



УДК 530.182; 536.75; 537.9; 539.213.2; 539.2; 541.117
ББК 22.317 + 22.16 + 22.36

СРАВНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОЗМУЩЕННЫХ ОТКРЫТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАН – ХЛОР И ЭТИЛЕН – ХЛОР

В.А. Титов

В рассматриваемых твердофазных молекулярных системах, при самоорганизации, диссипативные структуры устроены по-разному и эволюционируют в разных режимах: в метане сверхрешетка вакансионных пор осциллирует («колебания спекания»), а в этилене каркас из цепочечных комплексов монотонно достраивает и оптимизирует свою архитектуру. В работе предпринята попытка выделить сходства и различия самоорганизации в неравновесных стеклах, приготовленных из газовой фазы, на холодной подложке, при гелиевых температурах. Рассмотрены механизмы самовоздействия в разных состояниях неравновесных стекол двух типов. Обзор базируется на экспериментальных результатах, подробно изложенных в других работах.

Ключевые слова: диссипативные структуры двух видов, метан-сверхрешетка вакансионных пор, осцилляции, этилен – каркас из комплексов, монотонное развитие, механизмы самовоздействия.

1. Введение и обсуждение

1.1. Явления самоорганизации в открытых термодинамических системах – это новое функционирование систем, которое имеет свою «задачу» – достижение стационарного состояния посредством диссипации избыточной энергии. Если выполнены необходимые и достаточные условия самоорганизации, то запускаются необратимые процессы, которые проходят определенные этапы. Обнаруживаются как общие закономерности, так и индивидуальные особенности систем. Определенная детализация получена для двух молекулярных систем: метан-хлор и этилен-хлор, возмущенных одинаковым способом [5–7]. Подходя с точки зрения выявления сходств и различий самоорганизации в этих частных открытых системах, перечислены основные стадии процессов самоорганизации, механизмы самовоздействия и характеры протекания диссипации энергии.

1.2. Газовые молекулярные потоки метана с хлором и этилена с хлором, при комнатной температуре, направлялись через пару отдельных сопел в вакуумированное пространство гелие-

вого криостата на холодную подложку с температурой T_0 . Пропорции смешивания по газу 4 (5) : 1. Преобладающие газы метан и этилен считались матричными, и реперные точки температурной шкалы: T_0 ; $T_1 = 1/3 T_m$; $T_2 = 1/2 T_m$; $T_3 = 2/3 T_m$, в соответствии с рекомендациями [2; 3], выбирались по температуре плавления матрицы – T_m .

Температура подложки T_0 выбиралась более низкой, чем температура стеклования смесей, но приближалась к ней снизу: $35 \pm 0,5$ К в этилене и $27 \pm 0,5$ К в метане. Подложка в форме диска из плавленого кварца была обжата хладопроводом по периметру.

1.3. Внешнее воздействие, произведенное на систему из двух молекулярных газов, заключалось в быстром переводе их в двухкомпонентное стекло с твердоподобным поведением. В понятие «быстро» вкладывался тот смысл, что при выбранных скоростях напуска газов (для матричного – $V_{0m} = 1,2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$), то есть при средней интенсивности молекулярных потоков и указанной низкой температуре подложки, нарастающая собственная структура стеклообразной пленки не успевала отдавать всю теплоту сублимации в направлении – через слой пленки к подложке и далее к хладопроводу. Такое воздействие на исходно газообразную систему явилось закритическим, что подтвердилось обнаружением самоорганизации в пленках. Выполнялись и необходимые и достаточные условия явлений самоорганизации в собственных структурах неравновесных стекол.

