M от концентрации инертных примесных молекул n

Часть 3 В. Зависимость длины L цепочечной структуры типа $(DA)_k$ в пленке этилена с хлором от концентрации инертных молекул примеси n (в натурном эксперименте такой примесью были молекулы перфторкеросина)

Заключение

1. Диссипативная структура имеет вид каркаса из многозвенных комплексов $(DA)_k$. С участием каркаса повышается эффективность релаксации внутренних механических напряжений. Однажды возникнув, каркас не осциллирует, а развивается в монотонном режиме.

2. В исходном состоянии пленка демонстрировала взрывное кинетическое поведение под светом лазера. По мере формирования каркаса в выделяющейся фазе комплексов взрывное кинетическое поведение меняется на стационарное.

3. Машинная модель показала, а натуральный эксперимент подтвердил, что в ведение громоздких инертных примесных молекул позволяет получить образец без взрывного поведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криохимия / под ред. М. Московича, Г. Озина ; пер. с англ. В. А. Батюка, И. А. Леенсона. – М. : Мир, 1979. – 594 с.
2. Крейдок, С. Магричная изоляция / С. Крейдок, А. Хинчклиф ; пер. с англ. А. К. Мальцева. – М. : Мир, 1978. – 173 с.
3. Кимельфельд, Я. М. Кинетика реакции хлора с этиленом в твердой фазе при низких температурах / Я. М. Кимельфельд, В. В. Смирнов, М. И. Шилина // Восьмое всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле : тез. докл. – Черногловка, 1982. – 336 с.
4. Степанов, И. Ф. Расчет межмолекулярных взаимодействий в системах хлор – этилен и бром – этилен методом ППДП₂ / И. Ф. Степанов, О. Е. Грикина, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов // Теорет. и эксперим. хим. – 1978. – Т. 14. – С. 804–815.
5. Титов, В. А. Влияние структурной неравновесности твердофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций / В. А. Титов // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 11. – С. 1–7.
6. Титов, В. А. Спекание при сверхпересыщении вакансиями в конденсате, полученном из газовой фазы при гелиевых температурах, и алгоритм его моделирования / В. А. Титов // Химическая физика. – 2011. – Т. 30, № 8. – С. 1–8.
7. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М. : Мир, 1987. – 262 с.
8. Fredin, L. On the structure of the ethylene chlorine complexes / L. Fredin, B. Nelander // J. Molec. Struct. – 1973. – V. 16. – P. 205–216.
9. Hassel, O. Structural aspects of interatomic charge – transfer bonding / O. Hassel // Science. – 1971. – V. 170. – P. 3957–3968.
10. Hassel, O. Cristal structure of the addition compound benzene-chlorine / O. Hassel, K. O. Stromme // Acta Chem. Scand. – 1969. – V. 13. – P. 1781–1784.
11. Prissette, J. Theoretical study at some ethylene-halogen molecule (Cl₂, Br₂, I₂), complexes at large and intermediate distances from abinitio calculations / J. Prissette, G. Seger, E. Kochansky // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 6941–6947.

THE MECHANICAL STRESS AND STRUCTURAL SELFORGANISATION INTO ETHYLENE – CHLORINE FILM, PREPARED BY VAPOR DEPOSITION

V.A. Titov

Amorphous double-components film with ethylene and chlorine (4 : 1) was prepared by vapor deposition. Mechanical stresses near breaking point at initial state of film structure was arisen. Explosive behavior under laser beam was showed. Steady behavior of photochemical reaction was effected after heating. Secretion of phase of complexes and framework building as result of selforganisation was came forth. DLA (diffusion limited aggregation)-model of new structure, with admixture and natural examination were in good accord.

Key words: *ethylene – chlorine glass, complexation, framework, explosive behavior under laser beam, steady behavior, DLA-model of new structure.*