



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ОТЧЕТ ПО ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКЕ
(НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ)**

**Математическое моделирование радикально - полимеризационной
системы хинона**

Заведующий кафедрой физической химии:
д.х.н., профессор

_____ Маркин А.В.

Руководитель практики:
к.х.н., доцент кафедры физической химии

_____ Арсеньев М. В.

Исполнитель:
студент 4 курса ОФО группы 0219С-ФХ

_____ Крайнов И. О.

г. Нижний Новгород
2023 г

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений активно развивается научное направление, связанное с изучением процессов фотополимеризации. Фотополимеризация — это процесс полимеризации, инициируемый электромагнитным излучением. Ее применяют, например, для изготовления полимерных сеток с высокой степенью сшивания, при котором инициирование химико-физической реакции происходит путем воздействия на светочувствительные, монофункциональные или многофункциональные мономеры источника света высокой интенсивности, обычно ультрафиолетового, но иногда ИК и видимого. Ультрафиолетовое излучение наиболее известно плохим воздействием на органические соединения, при длительном воздействии солнечного света. Оно разрушает химические связи, ультрафиолетовое излучение вызывает серьезные изменения механических и оптических свойств полимерных материалов, тем самым сокращая срок их службы при наружном применении. Однако оно также может использоваться для инициирования полимеризации.

Выбор мономеров определяет механизм протекания химической реакции. Как правило проводят фотополимеризацию олигоэфир(мет)акрилатов. Данные соединения подвергаются полимеризации по радикальному механизму, который позволяет при низкой концентрации инициирующих частиц с высокой скоростью и с высокими степенями конверсии мономера из жидкой композиции получать механически твердые материалы. Метод полимеризации с использованием радикальных инициаторов (например, ацильных пероксидов или азосоединений) имеет свои преимущества: он прост в реализации и дает воспроизводимые результаты. Однако у него есть и недостатки, такие как необходимость точного контроля за кинетикой полимеризации акриловых мономеров. Это связано влиянием на данный процесс множества факторов — присутствие ингибиторов (например, кислорода), добавок (растворитель, дополнительные ингибиторы и передатчики цепи), вязкость полимеризуемой среды, спектральные особенности источников излучения, интенсивность инициирующего излучения и пр. Сложностью описания подобных процессов является то, что в процессе полимеризации изменяются физико-механические параметры полимеризуемой среды, такие как вязкость, а также в ходе процесса накапливаются продукты фотохимических реакций с участием инициирующих систем, которые также могут оказывать влияние на процесс полимеризации. Это влияет на соотношение элементарных констант скоростей роста и обрыва реакционных цепей (гель-эффект), что приводит к получению полимерных цепей с различной молекулярной массой.

Это приводит к тому, что моделирование подобных процессов хорошо описывается рядом математических моделей, однако не позволяет соотнести рассчитанные свойства инициирующих систем с наблюдаемыми результатами. Отсюда постоянный интерес к поиску новых эффективных фотоинициаторов полимеризации и нахождение взаимосвязи между их строением и реакционной способностью.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Согласно Декеру [1], именно фотополимеризация является одним из наиболее эффективных методов достижения квазиминутной полимеризации. Ее огромный

Добавлено примечание ([H1]): заменил

Добавлено примечание ([H2]): Не знаю как изменить?

Добавлено примечание ([H3]): А так нормально?

Добавлено примечание ([H4]): Чтобы не было повтора

потенциал в простом и быстром производстве материалов с особыми свойствами приводит к широкому спектру потенциальных применений. Практические приложения включают, например, нанесение покрытий [2], тканевую инженерию [3], фотолитографию [4], изготовление микрожидкостных устройств [5], 3D-прототипирование [6] и 4D-био печать [7]. Фотополимеризация так же применяется в оптике, медицине, полиграфии, оптоэлектронике. Метод фотоинициируемой радикальной полимеризации популярен еще и из-за того, что он позволяет проводить реакции при комнатной температуре и без растворителя, а также управлять скоростью и местом реакции. Одно из современных применений жидких фотополимеризующихся композиций, содержащих олигоэфир(мет)акрилаты в качестве основы, — это стереолитография [8]. Для создания трехмерного объекта нужной формы можно использовать метод однофотонной полимеризации, при котором полимерные слои поочередно соединяются друг с другом. Естественно, сами фотоинициаторы имеют большое значение для точного построения модели и выбора способа полимеризации. К ним предъявляются следующие требования:

1. высокая эффективность инициирования полимеризации
2. растворимость в мономерах
3. устойчивость в ФПК
4. слабая подверженность ингибированию полимеризации кислородом
5. безвредность и беззапахость
6. малая миграция инициатора и его продуктов в ФПК и в готовом полимере.

Обычно низкомолекулярные фотоинициаторы удовлетворяют первым трем требованиям, для уменьшения влияния кислорода и миграционных характеристик инициатора нужно применять полифункциональные соединения с большой молекулярной массой. Также для снижения токсичности оных в полимере нужно разрабатывать новые соединения с двумя или больше хромофорными группами, которые могут образовывать инициирующие радикалы, вдобавок нужно чтобы фотоинициаторы имели другие функциональные группы, как например, метакрилатные, которые могут участвовать в последующих химических реакциях полимеризации. Системы на основе о-бензохинонов, которые давно изучаются в ИМХ РАН [9, 10]. Изменение функциональных групп (включая полимеризационноспособные) на периферии структуры этих соединений дает возможность улучшать важные для практики свойства фотополимерных композиций на их основе. Для получения знаний о влиянии каждого фактора на свойства при всей системы в целом необходимо каждый раз проводить эксперимент при изменении типа инициатора (даже если изменения незначительны), концентрации остальных веществ, что неудобно и достаточно затратно, к тому же не исключен риск ошибки во время синтеза или измерений.

Математическое моделирование такой системы избавит от необходимости в частом проведении подобных процедур и даст возможность спрогнозировать свойства системы. А также оптимизировать некоторые параметры, такие как интенсивность излучения, концентрацию мономера и о-бензохинонов для получения желаемого эффекта, найти наилучшее строение фотоинициатора для заданных задач. Такая модель позволит не только сократить количество экспериментов, но и позволит лучше объяснить механизм

Добавлено примечание ([H5]): Добавить ссылок

Добавлено примечание ([H6]): Стоит ли здесь и в других списках указывать ; или , ?

Добавлено примечание ([H7]): исправил

реакции и составить комплексное понимание процессов в данной и подобной ей системах.

На основании всего вышеизложенного сформулирована глобальная цель будущей курсовой работы - **построение математической модели фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов с учетом диффузии на основе о-хинонов в присутствии Н-доноров**. Данная работа является частью систематических исследований проводимых в лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ИМХ РАН. В связи с этим выдвинута цель данной работы.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Построение кинетической модели фотовосстановления о-хинонов в присутствии Н-доноров **без учета диффузионных процессов** и расчет оптимальных параметров для проведения фотополимеризации.

Добавлено примечание ([H8]): добавил указание на неучет диффузии

ЗАДАЧИ РАБОТЫ

В соответствии с данной целью решались следующие задачи:

1. Построение системы обыкновенных дифференциальных уравнений для описания механизма фотовосстановления.
2. Изучение жесткости этой системы и влияния параметров (констант скорости) на конечное решение.
3. Численное решение системы подходящим эффективным методом.
4. Параметрическое исследование модели для нахождения оптимальных значений концентрации свободных радикалов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Хиноны могут претерпевать различные изменения под воздействием света. Реакция фотовосстановления соединений, содержащих карбонильную группу, в том числе хинонов(Q), изучается уже около ста лет. Эта реакция привлекает внимание как с практической точки зрения - фотоинициирование радикальной полимеризаций, устойчивость кубовых красителей, фотобиохимический синтез, так и с теоретической - возможность экспериментальной проверки моделей переноса электрона, протона и атома водорода. Суть реакции фотовосстановления заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой акцептора Q^* атома водорода от молекулы Н-донора (DH) и присоединение к атому кислорода карбонильной группы. При этом образуются радикалы QH^* и D^* см. Формулу (1), дальнейшее превращение которых дает набор продуктов фотовосстановления [11]. Кинетика этой реакции определяет концентрацию радикалов D^* в первые моменты времени и концентрации всех остальных компонентов в дальнейшем.



Фотосенсибилизация

Фотовосстановление Q, начинается с фотосенсибилизации молекулы хинона. Процессы, связанные с поглощением света, а также соотношение энергий различных возбужденных состояний хинонов представлены на Схема 1. Молекула фотоакцептора при поглощении света $h\nu_1$ или $h\nu_2$ переходит в возбужденное синглетное состояние $S_{\pi\pi^*}$ или $S_{n\pi^*}$. После чего происходит внутренняя и интеркомбинационная конверсия, и молекула оказывается в низшем возбужденном триплетном состоянии $T_{n\pi^*}$. Время этого перехода лежит в диапазоне $10^{-10} - 10^{-8}$ с [10], а время жизни низших возбужденных триплетных состояний для некоторых бензофенонов и хинонов больше 10^{-6} с [12], например, $\sim 10^{-5}$ с (для 9,10-фенантренхинона [13], тетрахлор-бензохинона-1,4 (пара-хлоранила) [14], бензофенона [15]). Большое время жизни фотовозбужденного акцептора в триплетном состоянии $T_{n\pi^*}$ и бирадикальное распределение электронов в карбонильной группе делает их очень активными в реакциях фотовосстановления. Конверсия с расположенных выше энергетических уровней в $T_{n\pi^*}$ реакционное состояние происходит с квантовым выходом близким к единице [16]. Низшим возбужденным состоянием большинства пара-бензохинонов и камфорохинона является $T_{n\pi^*}$ состояние [9]. При этом константа скорости дезактивации триплетов о-бензохинонов в основное состояние S_0 равна $3.0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (для 3,5-ди-трет-бутилбензохинона-1,2 в толуоле) и $2.0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (для 3,6-ди-трет-бутилбензохинона-1,2 в толуоле) [9]. Надежных данных о последовательности состояний дезактивации Q^* обратно в S_0 состояние не найдено, к тому же на порядок реакций в данной системы данная цепочка не влияет, поэтому моделирование фотосенсибилизации не проводилось, принималось, что молекула Q переходит в $T_{n\pi^*}$ состояние мгновенно и реагирует дальше.