Отдельно изучено влияние подложки и показано, что формируются именно собственные неравновесные структуры стекол. Молекулярно-кластерная динамика в слоях пленки, нарастающей на поверхности подложки, детализировалась с учетом различия в типах взаимодействия между разноименными молекулами-партнерами. В случае метана с хлором это было вандерваальсовское взаимодействие (ВДВ). В случае «этилен-хлор»: ВДВ действует между одноименными и донорно-акцепторное – между разноименными, что приводило к включению процесса образования комплексов состава 1 : 1 – донор и акцептор (ДА) уже в области двумерного газа, на холодной подложке. Молекулярно-кластерные динамики первичного структурообразования при формировании собственных структурных сеток стекол сходны, в общих чертах, с поправкой на проявление более сильного донорно-акцепторного взаимодействия в случае этиленового стекла, обуславливающего режим быстрой коагуляции, и установление иных (сокращенных) молекулярно-дистанционных параметров в сетке. В метане с хлором реализовывалась дальняя агрегация частиц, что приводило к пересыщению растущей структуры вакансиями и в конечном итоге к возникновению в конденсате гигантской флуктуации концентрации вакансий. В этилене, с его быстрой коагуляцией, концентрация вакансий существенно меньше, межмолекулярные расстояния сокращены, и устройства структурных ловушек отличаются. Закритичность однократного воздействия на изученные открытые молекулярные системы, соответственно – выполнение достаточного условия самоорганизации, подтвердились самими фактами наблюдения этого явления в одной и в другой системах.

1.4. Принципиально важными промежуточными этапами самоорганизации стали формирования диссипативных структур: сверхрешетки вакансионных пор в метане и каркаса из комплексов в этилене (в [6] названо «вторым (вторичным) структурированием»). Возникавшие надмолекулярные образования, для диссипации законсервированной доли теплоты сублимации, устроены и функционируют в рассматриваемых стеклах по-разному.

1.5. Стеклованию систем способствовали: присутствие в матрицах молекул хлора в указанной пропорции и оптимальный подбор температуры подложки T_0 . Выбор T_0 на отметках $T_0 \leq 1/3 T_m$ позволял удовлетворить условию $T_0 \leq T_{g1}$, где T_{g1} – температура стеклования исходного неравновесного стекла. Установлено, что величина T_{g1} , по мере релаксации структурной сетки, повышается к конечному состоянию на 30 % от первоначального значения.

В исходных состояниях метановой и этиленовой пленок совпадающими признаками были высокие концентрации структурных ловушек [st], при различающемся их устройстве. В стеклообразных пленках двух составов проявлялись коллективные эффекты типа энергетических цепей и эффекты синергии для цепей на неоднородностях – в местах их обрыва – структурных фрагментах с множественными нарушенными связями. Такие неоднородности выступали концентраторами, стоками для энергии, распределенной по ловушкам всего кластера.

1.6. Сходство в поведении систем состояло в их активности. Под активностью понимается проявление самовоздействий, конкретности которых отличались принципиально.

Так, в этилене энергетически наиболее предпочтительное пространственное расположение молекулярных агрегатов – комплексов с переносом заряда включало и ориентационное упорядочивание, и небольшие относительные перемещения молекул, требующие активации в структурной сетке стекла. В целом развитие в направлении создания термодинамически более устойчивых состояний оформилось в этиленовом стекле в макроскопические надмолекулярные образования и каркас из них. Каркас завершает ориентационное и пространственное упорядочивание и служит для эффективной диссипации значительной части энергоемкости среды – механической части. Выражаясь конкретнее, релаксации внутренних механических напряжений. Отжиг при повышенной температуре, как способ термической активации процессов, не являлся единственным активатором для сред такого типа. Действовал механизм, который при определенных условиях намного превосходил термическую активацию – самовоздействие активных сред. Степени проявления самовоздействия особенно высоки и близки к предельным в исходных состояниях стекол, когда они экстремально неравновесны. В этом состоянии в этиленовом стекле действуют два механизма. Продолжая об этилене, отметим иное механо-структурное состояние исходной пленки, структура которой возникала при наличии вклада донорно-акцепторного взаимодействия. Здесь первоначальная величина механического напряжения растяжения σ_0 близка к предразрушительному уровню. Потому удельная механическая составляющая общей энергоемкости среды близка к предельной. Можно записать: $\sigma_0 = \alpha \rho q_s$, где q_s – теплота сублимации смеси; ρ – плотность смеси; α – долевой коэффициент. Самовоздействие через упругие волны в матрице этилена состояло в том, что отдельные акты хрупкого разрушения, а точнее, небольшие лавины в виде сеток трещин, порождали импульсы «ураганной» акустической эмиссии. Упругие волны активировали диффузию и ориентационное упорядочивание. Энергетические цепи при этом присутствовали, но до формирования каркаса их участие не превосходило эффективность воздействия импульсной акустической эмиссии. Следует констатировать действие в этиленовом стекле, с экстремальной неравновесностью, двух механизмов самовоздействия, в которых агенты-переносчики энергии разные. Сформирование каркаса отключает механизм с акустической эмиссией, оставляя только один – с энергетическими цепями, рожденными на структурных ловушках.

