

Математическое моделирование реакций фотолиза азидов тяжелых металлов

Ю.В.Гаврищенко, Г.Г.Савельев

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Результаты исследований кинетики фотолиза и фотоэлектрических явлений азидов свинца, серебра и таллия дают возможность предположить, что определяющую роль в разложении играют электронные стадии [1-4].

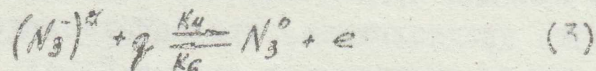
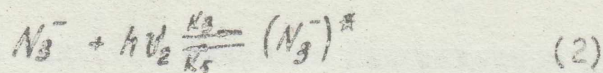
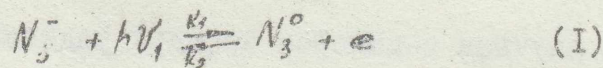
Однако при интерпретации результатов исследования начальных стадий разложения встречаются значительные трудности, ибо система формально-кинетических дифференциальных уравнений, описывающая процесс разложения, обычно нелинейна. Метод стационарных концентраций в данном случае не приемлем, т.к. наиболее интересным является нестационарный участок кинетической кривой разложения.

Такую систему можно промоделировать на аналоговой вычислительной машине, причем возможность варьирования аналогов констант промежуточных реакций позволяет изменять вклад той или иной предполагаемой элементарной стадии в процессе фотолиза. Сравнение характера изменений концентраций промежуточных и конечных продуктов, рассчитанных на аналоговой машине при различных вкладах предполагаемых стадий разложения, с характером изменения соответствующих концентраций, полученных экспериментально, дает возможность судить о механизме разложения.

Из экспериментальных исследований [5] известно, что скорость фотохимического разложения азидов тяжелых металлов пропорциональна интенсивности падающего света,

а фототок пропорционален корню квадратному из интенсивности. Причем эти зависимости наблюдаются в установившемся режиме процессов.

Схема реакции фотолиза азидов тяжелых металлов, учитывающая все известные стадии разложения имеет следующий вид. Первичной стадией разложения является либо образование пары электрон-дырка, либо образование экситона, который впоследствии может диссоциировать или аннигилировать с испусканием кванта света:



где φ - тепловая энергия.

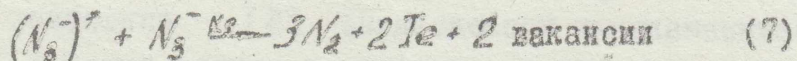
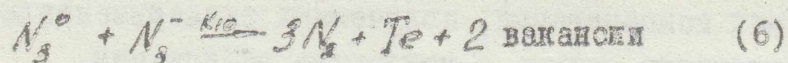
Однако, кроме захвата электронов и дырок путем обычной рекомбинации с образованием аниона (1) или экситона (3) электрон еще может быть захвачен различными типами ловушек, которыми, в частности, могут служить междузельные ионы металла:



Здесь T - концентрация ловушек электронов,

Te - концентрация ловушек, захвативших электрон.

Процесс образования азота может протекать различными путями:



Процессы подобного типа описываются следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(N_3^-)^*}{dt} = \kappa_3 \mathcal{I} N_3^- - \kappa_5 (N_3^-)^* - \kappa_4 (N_3^-)^* + \kappa_6 N_3^0 \cdot e - \kappa_9 (N_3^-)^*$$

$$\frac{dN_3^0}{dt} = \kappa_4 (N_3^-)^* - \kappa_6 N_3^0 \cdot e + \kappa_1 \mathcal{I} N_3^- - \kappa_2 N_3^0 \cdot e - \kappa_7 (N_3^0)^2 - \kappa_{10} N_3^0$$

$$\frac{de}{dt} = \kappa_4 (N_3^-)^* - \kappa_6 N_3^0 \cdot e + \kappa_1 \mathcal{I} N_3^- - \kappa_2 N_3^0 \cdot e - \kappa_8 e \mathcal{T}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \kappa_7 (N_3^0)^2 + \kappa_9 (N_3^-)^* + \kappa_{10} N_3^0 \quad (8)$$