Добавлено примечание ([H9]): Вот так исключил

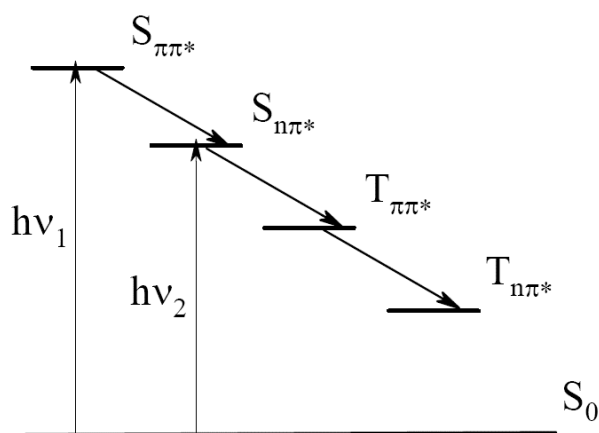


Схема 1. Энергетическая диаграмма фотовозбуждения диарилкетонов и хинонов с конденсированной ароматической системой

Фотовосстановление

В присутствии Н-доноров (пирокатехинов и диэтиланилина) наблюдается тушение таких триплетных состояний орто-хинонов - Q. Оно происходит за счет реакции отрыва водорода от молекул доноров водорода - DH с образованием семихиноновых радикалов QH[•] и D[•]. От концентрации D[•] (в случае тушения аминами – аминильного радикала) зависит скорость полимеризации на начальных этапах, именно этой частице уделяется особое внимание в данной работе.

В случае реакций с аминами образуются оксифеноксильные и аминильные радикалы см. Схема 2.

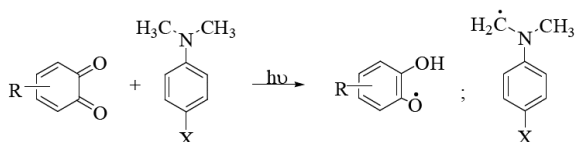


Схема 2. Механизм фотовосстановления о-хинонов аминами

Механизм фотовосстановления о-хинонов не достаточно подробно изучен, поэтому в разной литературе имеют место различные, но похожие друг на друга механизмы [17–20]. Поэтому для рассмотрения принята Схема 3, такой механизм предполагался авторами ряда работ: [16, 21, 22], однако был доказан [23] методом пикосекундного фотолиза системы бензофенон - N,N-диметиланилин [24, 25] и пары бензофенон – N,N-диэтиланилин.

Добавлено примечание ([H10]): Возможно лучше назвать реакции тушения триплетов, в ? привести эффективные константы константы, написать что система моделируется без воздуха, указать какие конкретно о-хиноны затрагиваются в данной работе

Добавлено примечание ([H11]): Дополнить обратными стрелками и комплексом столкновения, заменить dot to bullet в tex формулах

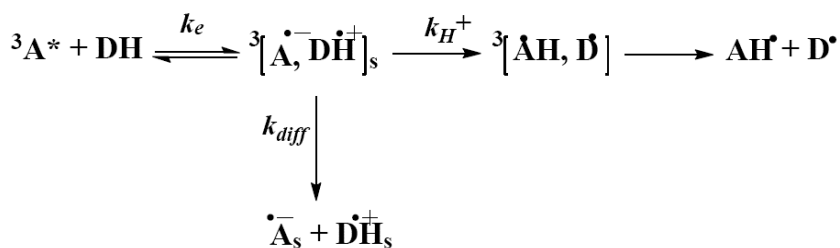


Схема 3. Механизм последовательного переноса водорода

Перенос электрона или протона осуществляется в комплексе столкновения $[{}^3A, DH]$, который состоит из фотовозбужденной молекулы соединения с карбонильной группой и молекулы донора водорода в основном состоянии [14]. Термин «комплекс столкновения», употребленный авторами работы [14], имеет тот же смысл, что и термин «триплетный эксиплекс» - комплекс определенного стехиометрического состава, сформированный возбужденной молекулой и одной или несколькими молекулами в основном состоянии [26]. Перенос водорода происходит как последовательный процесс переноса электрона и протона. Взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с вторичными и первичными ароматическими аминами в жидких растворах сопровождается образованием как ион-радикалов, так и нейтральных радикалов — вследствие переноса электрона и атома водорода соответственно. Увеличение температуры раствора приводит к увеличению выхода нейтральных радикалов, но суммарный выход радикалов не изменяется [20]. Например, тушение возбужденного состояния бензофенона путем переноса электрона с амина [27] происходит с константой скорости $k_e = 8.3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (для системы бензофенон – ДМА в ацетонитрил) [28] (не смотря на то что это не о-хинон, данный процесс не сильно энергетически отличается от реакции, происходящей с хинонами, поэтому для оценки порядка скорости реакции можно рассмотреть его). Она зависит от ΔG_e , которая соответствует разнице энергий ион-радикальной пары ${}^3[A^{\cdot-}, DH^{\cdot+}]_s$ и комплекса столкновения $[{}^3A, D]$. Энергия КС приблизительно равна энергии триплетного фотоакцептора E_T , которую для фотоакцепторов, являющихся производными одного соединения можно считать постоянной. Энергия промежуточного состояния системы ${}^3[A^{\cdot-}, DH^{\cdot+}]_s$ определяется red/ox свойствами реагентов и может варьироваться в пределах десятков ккал/моль [29]. Обратный процесс - реакция обратная реакции с константой k_{-e} , см. Схема 3 медленнее в 10 -100 раз, следовательно $k_{-e} \sim 10^7 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ (для системы бензофенон – ДМА в ацетонитрил) [30]. Перенос электрона между молекулами A^* и DH в комплексе столкновения приводит к образованию сольватированной контактной ион-радикальной пары, состоящей из анион-радикала бензофенона и катион-радикала N,N-диметиланилина - ${}^3[A^{\cdot-}, DH^{\cdot+}]_s$, см. Схема 3. Контактные ион-радикальные пары существуют несколько наносекунд и их время жизни зависит от типа карбонильного соединения. Гибель ${}^3[A^{\cdot-}, DH^{\cdot+}]_s$ идет по 2 направлениям [9] (см. Схема 3). Одно связано с передачей протона и образованием пары радикалов с константой скорости $k_{H^+} \sim 12 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (для системы бензофенон – ДМА в циклогексане) [31], $k_{H^+} \sim 5.4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (для пары пирролохинолинхинон – бензиловый спирт в ацетонитриле) [24]. k_{H^+} сильно зависит от строения и химических свойств реагирующих веществ: введение электронодонорных заместителей в молекулу фотоакцептора или электроноакцепторных в молекулу донора водорода должно приводить к уменьшению

Добавлено примечание ([H12]): Пометка о кетоне

кислотности AH^{\cdot} и основности D^{\cdot} , соответственно, и, тем самым, смещать равновесие в сторону $^3[AH^{\cdot}, D^{\cdot}]$, увеличивая константу скорости переноса протона k_{H^+} [9]. На Рисунок 1 представлен разброс k_{H^+} в зависимости от свободной энергии переноса протона ΔG_e различных бензофенонов (кривые построены по экспериментальным результатам, приведенным в [31]).