1.7. Самовоздействие в метане, в связи с пластичностью матрицы, не располагало механическим ресурсом, а сводилось к вкладу только энергетических цепей и их синергии. Этот эффект устремлялся к пиковым значениям при самовоздействии на капиллярное движение среды, в стадии распада сверхрешетки из крупных вакансионных пор, при этом достигались предплавления параметры вязкого течения [4].

1.8. Диссипативная структура в этилене – каркас из комплексов вида $(DA)_k$, однажды возникнув, не исчезает, а функционирует монотонно. Отметим, что кратность повторения звена k испытывает скачкообразное увеличение при оформлении каркаса. Этот скачок коррелирует с отключением первого механизма самовоздействия через акустическую эмиссию трещинообразования.

Диссипативная структура в метане – сверхрешетка вакансионных пор. Особенность диссипации энергии в метане – осцилляция сверхрешетки вакансионных пор. Она возникает, а затем исчезает, рассыпаясь на вакансии и их малые агрегаты, с образованием однородной среды. Такой режим оказывается энергетически более эффективным – в метановом стекле, он быстрее диссипирует энергию многочисленных структурных ловушек, в конечном итоге вытесняя вакансии в вакуум. В условиях отсутствия у пленки границы «стекло – вакуум» и замены ее на «стекло – кристалл» эффективность диссипации снижается, коэффициент затухания колебаний падает, энергия отводится гораздо медленнее – только посредством теплопроводности в тепловой резервуар (подложка и хладопровод). Такой способ уменьшения затухания колебаний обсуждался в [4], более того, при синхронизованном и дозированном «впрыскивании» вакансий возможно получение незатухающих «колебаний спекания». Отдельно подчеркнем, что каркас из комплексов в этилене не осциллирует, он монотонно достраивает собственную архитектуру при расходовании оставшихся ресурсов энергоемкости среды в стационарном режиме.

1.9. Стеклообразные пленки конденсатов представляли собой твердофазные гомогенные смеси двух реагентов. Фотохимическое превращение на локальных участках (в реакторах) запускалось лазерным лучом. Скоростная характеристика расходования одного компонента (хлора) в реакциях измерялась по изменению селективной оптической плотности. Зависимости кинетики расходования реагента Cl_2 от температуры выявили и в метановом и в этиленовом образцах наличие атермического низкотемпературного участка, располагавшегося ниже T_g для исследуемого состояния структуры стекла, так называемого низкотемпературного предела скорости химической реакции (НТП). Фотохимическая реакция протекала при отсутствии термической активации. Продолжая обсуждение самовоздействия исследованных активных сред, отметим, что активация за счет энергетических цепей локализуется на скоплении неоднородностей, где обрываются множественные энергетические цепи. Самовоздействие сред через структурные ловушки тем мощнее, чем выше неравновесность среды и, соответственно, средняя концентрация структурных ловушек $[st]$ в ней. Уже отмечена направленность этого типа самовоздействия на неоднородности, тогда как акустические волны таким свойством не обладают. В условиях «отключения» термической активации ее заменяет активация энергетическими цепями, когда мощность стока – структурного фрагмента с нарушенными связями, преодолевает некоторое пороговое значение. Численные значения скоростных характеристик, достигаемых при самовоздействии в области НТП, связаны с формированием диссипативной структуры и пройденными ею этапами развития. Конкретно для метана, с его осциллирующей сверхрешеткой вакансионных пор, уровень НТП связан с числом совершенных затухающих осцилляций диссипативной структуры и коэффициентом затухания этих осцилляций. Наибольшее измеренное значение на два порядка превышало показатель для исследованных состояний стекла, близких к равновесным [5], что объяснялось снижением активности среды, без которой уровень НТП вообще удерживался на отметках ниже чувствительности измерительной системы.