Если учесть, что при комнатной температуре в отсутствие облучения разложение практически не происходит и проводимость образцов при облучении светом изменяется примерно на пять порядков [4], то темновой концентрацией носителей заряда можно пренебречь, т.е. в качестве начальных условий для решения системы уравнений (8) мы можем использовать следующие:

$$\left. \begin{aligned} (N_3^-)^* /_{t=0} &= 0 \\ N_3^0 /_{t=0} &= 0 \\ e /_{t=0} &= 0 \\ N_2 /_{t=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Введем обозначения: $\mathcal{I} N_3^- = I$; $(N_3^-)^* = X_1$; $N_3^0 = X_2$; $e = X_3$; $N_2 = X_4$; $\kappa_8 \mathcal{T} = \kappa_8$

Тогда система уравнений (8) будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= \kappa_3 I - \kappa_5 X_1 - \kappa_4 X_1 + \kappa_6 X_2 X_3 - \kappa_9 X_1 \\ \frac{dX_2}{dt} &= \kappa_4 X_1 - \kappa_6 X_2 X_3 + \kappa_1 I - \kappa_2 X_2 X_3 - \kappa_7 X_2^2 - \kappa_{10} X_2 \\ \frac{dX_3}{dt} &= \kappa_4 X_1 - \kappa_6 X_2 X_3 + \kappa_1 I - \kappa_2 X_2 X_3 - \kappa_8 X_3 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\frac{dX_4}{dt} = \kappa_7 X_2^2 + \kappa_9 X_1 + \kappa_{10} X_2$$

Из экспериментальных данных известно, что установление стационарности процесса длится несколько секунд. По этой причине при решении задачи удобно использовать реальный масштаб времени, т.е. $t_{\text{реальное}} = t_{\text{машинное}}$. Структурная схема набора решающих элементов для решения системы дифференциальных уравнений (10) приведена на рис.1. Т.к. все уравнения системы первого порядка, то набор системы осуществлен в том же виде. Переменные величины X_1, X_2, X_3, X_4 , в вычислительной машине представлены напряжениями и изменяются от 0 до 100 вольт. В аналоговых машинах переменных величин изменяются от -100 до +100 вольт, однако физический аналог наших переменных — это либо концентрация возбужденных состояний и носителей, люка, либо количество выделившихся продуктов реакции; по этой причине мы рассматриваем положительные значения переменных.

Исследования проводились следующим образом. Т.к. в машинном виде вклад того или иного члена уравнения определяется только коэффициентом, мы моделировали процесс с учетом необходимых нам для исследования стадий, изменяя коэффициенты. Затем, варьируя коэффициент, определяющий интенсивность падающего света, мы изучали зависимость концентраций электронов, дырок, а также скорости газовой выделенной от интенсивности облучения. Вследствие огромного количества комбинаций коэффициентов мы провели расчет только трех крайних значений каждого коэффициента: 0; 10 и 30. Зависимость от интенсивности определялась по четырем точкам: 2,5; 5; 10 и 20; такие изменения значений интенсивности близки к реальным изменениям, создаваемым в эксперименте. Типичные кривые изменения во времени реальных и вычисленных значений переменных $X_1 - X_4$ приведены на рис.2,3. Варьируя коэффициенты, мы пытались получить кинетические кривые, подобные кинетическим кривым фотопроводимости и скорости фотолиза азидов свинца, серебра и таллия, но, как показали исследования, нам не удалось получить начального пикообразного максимума на кинетических кривых N_3^0 и $\frac{dN_2}{dt}$ —