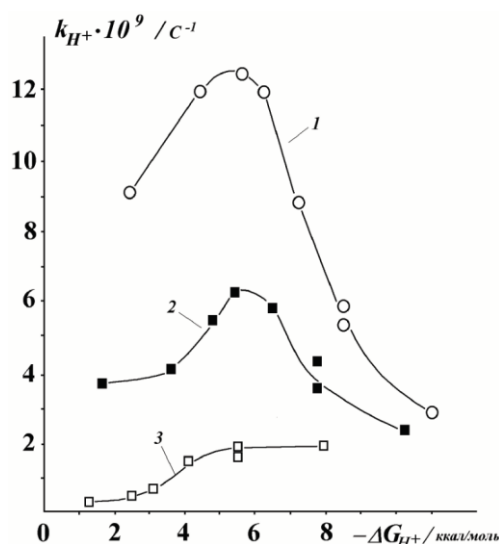


Рисунок 1. Рис.1.18. Зависимость константы скорости переноса протона k_{H^+} в ИРП, образующейся при тушении триплетов бензофенонов молекулой DMA от свободной энергии переноса протона DMA:

- 1) циклогексан
- 2) бензол
- 3) ДМФА

Другое направление - выход ион-радикалов из клетки и формирование сольватно-разделенной пары $A_s^{\cdot-} + DH_s^{\cdot+}$, где передача протона становится невыполнимой из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов. В неполярных растворителях $^3[A^{\cdot-}, DH^{\cdot+}]_s$ находится в «клетке» растворителя, что способствует быстрому протеканию реакции переноса протона. В полярных растворителях радикал-ионы сольватированы молекулами растворителя, образуя сольватно-разделенную ион-радикальную пару $A_s^{\cdot-} + DH_s^{\cdot+}$. Константа скорости процесса $k_{diff} < 1 \cdot 10^8 c^{-1}$ (ТГФ, этилацетат, 1,2-дихлорэтан) [25], $k_{diff} \sim 5.0 \cdot 10^8 c^{-1}$ (для системы бензофенон – ДМА в циклогексане) [25], $k_{diff} \sim 1.4 \cdot 10^9 c^{-1}$ (для системы бензофенон – ДМА в ацетонитриле) [24], что значительно меньше констант переноса H. Следовательно, k_{diff} возрастает на порядок при переходе от циклогексана с меньшей полярностью к ацетонитрилу с большей полярностью. В целом скорость фотовосстановления уменьшается с ростом полярности среды. Поэтому в зависимости от того, какие реагенты и растворитель используются, изменяется величина константы скорости переноса электрона k_e , а также на k_{H^+} , k_{diff} и, следовательно, на эффективность процесса фотовосстановления. Таким образом, константа скорости фотовосстановления k_H является комбинацией констант скорости различных этапов реакции: прямого и обратного переноса электрона, переноса протона и диффузии ион-радикалов. Так как

Добавлено примечание ([H13]): Оправдание неучета диффузии

нет достоверных данных о константах этих процессов для о-хинонов и моделирование процесса происходит при почти неизменяющихся свойствах среды, в данной работе не затрагиваются диффузионные процессы.

Кроме взаимодействия аминами, триплетный о-хинон может реагировать с фенолами. В работе [32] по определению механизма ингибирования в системе о-хинон – Н-донор были проведены реакции обычных условиях термоинициирования и при облучении системы. Известно, что при облучении видимым светом таких растворов возникают пирокатехины и далее оксифеноксильные радикалы – ингибиторы радикальной полимеризации [33, 34]. Поэтому влияние продуктов фотовосстановления орто-бензохинонов в присутствии аминов на полимеризацию MMA моделировали посредством “предварительного облучения” мономера, содержащего хинон и амин с последующей полимеризацией в темновом режиме. В ходе работы наблюдалось ингибирование процесса реакции, при этом по отдельности хинон и амины на кинетику полимеризации не влияют [32]. Данный факт вместе с изложенным выше указывает на то, что ингибитор образуется во время облучения растворов хинона и амина в MMA в результате реакции фотовосстановления хинона [34] по механизму, представленному на Схема 4, реакция равновесна $K \sim 2 \cdot 10^{-6}$ [33]:

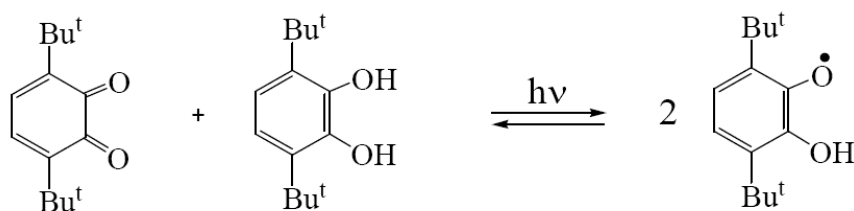


Схема 4. Фотовосстановление хинонов в присутствии пирокатехинов.

Тушение триплетных состояний хинонов с достаточно высокой триплетной энергией фенольными соединениями протекает с высокими константами скорости, см. Рисунок 2 [20]. По мере уменьшения электронодонорной способности фенола величина k_q вначале уменьшается, однако далее начинает возрастать, что указывает на изменение механизма реакции. Величины k_q уменьшаются при введении трет-бутильных групп в орто-положения фенола, что обусловлено экранированием реакционного центра. Из Рисунок 2 видно, что тушение триплетного состояния антрацена, имеющего низкую триплетную энергию, протекает в основном с более низкими k_q . Несмотря на то, что величина k_q уменьшается при ослаблении электронодонорных свойств фенола, значения k_q превышают константы скорости переноса электрона в данных системах [20].

Добавлено примечание ([H14]): Заменить

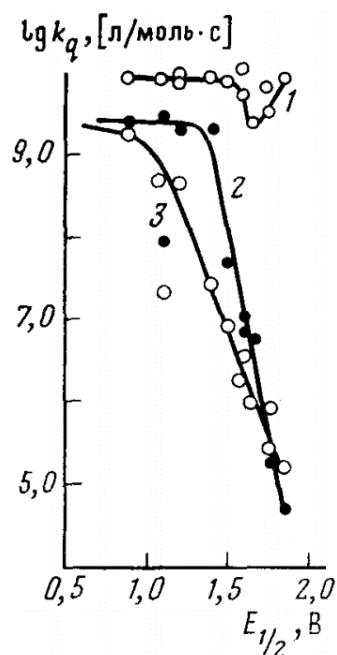


Рисунок 2. Зависимость $\lg k_q$ от одноэлектронного потенциала окисления $E_{1/2}$ фенолов при тушении триплетных состояний 2,6-дифенилбензохинона-1,4 (энергия триплетного состояния — 2,3 эВ) в бензоле (1) и антрацена (энергия триплетного состояния — 1,6 эВ) в бензоле (2) и в ацетонитриле (3)

Перенос атома водорода к 3Q является очень распространенной реакцией и наблюдается при взаимодействии с углеводородами, кетонами, эфирами, альдегидами, ангидридами, амидами, практически с участием всех органических соединений, они были изучены наиболее подробно и зависят от строения донора водорода. В литературе [17] представлены константы тушения хинонов различными донорами H и константы гибели триплетных хинонов на разных донорах электрона. Однако для рассматриваемых в работе о-хинонов значимым является перенос H и e от аминов к хинонам без диффузионных особенностей, поэтому они учтены в данной работе.

Таблицы констант тушения

Радикальные реакции

Отрыв фотовозбужденной молекулой орто-хинона атома водорода от молекулы амина приводит, как было сказано ранее, к образованию оксифеноксильного и аминильного радикалов. Они могут рекомбинировать и дать фенолэфир, который является главным первичным продуктом фотовосстановления орто-хинонов, однако он неустойчив [29].

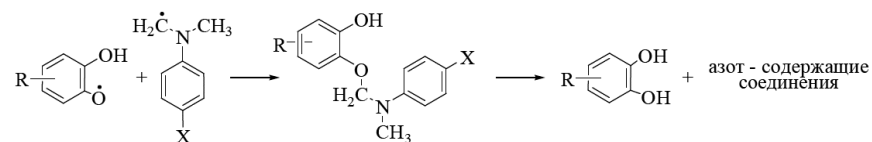


Схема 5. Механизм распада фенолэфира.

Добавлено примечание ([H15]): Примечание об о-хинонах

Добавлено примечание ([H16]): переделать

Добавлено примечание ([H17]): скорость этой реакции

При этом в системе наблюдается равновесие между оксифеноксильными радикалами, хиноном и пирокатехином [32], поэтому эти радикалы могут вступать во взаимодействие с амином, образуя семихиноляты аммония Схема 6 [32]. Это приводит к тому, что с увеличением основности амина равновесие данной реакции смещается в сторону продуктов. Так, при переходе от 4-метилпиридина к триэтиламину константа равновесия реакции растет более чем на два порядка [32].

Добавлено примечание ([H18]): Взять и шушуновой это предложение

Добавлено примечание ([H19]): Взять константу

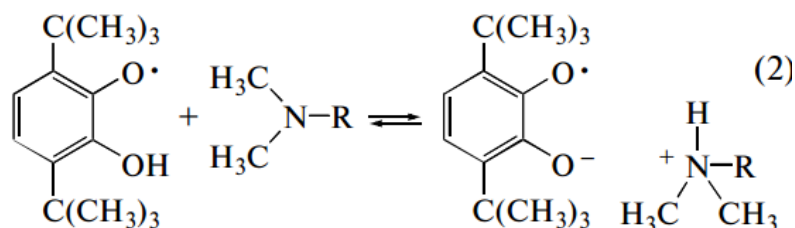


Схема 6. Взаимодействие оксифеноксильных радикалов с амином

Эта реакция является ингибирующей для полимеризации. Эффективность ингибирования радикальной полимеризации хинонами определяется их электроно-акцепторными свойствами и стерической затрудненностью карбонильных групп в молекуле хинона - наличие катиона аммония дополнительно экранирует реакционный центр на атоме кислорода в семихиноне по сравнению с оксифеноксидом. Это может препятствовать рекомбинации радикалов семихинона и увеличивать вероятность реакции диспропорционирования радикалов с образованием пирокатехина по Схема 7 [35]. Однако в данной работе моделируется лишь инициирование системы, поэтому эта реакция не используется при расчетах.