1.10. В этилене, в области НТП, самовоздействие по механизму энергетических цепей конкурирует с другим процессом – увеличением длин цепочек комплексов. Вклад первого неуклонно уменьшается, а прибавка от второго преобладающим образом возрастает. В этиленовом стекле, при отключении термической активации, на НТП, наблюдалось увеличение скоростных показателей от роста длин многозвенных комплексов. Поведение НТП согласуется с гипотезой [1] о непосредственном превращении цепочки молекулярных комплексов вида $(DA)_k$ в соответствующее количество молекул продукта. Скачкообразно изменялся, при оформлении каркаса диссипативной структуры, характер протекания фотохимической реакции в реакторе, освещенном лазерным пучком. Самовоздействие по механизму энергетических цепей, при функционировании диссипативной структуры, имело адресатом-получателем (стоком) каркас, выстроенный из интермедиатов № 1 в схеме твердофазного галогенирования этилена. Особо отметим сходство в том, что температурные диапазоны атермического кинетического поведения в метановом и этиленовом стеклах располагались ниже температур стеклования T_g – в областях так называемого твердоподобного поведения стекол. По мере развития процессов самоорганизации наблюдалось, в одном и в другом стекле, монотонное повышение температур стеклования T_g .

1.11. Примененная лазерная диагностика (локальный фотолиз реакционных смесей) показала себя информативным структурно-чувствительным методом разрушающего типа. При этом полное понимание термина «разрушение» базируется на всей совокупности экспериментальных данных в стеклах двух типов и включает, как результат, замену молекул реагентов на молекулы продуктов в структурной сетке стекла.

2. Инструментарий и эксперименты

2.1. Приемлемое оптическое качество приготовленных пленок толщиной 90–60 мкм и конструктивные особенности использованного гелиевого криостата создали благоприятные возможности для визуальных наблюдений эволюции пленок в целом и отдельных их участков, освещае-

мых лазером (реакторов). Отметим, что обнаружение ячеек Бенара опиралось только на метод визуальных наблюдений.

2.2. Второй, общий для двух систем, метод исследования – наложение внешних ультразвуковых полей. В случае метанового образца при внешнем воздействии ультразвуком наблюдался резонансный отклик диссипативной структуры – сверхрешетки вакансионных пор, и интенсифицировались диффузионные потоки в результате активирующего воздействия упругих волн. В случае этиленового образца, помимо внешнего источника ультразвука, возникали и внутренние – акустическая эмиссия трещинообразования растянутой, до предразрушительных уровней, пленки, отличавшейся хрупкостью. При эксплозивном поведении фотолизуемых реакторов, с учетом действия обоих источников, объяснены результаты опытов со взрывами. Здесь была велика доля механической энергии в энергоемкости среды σ_0 и к ней прибавлялась переменная составляющая σ_v , так что выполнялось условие: $\sigma_0 + \sigma_v \geq \sigma_b$, где σ_b – предел хрупкости. Возникавшая при этом лавина трещинообразования рождала «ураганный» импульс акустической эмиссии, распространявшийся во всем объеме образца. Усложнение механизма присутствием внутреннего источника ультразвука затруднило проведение исследований по обнаружению резонансного отклика диссипативной структуры – каркаса из комплексов. Такие данные отсутствуют.