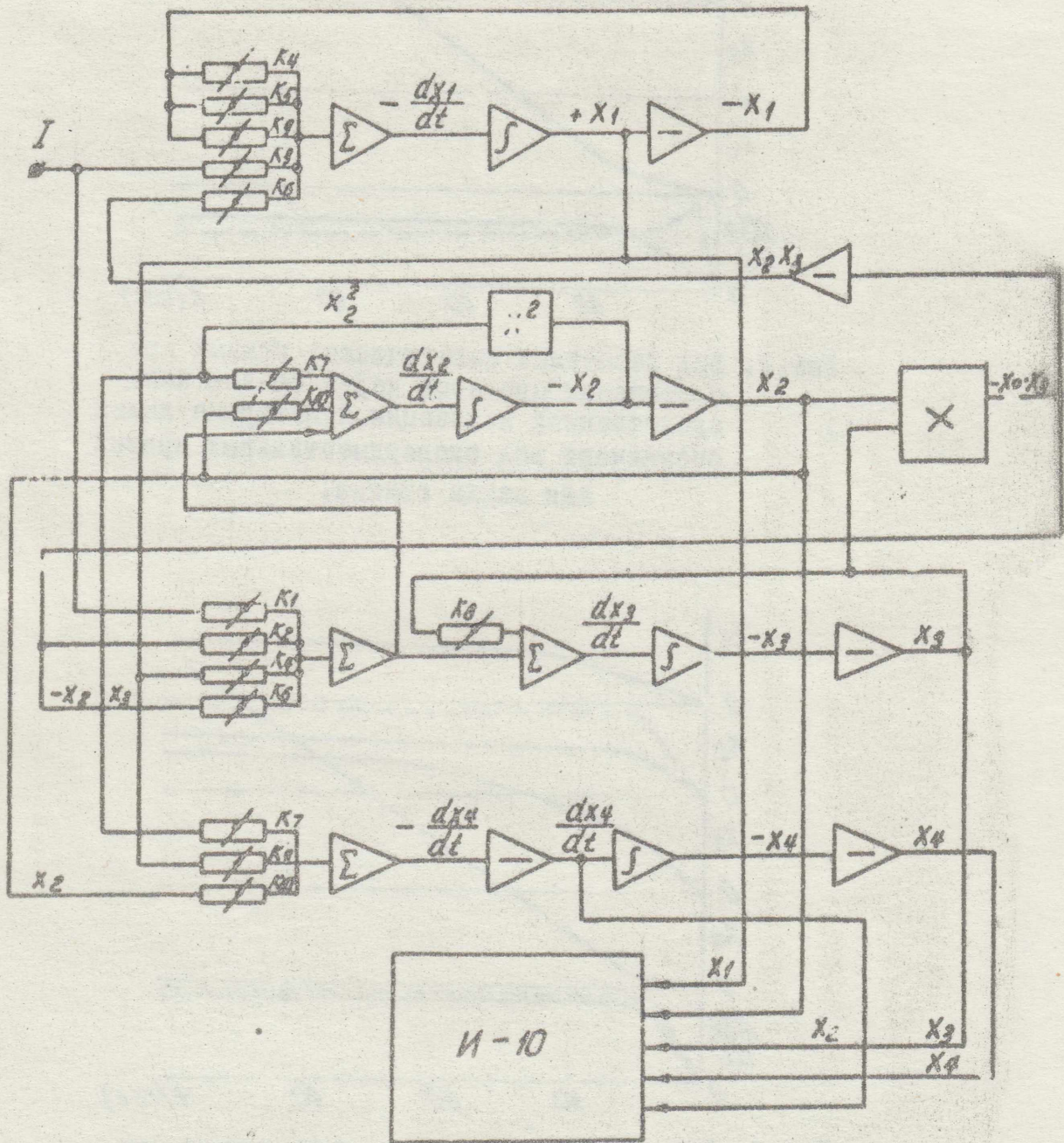


Рис. I. Структурная схема набора решающих элементов для анализа системы дифференциальных уравнений.