Добавлено примечание ([H20]): Не очень удачно, но не знаю как улучшить

Добавлено примечание ([H21]): оправдал

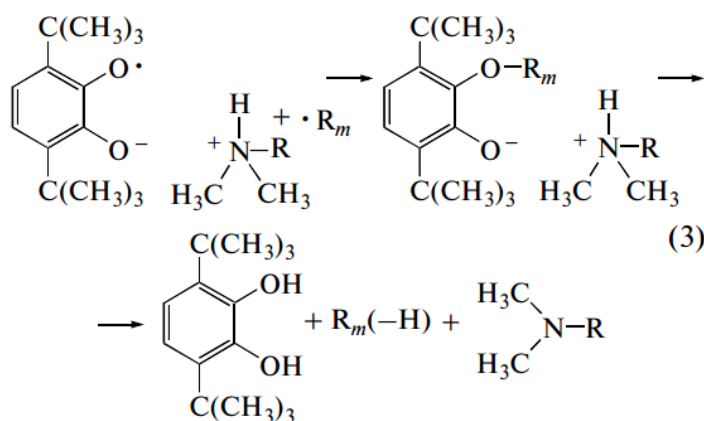


Схема 7. Реакция образования пирокатехина при взаимодействии семихинонового радикала с амином

Также возможна реакция диспропорционирования оксифеноксильных радикалов с образованием пирокатехина и о-хинона. Например, 3,5- и 3,6-ди-трет-бутилбензохинонов-1,2 в присутствии соответствующих им пирокатехинов приводит к образованию семихинонов, которые после диспропорционируют до исходных хинонов и пирокатехинов [20], как уже было написано, она равновесна с константой $K \sim 2 \cdot 10^{-6}$

Добавлено примечание ([H22]): Константа скорости?

Добавлено примечание ([H23R22]): Кузьмин!!!?

[33]. Эта реакция – обратная к процессу фотовосстановления хинонов фенолами см. Схема 8 . Кинетика исчезновения семихиноновых радикалов описывается уравнением реакции второго порядка [17]:

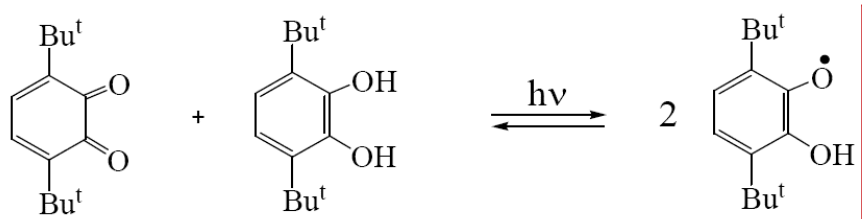


Схема 8. Диспропорционирование оксифенкисильных радикалов.

Константы скорости реакций гибели нейтральных оксифенкисильных радикалов при комнатной температуре в невязких растворителях обычно имеют значение $k_{disp} \sim 1 \cdot 10^9 M^{-1}c^{-1}cm$. Таблица 1 [17] (по константам скорости реакций оксифенкисильных радикалов других хинонов можно оценить значения для соответствующих реакций рассматриваемых о-хинонов, информации по константам диспропорционирования семихиноновых радикалов нужных о-хинонов не было найдено).

Таблица 1. Константы гибели семихиноновых радикалов и анион-радикалов при $T \sim 20^{\circ}C$

Исходный хинон	Константа скорости реакции гибели, $моль^{-1} \cdot сек^{-1}$			Ссылки на литературу
	QH^{\bullet}	$Q^{\bullet-}$	растворитель	
p-Бензохинон ^а	$1,1 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^8$	вода	154
	$1,2 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^7$	вода ^а	163
	$1,5 \cdot 10^9$	—	изопропанол	87
	$5,4 \cdot 10^8$	—	диоксан	87
	$2,7 \cdot 10^8$	—	этанол	187
Дурохинон ^г	$1,8 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	вода — пропанол	185
	$7,2 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^7$	вода ^а	163
	$8,0 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^8$	этанол/вода	80
	$7,3 \cdot 10^8$	—	изопропанол	87
	$2,9 \cdot 10^9$	—	диоксан	87
Хлоранил	—	$4,06 \cdot 10^8$	этанол	88
	—	$1,16 \cdot 10^7$	метанол	88
	$1,7 \cdot 10^8$	—	изопропанол	87
1,4-Нафтохинон	$8,2 \cdot 10^8$	—	диоксан	87
	$1,3 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^8$	вода ^а	163
	$2,3 \cdot 10^8$	—	изопропанол	87
	$9 \cdot 10^8$	—	диоксан	87
Витамин К ₃	$2,6 \cdot 10^8$	—	этанол	187
	$3,4 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^8$	вода	165
	$1,3 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^8$	вода ^а	163
Антрахинон	—	$4,9 \cdot 10^7$	изопропанол	87
	$1,2 \cdot 10^9$	—	диоксан	87
Антрохинон-1-сульфонат	$1,6 \cdot 10^9$	—	вода ^а	74
Рибофлавин	$1,14 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^8$	вода	105
	$3,5 \pm 0,5 \cdot 10^9$ ^б	—	вода	186
	—	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^8$	ДМФА	186
Флавинмоноклеотид	$3,5 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	вода	106
Люмифлавин	$(0,75-1,0) \cdot 10^9$	—	вода	113

а) Растворы содержали 1–3 М изопропанола. б) Ионная сила раствора $\mu \approx 0$, в работе ¹⁸⁶ наблюдалось уменьшение константы скорости реакции гибели радикалов при увеличении ионной силы раствора. в) Для реакции гибели нейтрального радикала $E_{акт} = 3,7 \pm 0,3$ и $3,9 \pm 0,4$ ккал/моль в изопропаноле и диоксане, соответственно ¹⁸⁷. г) Для реакции гибели нейтрального радикала $E_{акт} = 3,3 \pm 0,3$ и $3,8 \pm 0,4$ ккал/моль в изопропаноле и диоксане, соответственно ⁸⁷.

Стабильность продуктов реакции фотовосстановления

Продукты фотовосстановления о-хинонов аминами - аминозамещённые фенолэферы являются нестабильными и распадаются в темновой реакции на пирокатехин и азот-содержащие соединения [36]. Степень устойчивости фенолэфиров

Добавлено примечание ([H24]): наоборот

Добавлено примечание ([H25]): приписка о реакциях гибели

зависит от стерических препятствий в новообразованной эфирной группе, она увеличивается при уменьшении объема заместителя рядом с новой эфирной связью. Также устойчивость фенолэфиров также зависит от ред/ок свойств реагентов. Чем слабее электронно-акцепторные свойства хинонов и чем слабее электронно-донорные свойства аминов, тем стабильнее фенолэфиры. Реакция распада идет по гетеролитическому механизму в соответствии со Схема 9 [9]. Подтверждает такой механизма распада фенолэфира чувствительность скорости распада фенолэфира к полярности растворителя.

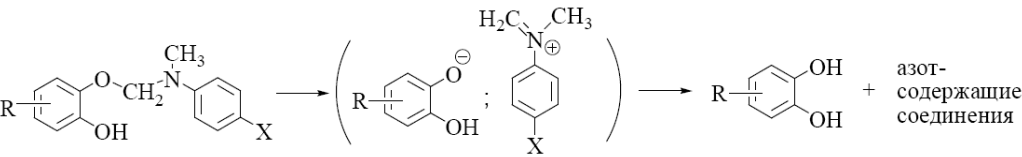
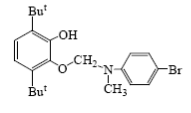
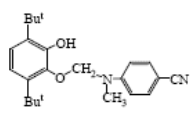
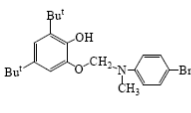
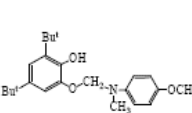
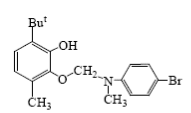
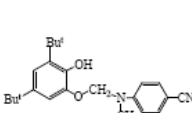
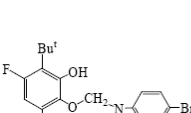
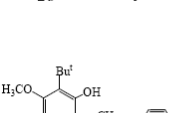


Схема 9. Механизм распада аминозамещенного фенолэфира

Значения констант распада различных аминозамещенных фенолэфиров варьируются в пределах $k_p \sim 1.4 \cdot 10^{-5} - 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, константы были найдены при условии, что единственным продуктом реакции фотовосстановления о-хинона является фенолэфир [9, 36] см. Таблица 2:

Добавлено примечание ([H26]): убрать константы накопления

Таблица 2. Константы распада различных фенолэфиров и эффективные константы восстановления фенолов при различных донорах водорода

Фенолэфир	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)	$k_P \times 10^3$ (с ⁻¹)	Фенолэфир	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)	$k_P \times 10^3$ (с ⁻¹)		
	4a	5,47	3,30		4h	1,45	0,06
	4d	4,07	0,026		4i	2,29	0,30
	4e	4,63	0,022		4j	2,90	0,05
	4f _{1,2}	4,64	1,70				
	4g	1,36	0,014				

Фотолиз

Кроме радикальных реакций и восстановления в системе под действием видимого излучения происходит и фотолиз, который был исследован авторами [36] бензольных растворов 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и серии некоторых его 4,5-ди-производных был исследован фотолиз. Фотореакции таких о-бензохинонов приводят к декарбонилированию хинонов и формированию одного конечного продукта - 3,4-ди-замещенного-2,5-ди-трет-бутил-циклопентадиенона Схема 10. В процессе реакции формируется нестабильный промежуточный продукт. При длительном облучении о-хинона при пониженной температуре образуется еще один продукт фотореакции см. Схема 11. Единственный вероятный путь образования такого соединения - фотодимеризация двух молекул замещённого бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона. Следовательно, фотолитическое декарбонилирование производных о-хинона является двухступенчатым процессом [36]. На первом этапе фотовозбужденная молекула о-хинона перегруппируется из циклогексадиендионного кольца в соответствующий бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион. На втором этапе происходит выброс CO из циклопропанового фрагмента и формирование конечного продукта - замещённого цикlopентадиенона с высоким выходом, со скоростью примерно такой же что и

фотовосстановление [29]. Дальнейшие реакции, происходящие производным цикlopentadiенoна описаны в этой же статье [36].