2.3. Основной методикой исследования обеих систем было лазерное диагностирование на длине волны диссоциативного поглощения молекулы $Cl_2(\lambda_1)$, имевшее результатом получение скоростной характеристики расходования молекул хлора в фотохимических реакциях $Y: Y = \Delta D/\sigma^* \times \Phi$, где σ^* – сечение поглощения молекулы Cl_2 на λ_1 ; $\sigma^* = 2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$; $\Phi = I_0 \cdot \Delta t$ – доза поглощенного в реакторе излучения; Δt – время экспозиции при интенсивности луча $I_0 = 1,25 \times 10^{14} \text{ с}^{-1} \times \text{см}^{-2}$. Важным достоинством методики явилось то, что для определения Y требуется только изменение селективной оптической плотности реактора на непродолжительном временном отрезке, измеряемом минутами. Лазерная реализация этого метода обладала достоинством локальности, что оказалось особенно важным при исследовании метановых пленок, имевших видимую кольцевую структуру, развитие которой во времени отслеживалось на каждом образце. Обнаруженные в результате анализа «колебания спекания» были отнесены к осциллирующему функционированию диссипативной структуры – сверхрешетки вакансионных пор. В пленках этилена ход кривых $Y(t)$, где t – время фотолиза, не показал индукционного периода, что свидетельствовало о наличии высокой концентрации комплексов, которые первыми порциями квантов света легко переводились в продукт. «Легко» означает малую энергию активации, которую приносят энергетические цепи из кластера близкой окрестности. Также информативным оказался излом кривой $Y(t)$, позволивший составить суждение о кэшировании активных частиц. Заполнение аккумулятора активных частиц – кэша – это насыщение структурных ловушек, оно приводило к увеличению числа тех активных частиц, которые ведут цепи химического превращения без временной задержки, то есть без хранения атома в структурной ловушке st . В пленке этилена важнейшим достоинством метода стала возможность идентификации завершения формирования каркаса комплексов по смене кинетического поведения в фотохимическом реакторе с эксплозивного на стационарное.

В пленке метана ход кривой $Y(t)$ отличался наличием индукционного периода, который был необходим в пленке такого типа для накопления повреждений структурной сетки стекла и преодоления порога на «стоке-концентраторе», после которого начинается эффективный сбор энергетических цепей на созданной неоднородности. Особенность механизма в виде проявления направленности цепей на сток можно условно назвать локальной анизотропией. Здесь же отметим, что механизм с упругими волнами изотропен.

2.4. Комплексообразование в пленке этилена с хлором потребовало соответствующего инструментария для исследования. Спектрофотометрические методы в диапазонах ИК и УФ позволили подтвердить наличие значительных концентраций комплексов, сделать полуколичественные оценки и составить суждение об эволюции «недостроенных» комплексов с слабосвязанным хлором. С такими конфигурациями связывались представления об устройстве струк-

турных ловушек st в сетке стекла. К недостаткам методик ИК и УФ, применительно к рассматриваемым образцам этиленового стекла, можно отнести нечувствительность к величине k в цепочках комплексов $(DA)_k$ и нечувствительность к состоянию завершения формирования каркаса из комплексов.

2.5. Ориентация на указанные выше реперные точки температурной шкалы лежала в основе температурных исследований совокупности процессов при самоорганизации. Обеспечивались достаточные точности фиксации температуры: $\pm 0,5$ К, и темпы охлаждения-нагрева 4 К/мин. Удалось наблюдать «замораживание» фазы Φ_1 осцилляций диссипативной структуры в пленке метана при охлаждении. И повторный запуск колебаний от Φ_1 при включении термической активации процессов переноса в области жидкоподобного поведения стекла, при $T \geq T_g$. Применительно к пленке этилена, температурные исследования позволили связать температурно-временные параметры термического отжига с ускорением формирования каркаса комплексов и получением остова диссипативной структуры.

2.6. Трудно преувеличить вклад в исследование метода ОДА-моделирования структурных сеток стекол. Наглядность, обеспеченная машинными моделями, способствовала формированию модельных представлений, в частности, о капиллярном течении среды при осцилляциях сверхрешетки вакансионных пор в метановом стекле. В этиленовом стекле, с применением этого метода, был найден способ снижения механической части исходной энергоемкости – величины σ_0 , без термического отжига. Прослеживались эффекты сокращения массы кластеров и длин цепочек комплексов, при первичном структурообразовании конденсата, в присутствии громоздких инертных молекул примеси.