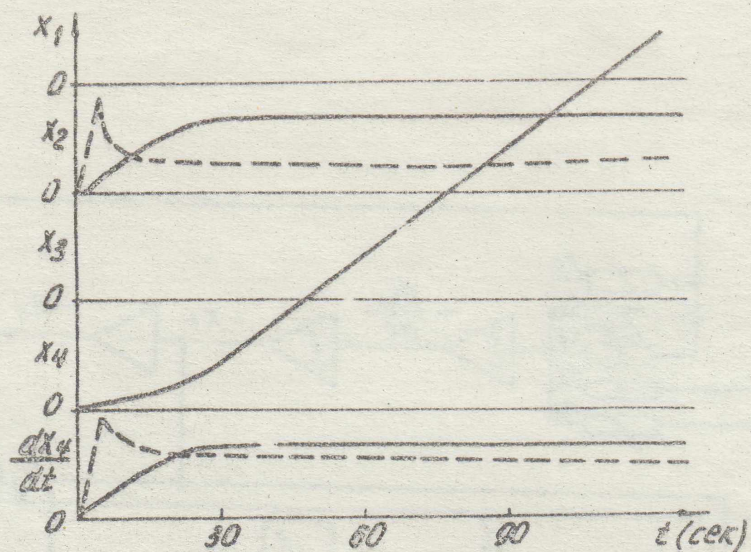


Рис. 2. Вид расчетных кинетических кривых при протекании процесса через стадию непосредственной ионизации. Пунктирные линии обозначают вид экспериментальных кривых для азида свинца.

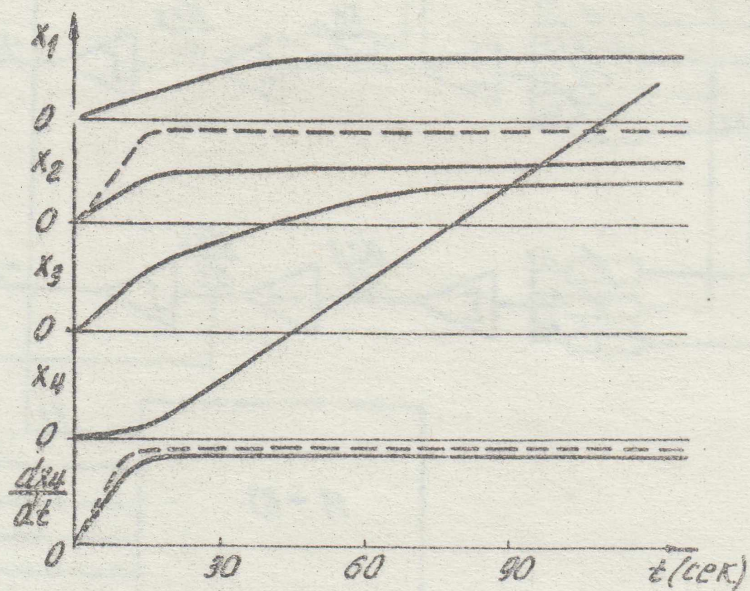


Рис. 3. Вид расчетных кинетических кривых при протекании процесса через стадии образования экситонов и непосредственной ионизации. Пунктирные линии обозначают вид экспериментальных кривых для азида серебра и таллия.

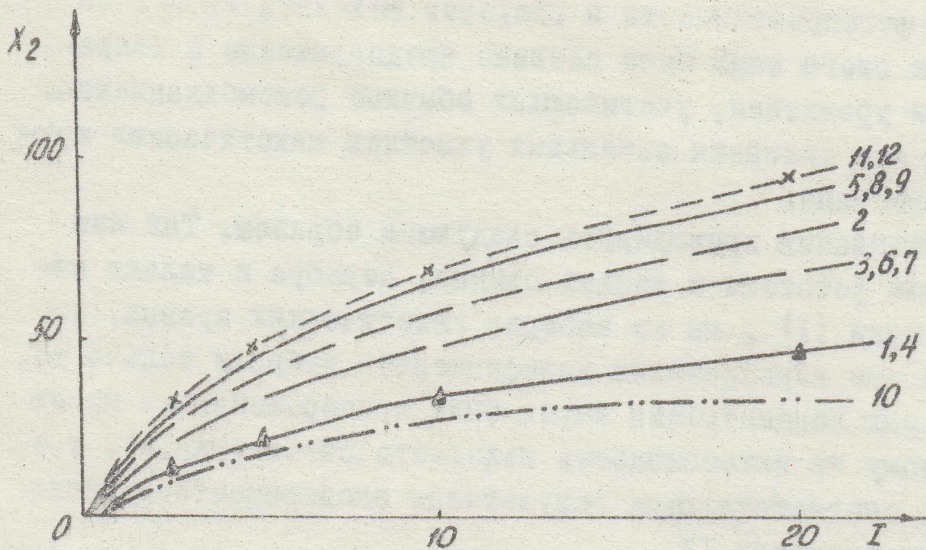


Рис. 4. Зависимости переменной X_2 (аналог концентрации дырок N_3^0) от I (аналог интенсивности падающего света) для различных наборов коэффициентов. (Номер кривой соответствует номеру набора коэффициентов).