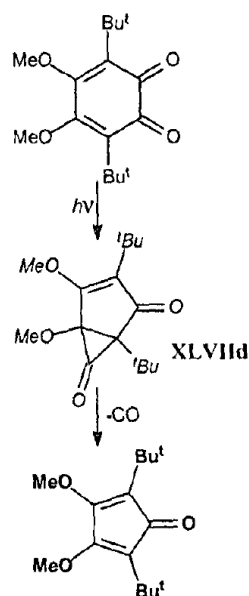


Схема 10. Схема декарбонилирования хинона.

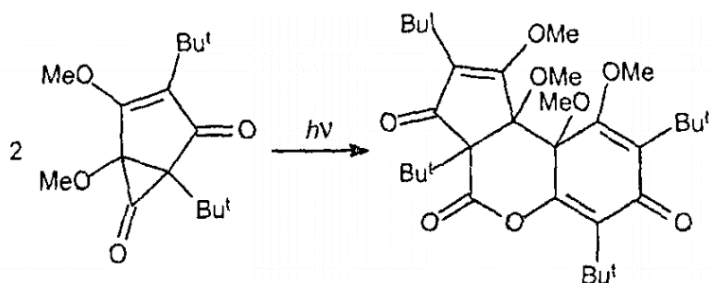


Схема 11. Димеризация замещённого бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона.

Ингибирование полимеризации хинонами

Еще одной крайне интересной реакцией, прежде всего, своим влиянием на всю полимеризующуюся систему в целом является ингибирование полимеризации хинонами. Так при облучении растворов хинонов и Н-донорных соединений в мономере возникают алкильные радикалы, которые инициируют полимеризацию и оксифеноксильные радикалы – ингибиторы радикальной полимеризации. Такое двойственное действие в поведении реакционной пары хинон – Н-донор делает необходимым детальное изучение реакций не только фотоиницирования, но и ингибирования радикальной полимеризации в присутствии хинонов. В статье [37] рассмотрены процессы ингибирования радикальной реакции хинонами и проведены расчеты для уточнения резонансных структур получающихся в ходе реакции радикалов. Для квантово-

Добавлено примечание ([H27]): добавить константы из фотовосстановления

Добавлено примечание ([H28]): Нужно ли добавлять эту реакцию?

Добавлено примечание ([H29R28]): Нужно. Есть публикация Шушуновой и Чеснокова (в его диссере должно это быть), где описывается процесс ингибирования хинонами. Также есть работа Гришина Дмитрия Федоровича, где они 35-хинон исследовали.. Но ее поискать придется.

Добавлено примечание ([H30]): Слишком сильное утверждение

химических расчетов использовали программу Gaussian 98. Расчеты выполняли в соответствии с теорией функционала плотности [38, 39]. Исследование было проведено для бензохинона-1,2 и его ди-трет-бутильных производных (35Q и 36Q) Рисунок 3.

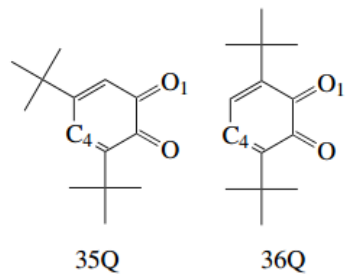


Рисунок 3. Изображения хинонов

В этом исследовании изучался лишь процесс ингибирования реакции полимеризации, поэтому использовался обобщенный механизм полимеризации без учета особенностей фотоинициации и других процессов, специфичных для хинонов см. Схема 12.

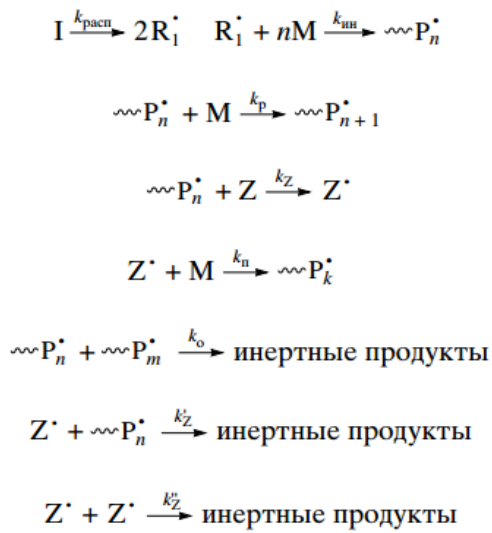


Схема 12. Обобщенный механизм гашения полимеризации.

В результате кинетического анализа схемы были найдены константы ингибирования реакции полимеризации хинонами Таблица 3.

Добавлено примечание ([H31]): Добавить обычный о-хинон, переписать текст

Таблица 3. Константы k_z ингибирования полимеризации MMA при 343 К бензохиноном-1,4, 35Q и 36Q. k_n - константа скорости реакции продолжения цепи (включение молекулы ингибитора Z в полимерную цепь). *T = 317 К

Добавка	$k_z \times 10^{-3}$, л/моль с	$k_n/k'_z \times 10^{10}$
35Q	6.34	0.24
36Q	0.29	43
Бензохинон-1.4	2.4*	–

При взаимодействии радикала с хиноном по атому кислорода главную роль играют электронные факторы, связанные с устойчивостью образующегося в ходе реакции радикала (энергия реакции увеличивается при переходе от бензохинона-1,4 к хинону 35Q Таблица 4). При атаке радикалом роста атома углерода существенные препятствия для присоединения создают объемные трет-бутильные группы, что сказывается на энергетике реакции.

Таблица 4. Изменение энергии при взаимодействии хинонов с радикалом $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (метод расчета ВЗР86/6-31G(d))

Хинон	Значения E (кДж/моль) при направлении атаки	
	O ¹	C ⁴
35Q	–124	–15
36Q	–104	–42
Бензохинон-1,2	–131	–71
Бензохинон-1,4	–98	–64

Интересно, что в случае бензохинона-1,4 и бензохинона-1,2 различия в энергетике реакций присоединения радикала по атомам кислорода и углерода менее существенны, чем в случае 36Q и особенно 35Q. Данный факт, очевидно, связан с влиянием объемных трет-бутильных групп, которые препятствуют атаке растущего макрорадикала на атом углерода хинона. Квантово-химические расчеты подтверждают, что электронная плотность в этом радикале практически равномерно распределена между четырьмя атомами - тремя атомами углерода и атомом кислорода. Соответствующие крайние резонансные структуры представлены на Схема 13. Данная реакция играет ключевую роль в системе при достаточно высоких степенях конверсии, однако, при моделировании системы в начальном этапе полимеризации, учет ингибирования не требуется.

Добавлено примечание ([H32]): В тексте была спиновая, но что значит спиновая?

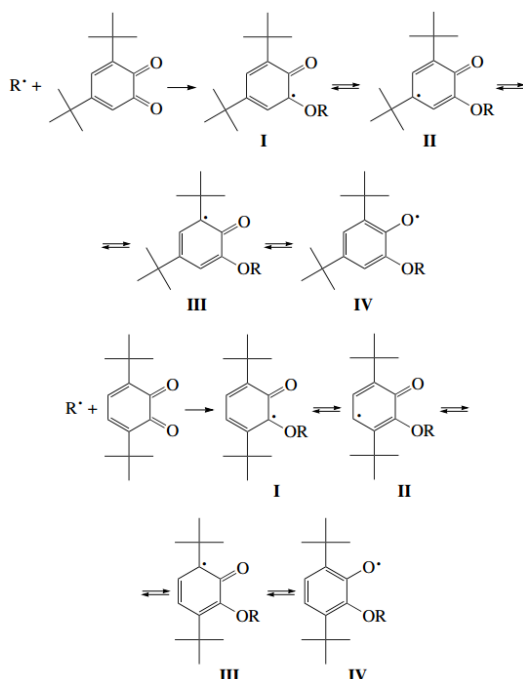


Схема 13. Резонансные структуры замещенных оксифенксильных радикалов

Итоговый механизм

Резюмируя все выше написанное, итоговый механизм о-хинон – донор Н:

ОПИСАНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Проблемы моделирования

Для математического моделирования химических уравнений требуется решить систему однородных дифференциальных уравнений. Так как механизм фотоиницирования содержит реакции типа $A + B \rightleftharpoons C + D$, где изменение концентрации соединения A описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[A]}{dt} = [C][D]k_2 - [A][B]k_1 \quad (3)$$

Система перестает быть линейной, и методы исключения или метод Эйлера не подходят для решения. Метод квазистационарности и метод квазиравновесия не могут быть применены, так они не позволяют точно посчитать поведение в начале процесса фотоиницирования (константы скорости которого крайне **высоки**), а ошибки при малых значениях времени повлекут за собой большие ошибки на всей области решения. Итоговая система обыкновенных дифференциальных уравнений является автономной и нелинейной. Для 2 переменных такие задачи могут быть решены методами фазового портрета, при котором на плоскости строятся изображаются направления изменения

Добавлено примечание ([N33]): ссылка на предыдущий раздел

функций x и y в каждой точке, а также точки равновесия. По этому изображению можно получить качественную картину поведения решений системы [40]. Учитывая сложность системы уравнений для 10 переменных, наилучшее решение – использование численных методов подробное описание некоторых, наиболее простых из них, приведено, например в работе [41], там же описаны оценки устойчивости методов и методики нахождения погрешности вычислений.