Заключение

1. В процессе самоорганизации диссипативные структуры формировались в структурных сетках стекол обеих систем.

2. В метановом стекле сверхрешетка вакансионных пор функционировала в режиме затухающих осцилляций. Система предоставляет возможность уменьшения коэффициента затухания при смене граничных условий и получение незатухающих колебаний при синхронизованных дозированных «впрыскиваниях» вакансий посредством, например, радиационных воздействий на стекло такого типа.

3. В этиленовом стекле каркас из надмолекулярных образований – цепочечных комплексов функционировал монотонно, релаксируя внутренние механические напряжения и достраивая за счет энергетических цепей, ориентированных на стоки-концентраторы, собственную архитектуру. Индивидуальность этиленового стекла проявилась в резко увеличенной механической составляющей энергоемкости σ_0 за счет участия донорно-акцепторного взаимодействия в первичном структурообразовании. Также индивидуальны: устройство структурных ловушек; выраженное экширование активных частиц; наблюдавшееся скачкообразное изменение кинетического поведения; наконец, наличие двух механизмов самовоздействия. Отключение одного из них коррелирует со скачком величины k для каркаса и скачкообразным изменением кинетики химического превращения при фотолизе.

4. Самовоздействие через энергетические цепи присутствует в метановом и этиленовом стеклах. Этот вид самовоздействия обладает анизотропией, он предполагает локальную направленность действия и включает, как часть, формирование концентраторов, на которых обрываются энергетические цепи из кластеров, создавая эффект синергии. В исходном состоянии этиленового стекла, до формирования каркасной диссипативной структуры в нем, действуют два механизма самовоздействия. В метановом стекле не бывает импульса ураганной акустической эмиссии, нет механизма самовоздействия такого типа. В этиленовом стекле он существует изначально, соседствуя с энергетическими цепями. Можно констатировать, что энергетические цепи с концентраторами-неоднородностями – более универсальный механизм самовоздействия, естественный «инструмент», присутствующий в структурах обоих типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – С. 308–309.
2. Крейдок, С. Матричная изоляция / С. Крейдок, А. Хинчклиф ; пер. с англ. А. К. Мальцева. – М. : Мир, 1978. – 173 с.
3. Криохимия / под ред. М. Московича, Г. Озина ; пер. с англ. В. А. Батюка, И. А. Леенсона. – М. : Мир, 1979. – 594 с.
4. Титов, В. А. Механизм осциллирующий спекания напыленной пленки / В. А. Титов // Изв. Волгогр. гос. техн. ун-та. Серия «Электроника». – 2012 (в печати).
5. Титов, В. А. Спекание в напыленной пленке и ОДА-модель процесса / В. А. Титов // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1, Мат. Физ. – 2007–2008. – № 11. – С. 166–173.
6. Титов, В. А. Механические напряжения и структурная самоорганизация в пленке конденсата этилена с хлором, приготовленной из газовой фазы при гелиевых температурах / В. А. Титов // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1, Мат. Физ. – 2012. – № 1 (16). – С. 81–89.
7. Титов, В. А. Эволюции электронных абсорбционных спектров при температурах 40–100 К в твердой гомогенной смеси этилена и брома, полученной из газовой фазы / В. А. Титов // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1, Мат. Физ. – 2007–2008. – № 11. – С. 174–180.

COMPARISON OF SELFORGANISATIONS IN GLASS SOLIDS
OF INDIGNANT OPEN MOLECULAR SYSTEMS
METHANE – CHLORINE AND ETHYLENE – CHLORINE

V.A. Titov

Dissipative systems into solids molecular mixtures $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$ under selforganisations build differently and there regimes of evolutions are various. Superlattices of vacancies pores may be oscillate into methane glass film and framework of complexes growth monotonously be under construction into ethylene film. Likeness and distinctions of selforganisation into nonequilibrium glasses, prepared by vapor depositions on cold state, were examined. Experimental results were presented at articles – forerunners.

Key words: *dissipative systems, methane – superlattics of vacancies pores, oscillation, ethylene – framework of complexes, monotonously growth, mechanisms of selfactions.*