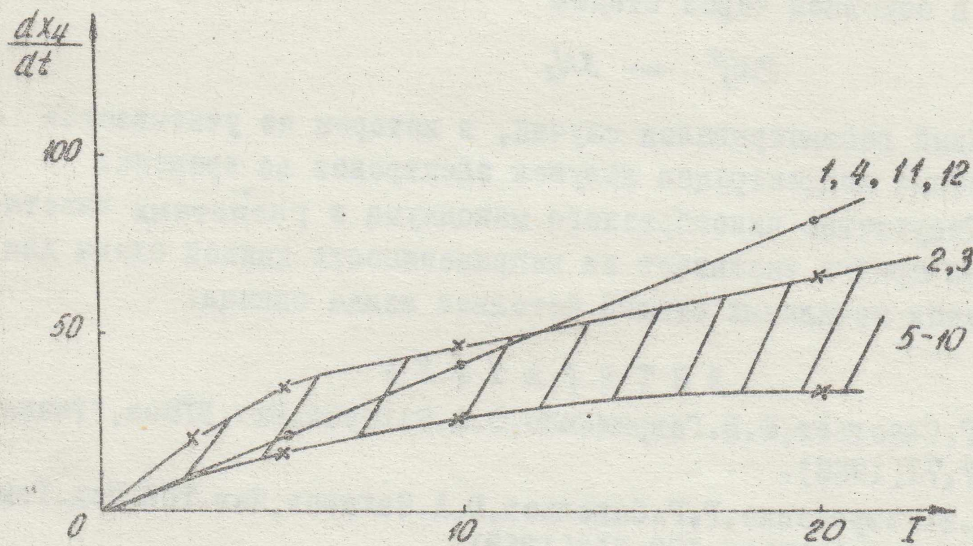


Рис. 5. Зависимость скорости газовыделения $\frac{dN_2}{dt}$ от интенсивности падающего света.

аналогов фотопроводимости и скорости фотолиза PbN_6 . На основании этого нами было сделано предположение о неприменимости уравнений, учитывающих обычные рекомбинационные процессы для описания начальных участков кинетических кривых такого типа.

Исследования проводились следующим образом. Так как носителями фототока в азидах свинца, серебра и таллия являются дырки [1], мы из наборов кинетических кривых, полученных при варьировании коэффициентов выбрали только те, для которых концентрация дырок была пропорциональна корню квадратному из интенсивности падающего света (рис.4), т.е. кривые, соответствующие результатам экспериментов. Таких кривых мы получили 12.

Затем из набора кривых, полученных таким образом, были выбраны уже те, для которых скорость газовыделения была пропорциональна интенсивности падающего света. Таких кривых оказалось всего 4, это - I; 4; II; 12 набор коэффициентов (рис.5).

Перечисленные наборы коэффициентов соответствуют случаям, когда процесс образования газообразного азота протекает в основном через стадию



Нами рассматривался случай, в котором не учитывается изменение концентрации ловушек электронов во времени.

Отсутствие пикообразного максимума в расчётных кинетических кривых указывает на неприменимость данной схемы для описания начальных стадий фотолиза азида свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г.Савельев, Ю.В.Гаврищенко, Ю.А.Захаров, Изв. ВУЗов, "Физика", № 7, 71 (1968).
2. Ю.В.Гаврищенко, Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, Изв. ТПИ, Изд. Томского университета, 199, 112 (1969).
3. Г.Г.Савельев, Ю.В.Гаврищенко, В.Л.Щеринский, С.И.Руколеев, там же 199, 116 (1969)
4. A.J. Dedman, J.G. Lewis, Trans. Farad. Soc. 62, 881 (1966).
5. Ю.В.Гаврищенко, Кандидатская диссертация, Томск, 1969.