Добавлено примечание ([H34]): не помню сколько

Формирование системы

Для демонстрации преобразования системы химических реакций в систему дифференциальных уравнений выбран модельный механизм:



По существу, нахождение концентраций $[A]$, $[B]$, $[D]$, на заданном временном промежутке, с известными начальными концентрациями веществ - есть решение задачи Коши следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = [D]^2 k_2 - [A][B] k_1 \\ \frac{d[B]}{dt} = [D]^2 k_2 - [A][B] k_1 \\ \frac{d[D]}{dt} = 2[A][B] k_1 - 2[D]^2 k_2 \end{cases} \quad (5)$$

$$[A](0) = [A]_0, [B](0) = [B]_0, [D](0) = [D]_0, t \in \{0, t_1\}$$

Систему можно записать в операторном виде:

$$\frac{d\bar{c}(t)}{dt} = F(\bar{c}(t)) \quad (6)$$

$F(\bar{c})$ – вектор-функция правой части уравнения, не зависит от t , а только от \bar{c} , поэтому система автономна

$\bar{c}(t) = \{[A](t), [B](t), [D](t)\}$ – вектор концентраций

$t \in \{0, t_1\}$ – временной промежуток, где t_1 – любое время, до которого происходит расчет

$\bar{c}(0) = \{[A](0), [B](0), [D](0)\}$ – начальные значения концентраций

В общем процесс решения такой системы уравнений состоит из следующих этапов:

1. дискретизация по времени
2. линеаризация системы и итерационное решение с помощью метода Ньютона-Рафсона на каждом временном шаге
3. решение системы линейных алгебраических уравнений на каждой итерации

Дискретизация по времени

Методы численного решения задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений преобразуют дифференциальное уравнение в систему алгебраических уравнений. Для дискретизации по времени $\frac{d}{dt}$ заменяется на конечное приращение функции по времени. При этом для нахождения значения функции на следующем

Добавлено примечание ([H35]): сделать подписи над и под

временном шаге \bar{c}^{i+1} , где i - текущий, уже вычисленный, шаг по времени, используются ее значения на предыдущих шагах, как правило, на предыдущем шаге и, возможно на этом же шаге. В связи с этим все методы разделяются на два больших класса [42]:

1. Явные методы вычисляют состояние системы в более поздний момент времени из состояния системы в текущий момент времени. Общая схема для данной системы: $\bar{c}^{i+1} = F(\bar{c}^i)$. Они быстрее и проще, но менее стабильны для осциллирующего поведения, а также имеют тенденцию никогда не сойтись при определенных значениях шага по времени [41].
2. Неявные методы находят решение, решая уравнение, включающее как текущее, так и более позднее состояние системы. Общая схема $\bar{c}^{i+1} = F(\bar{c}^i, \bar{c}^{i+1})$, для 1 шагового метода. Обеспечивают большую стабильность для осциллирующего поведения, не требуют слишком большого шага по времени, но более вычислительно затратны.

Для более точных вычислений могут использоваться промежуточные значения искомой функции, или вектора – функции, поэтому существует еще одна классификация методов:

1. одноступенчатые методы, использующие данные о решении только в одной точке. Однако приходится вычислять функции $F(\bar{c}(t))$ в нескольких точках $\bar{c}(t)$. К этим методам относятся методы Рунге–Кутты и метод решения с помощью рядов Тейлора
2. многоступенчатые, или многошаговые, методы, не требующие много повторных вычислений функций $\bar{c}(t)$, использующие данные о решении в нескольких точках, что вынуждает применять одношаговые методы для запуска метода и при изменении шага интегрирования. Это методы прогноза-коррекции, Адамса, Гира и другие.

Явные методы Рунге-Кутты — это семейство итерационных методов, которые используются для приближенного решения систем нелинейных уравнений. Для демонстрационной системы (она автономна) они имеют вид:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s b_i k_i \quad (7)$$

h - шаг по времени

s - число стадий

b_i - коэффициенты метода

k_i - оценки производной в разных точках интервала:

$$k_i = f(t_n + c_i h, y_n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} k_j) \quad i = 1, \dots, s \quad (8)$$

c_i , и a_{ij} - также коэффициенты метода. Матрица g_{nj} - является нижнетреугольной для явных методов. Порядок точности метода зависит от выбора коэффициентов. Существуют разные варианты явных методов Рунге-Кутты различных порядков и стадий (т.е. количества промежуточных значений функции на каждом временном промежутке). Коэффициенты метода задаются таблицей Бутчера [43] и зависят от вида метода:

Добавлено примечание ([H36]): указать ее вид

$$\begin{array}{cccccc}
c_1 & a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1s} \\
c_2 & a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2s} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
c_s & a_{s1} & a_{s2} & \cdots & a_{ss} \\
& b_1 & b_2 & \cdots & b_s
\end{array} \quad (9)$$

Для решения системы уравнений необходимо выбирать методы с достаточно большой областью абсолютной устойчивости, чтобы избежать неустойчивости при малых шагах по времени. Однако система характеризуется совокупностью быстро и медленно изменяющихся процессов, которые требуют разных шагов по времени для точного и устойчивого решения – некоторые коэффициенты скорости отличаются друг от друга на несколько порядков. Из этого можно заключить что исследуемая система уравнений может быть жесткой (см. Практическую часть). А такие системы представляют собой сложную вычислительную задачу, так как они требуют специальных численных методов с высокой стабилизацией и адаптивностью. Существуют специально оптимизированные явные методы Рунге-Кутты для решения жестких систем уравнений, например, парные явные методы Рунге-Кутты (P-ERK), которые позволяют использовать разные методы в жестких и не жестких областях [44].

Другой вариант - использовать неявные Рунге-Кутты, в большинстве своем они одношаговые (как и явные), что означает учитывают только 1 предыдущее решение. Они похожи на явные методы по форме см. (7), сравните с (8):

$$\bar{k}_n = F(\bar{c}^i + h \sum_{j=1}^s g_{nj} \bar{k}_j) \quad (10)$$

Но для неявных методов матрица g_{nj} заполненная (аналогично, значения g_{nj} задаются в зависимости от разновидности метода), следовательно \bar{k}_n будут зависеть от решения на $i+1$ -ом шаге, поэтому на каждом этапе приходится решать матричное уравнение. При этом неявные методы Рунге-Кутта обладают хорошей устойчивостью и могут применяться для решения жестких систем дифференциальных уравнений [45]. Однако они требуют больше вычислительных затрат и сложнее в реализации, чем явные методы Рунге-Кутта.

Альтернативой неявным 1 шаговым методам может быть **BDF** - backward differentiation formula, то есть формула обратного дифференцирования или по-другому - методы Гира [46]. Он входит в семейство неявных методов Рунге-Кутта, но является многошаговым. Это значит, что для вычисления производной y' в точке t_{n+1} используются значения функции y в предыдущих точках $t_n, t_{n-1}, \dots, t_{n-s+1}$. Общий вид BDF метода s -го порядка имеет вид:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=0}^s \alpha_i f(t_{n-i}, y_{n-i}) \quad (11)$$

h - шаг интегрирования

α_i определяются из условия точности метода

BDF методы обладают хорошей устойчивостью и эффективностью при решении жестких систем дифференциальных уравнений. Естественно, они также требуют решения нелинейных уравнений на каждом шаге итерационными методами. Так как BDF метод

Добавлено примечание ([H37]): нужна точная ссылка

для решения уравнений является одним из видов неявных методов Рунге-Кутты, поэтому имеет с ними много общего. Однако BDF методы имеют свои особенности и отличия от других неявных методов Рунге-Кутты:

1. BDF методы имеют ограничение на максимальный порядок точности, равный шести [47].
2. BDF методы имеют фиксированный порядок точности для каждого числа стадий. Другие неявные методы Рунге-Кутты могут иметь разный порядок точности в зависимости от выбора коэффициентов.
3. BDF методы имеют ограничение на максимальный порядок точности, равный шести. Другие неявные методы Рунге-Кутты могут иметь более высокий порядок точности при большем числе стадий.
4. BDF методы обладают высокой устойчивостью при решении жестких систем дифференциальных уравнений и могут использовать большие шаги интегрирования. Другие неявные методы Рунге-Кутты также хорошо подходят для жестких систем, но могут требовать более мелких шагов для достижения нужной точности [48].

В связи с вышеизложенным выбранный в данной работе метод – BDF. Он наиболее устойчив и эффективен для решения данного типа задач. Но он приводит к необходимости решения нелинейной системы алгебраических уравнений.

Добавлено примечание ([H38]): перенести в практику?

Линеаризация системы и итерационное решение

Для нахождения вектора концентраций на каждом временном шаге, необходимо решить систему нелинейных уравнений, полученную после метода BDF. Обычные методы решения простых систем, такие как графический метод, алгебраический метод преобразования в решаемую систему, не подходят, так как она слишком сложна. Следовательно, наилучшим вариантом является численный метод Ньютона-Рафсона [49]. Метод Ньютона-Рафсона — это итерационный численный метод нахождения корня (нуля) заданной функции или системы функций. Метод был впервые предложен Исааком Ньютоном для решения одного нелинейного уравнения, а затем обобщен Джозефом Рафсоном для решения систем нелинейных уравнений. Фактически это – метод линеаризации нелинейной задачи. Он основан на принципах простой итерации и геометрической интерпретации касательной [48]. Для решения системы нелинейных уравнений вида:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \end{cases} \quad (12)$$

метод Ньютона-Рафсона выполняет следующие шаги:

1. Задается начальное приближение вектора решения:

$$x^{(0)} = (x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)})^T$$

2. Вычисляется значение функций $f_i(x^{(k)})$ и их частных производных $f_{i,j}(x^{(k)}) = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(x^{(k)})$ в точке $x^{(k)}$, где k – номер шага итерации (не времени)

Добавлено примечание ([H39]): Думаю это не надо уже

3. Составляется и решается с использованием одного из различных методов система линейных уравнений для приращения вектора решения $\Delta x^{(k)} = (\Delta x_1^{(k)}, \Delta x_2^{(k)}, \dots, \Delta x_n^{(k)})^T$:

$$\begin{pmatrix} f_{1,1}(x^{(k)}) & f_{1,2}(x^{(k)}) & \dots & f_{1,n}(x^{(k)}) \\ f_{2,1}(x^{(k)}) & f_{2,2}(x^{(k)}) & \dots & f_{2,n}(x^{(k)}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{n,1}(x^{(k)}) & f_{n,2}(x^{(k)}) & \dots & f_{n,n}(x^{(k)}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_1^{(k)} \\ \Delta x_2^{(k)} \\ \dots \\ \Delta x_n^{(k)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} f_1(x^{(k)}) \\ f_2(x^{(k)}) \\ \dots \\ f_n(x^{(k)}) \end{pmatrix} \quad (13)$$

4. Вычисляется следующее приближение вектора решения по формуле:

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \Delta x^{(k)} \quad (14)$$

5. Проверяется условие окончания итерационного процесса

Пока не будет достигнуто конечное время, итерационный процесс повторяется для каждого шага по времени, при этом на каждой итерации решается система линейных алгебраических уравнений с помощью одного из методов.

Решение СЛАУ

Таких методов решения систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) большое количество, многие из них описаны в учебниках, пособиях [50] и в специализированной литературе [51]. По способу нахождения решения существуют 2 больших класса таких методов:

1. Прямые решатели (direct solvers) — это алгоритмы, которые находят точное или приближенное решение системы линейных уравнений за конечное число шагов. Прямые решатели обладают высокой надежностью и точностью, но требуют большого объема памяти и времени для работы, особенно при больших размерах системы [52].
2. Итерационные решатели (iterative solvers) — это алгоритмы, которые находят приближенное решение системы линейных уравнений за счет повторения некоторого процесса уточнения решения до достижения заданной точности. Итерационные решатели требуют меньше памяти и времени для работы, чем прямые решатели, но могут быть нестабильными или медленно сходящимися для некоторых систем [53].

Выбор оптимального решателя линейных алгебраических уравнений зависит от многих факторов, таких как размер системы, число обусловленности матрицы, структура матрицы, доступная память и процессоры. В общем случае, прямые решатели подходят для малых или средних систем с хорошим числом обусловленности и достаточной памятью. Итерационные решатели подходят для больших или плохо обусловленных систем с ограниченной памятью или параллельными вычислениями. Используемый в данной работе алгоритм – PARDISO, что означает Parallel Direct Sparse Solver. Это прямой решатель линейных алгебраических уравнений. PARDISO означает Parallel Direct Sparse Solver, он использует метод LU-разложения для нахождения точного или приближенного решения системы линейных уравнений за конечное число шагов, поддерживает параллельные вычисления на многопроцессорных и многоядерных системах и может эффективно решать большие и сложные системы [54]. PARDISO также имеет ряд опций для настройки параметров решателя, таких как предобуславливатель, стратегия переупорядочивания, уровень диагностики и т.д. Предобуславливатель — это

специальная матрица, которая используется для улучшения сходимости итерационных методов решения систем линейных алгебраических уравнений. Он применяется к исходной системе уравнений так, чтобы получить эквивалентную систему с меньшим числом обусловленности. Предобуславливатель может быть левым или правым, в зависимости от того, с какой стороны он умножается на матрицу системы. Существуют разные виды предобуславливателей, например, диагональный, неполный LU-разложения, многосеточный и др. Предобуславливание позволяет ускорить работу итерационных решателей и снизить требования к памяти и процессорам. Поэтому PARDISO является одним из наиболее быстрых и надежных прямых решателей и подходит для малых или средних систем и достаточной памятью. Подробнее о нем можно найти в специальной технической литературе или на сайте Intel® oneAPI Math Kernel Library [55].

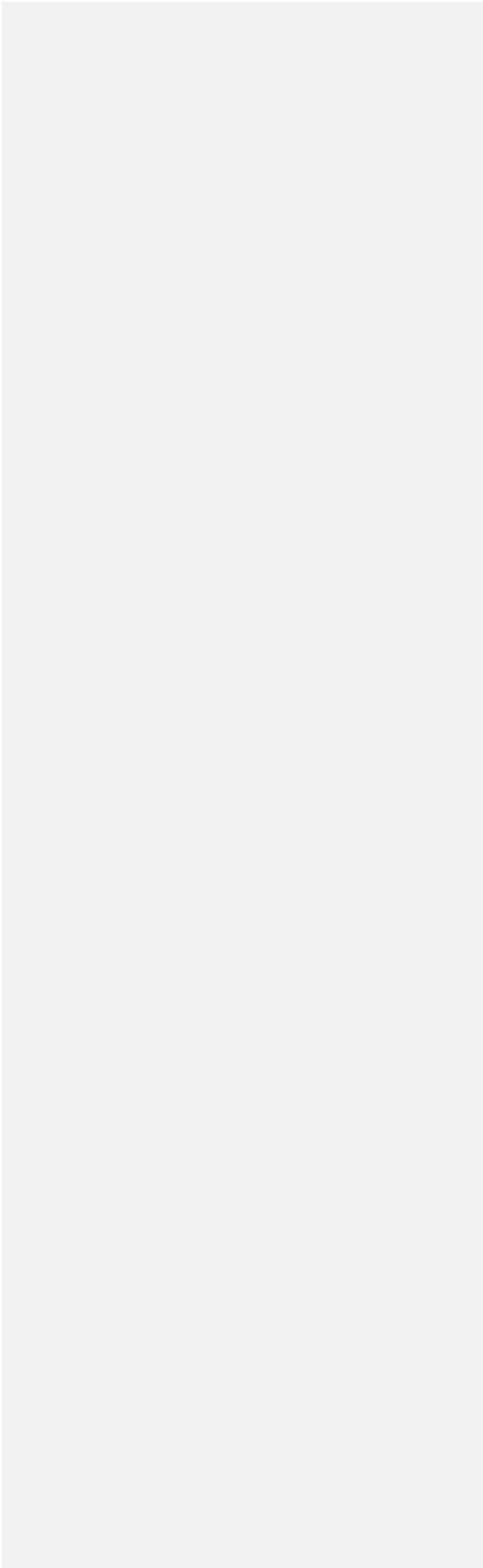
Используемые методы

В данной работе для получения максимальной точности вычисление жесткой системы и минимального времени расчета были выбраны следующая цепочка методов решения сложной системы дифференциальных уравнений:

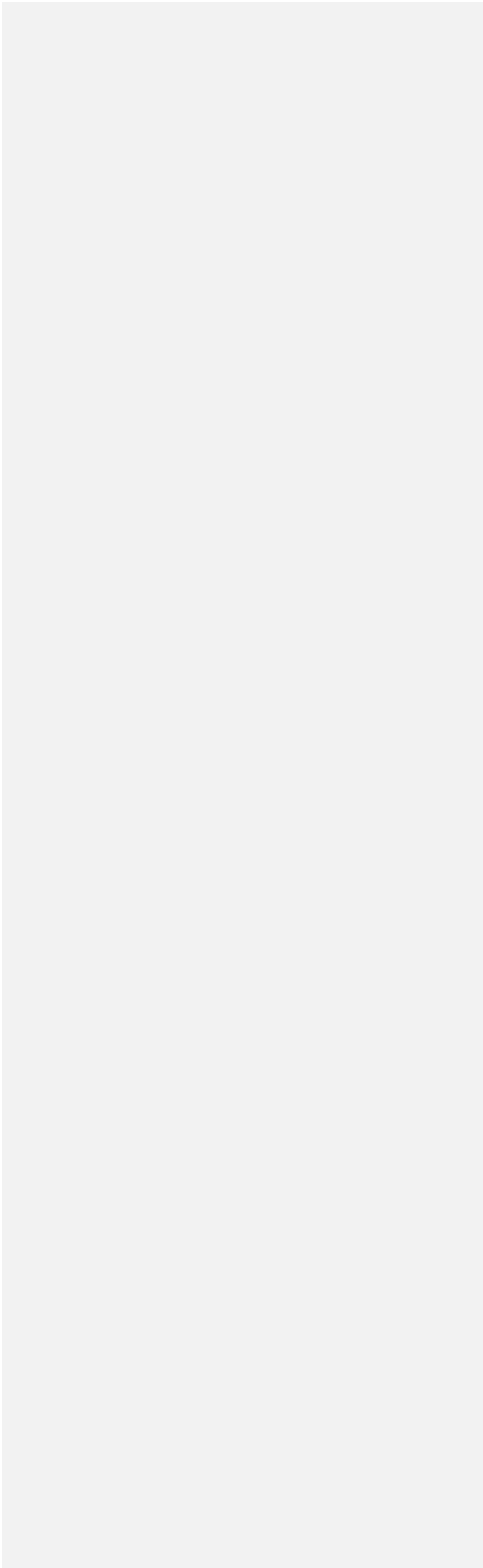
1. BDF - обладает хорошей устойчивостью и эффективностью
2. Линеаризация методом Ньютона-Рафсона – универсальный вариант для решения систем любой сложности
3. PARDISO – отличный гибкий решатель, позволяющий крайне быстро решить СЛАУ

Добавлено примечание ([H40]): надо ли?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ



ВЫВОДЫ

asdf

Список литературы

1. Decker, C. The use of UV irradiation in polymerization / C. Decker // Polymer International. – 1998. – Т.45, №2. – С.133–141.
2. Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints / P.K.T. Oldring, N.S. Allen, K.K. Dietliker [и др.], 1991.
3. Lasers and Photopolymers / C. Carre, C. Decker, J.P. Fouassier, D.J. Loughnot // Laser Chemistry. – 1990. – Т.10, №5-6. – С.349–366.
4. Pappas, S.P. Radiation curing / S.P. Pappas, 1992.
5. Kloosterboer, J.G. / J.G. Kloosterboer // Adv. Polym. Sci. – 1988. – Т.84.
6. Decker, C. / C. Decker // Progr. Polym. Sci. – 1996. – Т.21. – С.593.
7. Decker, C. Macromol. Sci / C. Decker, D. Decker // Pure Appl. Chem. – 1997. – Т.34. – С.605.
8. Жидкая фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии / А. В. Евсеев, В. Э. Лазарянц, М. А. Марков [и др.], 2008. – №RU2395827C2.
9. Шурыгина, М.П. Механизм фотовосстановления орто-хинонов / М.П. Шурыгина, В.К. Черкасов. – 2006. – .
10. Жиганшина, Э.Р. Фотоиницирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными о-бензохинонами / Э.Р. Жиганшина, А.С. Чесноков, М.В. Арсеньев. – Нижний Новгород.
11. El'tsov, A.V. Photoinitiation of the Reactions of Quinones / A.V. El'tsov, O.P. Studzinskii, V.M. Grebenkina // Russian Chemical Reviews. – 1977. – Т.46, №2. – С.93–114.
12. Calvert, J.G. Photochemistry / J.G. Calvert, J.N. Pitts. – New York, N.Y.: Wiley, 1966. – 899 с.
13. Carapllucci, P.A. Photoreduction of 9,10-phenantrenquinone / P.A. Carapllucci, H.P. Wolf, W. K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Т.91. – С.4635–4639.
14. Rathore, R. Direct observation and structural characterization of the encounter complex in bimolecular electron transfers with photoactivated acceptors / R. Rathore, S.M. Hubig, J.K. Kochi // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – Т.119. – С.11468–11479.
15. Беккер, Г. Введение в фотохимию органических соединений / Г. Беккер. – Ленинград: Химия, 1976.
16. Валькова, Г. Исследование связи между природой, относительным расположением электронно – возбужденных состояний молекул и механизмом их фотохимической дезактивации / Г. Валькова, Д. Шигорин // Ж. физ. химии. – 1972. – Т.46. – С.3065–3069.
17. Khudyakov, I.V. Short-lived Phenoxy- and Semiquinone Radicals / I.V. Khudyakov, V.A. Kuz'min // Russian Chemical Reviews. – 1975. – Т.44, №10. – С.801–815.

18. Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization / J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier [и др.] // *Polymer*. – 2003. – Т.44, №18. – С.5219–5226.
19. Photochemical Reactions of Coenzyme PQQ (Pyrroloquinolinequinone) and Analogues with Benzyl Alcohol Derivatives via Photoinduced Electron Transfer / S. Fukuzumi, S. Itoh, T. Komori [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Т.122, №35. – С.8435–8443.
20. Левин, П. Исследование триплетных состояний пространственно-затрудненных хинонов методом лазерного фотолиза / П. Левин, А. Беляев, В. Кузьмин // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1987. – №2. – С.448–451.
21. Bruce, J.M. Light-induced and related reactions of quinones. Part I. The mechanism of formation of acetylquinol from 1,4-benzoquinone and acetaldehyde / J.M. Bruce, E. Cutts // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1966. – С.449.
22. Arimitsu, S. Photochemical Reactions of p -Benzoquinone Complexes with Aromatic Molecules / S. Arimitsu, H. Tsubomura // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1972. – Т.45, №8. – С.2433–2437.
23. Devadoss, C. Picosecond and nanosecond studies of the photoreduction of benzophenone by N,N-diethylaniline and triethylamine / C. Devadoss, R.W. Fessenden // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Т.95, №19. – С.7253–7260.
24. Femtosecond-Picosecond Laser Photolysis Studies on Photoreduction Process of Excited Benzophenone with N , N -Dimethylaniline in Acetonitrile Solution / H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, N. Mataga // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Т.63, №12. – С.3385–3397.
25. Peters, K.S. Proton-Transfer Reactions in Benzophenone/N,N-Dimethylaniline Photochemistry / K.S. Peters // *In Advances in photochemistry*. – Т.27. – С.51–82.
26. Barltrop, J.A. Excited states in organic chemistry / J.A. Barltrop, J.D. Coyle. – London: Wiley, 1975.
27. Peters, K.S. Diffusional Quenching of trans-Stilbene by Fumaronitrile: Role of Contact Radical Ion Pairs and Solvent Separated Radical Ion Pairs / K.S. Peters // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Т.96. – С.223–233.
28. Peters, K.S. A theory-experiment conundrum for proton transfer / K.S. Peters // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42, №1. – P.89–96.
29. Чесноков, С.А. Полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда под действием видимого света, инициируемая о-хинонами / С.А. Чесноков, Г. Абакумов. – Нижний Новгород.
30. Peters, K.S. Picosecond dynamics of the photoreduction of benzophenone by DABCO / K.S. Peters, J. Lee // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Т.97. – С.3761–3764.
31. Peters, K. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/N,N-diethylaniline / K. Peters, A. Cashin, P. Timbers // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – Т.122. – С.107–113.
32. Шушунова, Н. Ингибирование полимеризации метилметакрилата системой орто-бензохинон-амин / Н. Шушунова, С. Чесноков // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т.51, №12. – С.2135–2145.

33. Мазалецкая, Л. / Л. Мазалецкая, Карпухина Г.В. // Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, №2. – С.308.
34. С. Чесноков, В. Черкасов, Ю. Чечет [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. – 2000. – С.1515.
35. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации / Багдасарьян Х.С.: Наука, 1966.
36. Курский, Ю.А. Строение и реакционная способность замещённых о-хинонов и их производных / Ю.А. Курский. – Нижний Новгород.
37. Гришин Д.Ф. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов / Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т.47. – С.1604–1612.
38. Hohenberg P., K.W. / K.W. Hohenberg P. // Phys. Rev. B. – 1964. – Т.136, №3. – С.864.
39. Kohn W., Sham L. J. / Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. A. – 1965. – Т.140, №4. – С.1133.
40. Арнольд, В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения / В.И. Арнольд: Наука, 1984.
41. Мышенков, В. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений / В. Мышенков, М. Е.В. – Москва, 2005.
42. Пименов, В.Г. Численные методы : в 2 ч / В.Г. Пименов. – Екатеринбург, 2014.
43. Fehlberg, E. Klassische Runge-Kutta-Formeln vierter und niedrigerer Ordnung mit Schrittweiten-Kontrolle und ihre Anwendung auf Wärmeleitungsprobleme / E. Fehlberg: National aeronautics and space administration, 1970.
44. Hedayati Nasab, S. Third-order Paired Explicit Runge-Kutta schemes for stiff systems of equations / S. Hedayati Nasab, B.C. Vermeire // Journal of Computational Physics. – 2022. – Т.468. – С.111470.
45. Квон, О.Б. Неявные методы типа Рунге-Кутты для функционально-дифференциальных уравнений / О.Б. Квон, В.Г. Пименов, 1997.
46. Гир, К.В. Численное интегрирование обыкновенных дифференциальных уравнений / К.В. Гир // Mathematics of Computation. – 1967. – Т.98.
47. Самарский, А.А. Численные методы: учеб. пособие для вузов / А.А. Самарский, А.В. Гулин. – Москва: Наука, 1989.
48. Бахвалов, Н.С. Численные методы / Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. – Москва: Лаборатория знаний, 2023. – 636 с.
49. Джеймс, О. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / О. Джеймс, Р. Вернер. – Москва: Мир, 1975.
50. Авхадиев, Ф. Численные методы алгебры и анализа / Ф. Авхадиев. – Казань: Казанский университет, 2019.
51. Эстербю, О. Прямые методы для разреженных матриц / О. Эстербю, З. Златев, 1987.
52. Duff, I.S. Direct methods for sparse matrices / I.S. Duff, A.M. Erisman, J.K. Reid. – Oxford: Oxford University Press, 2017.
53. Saad, Y. Iterative methods for sparse linear systems / Y. Saad. – Philadelphia: SIAM, 2003.
54. Schenk, O. Two-level dynamic scheduling in PARDISO: Improved scalability on shared memory multiprocessing systems / O. Schenk, K. Gärtner // Parallel Computing. – 2002. – Т.28, №2. – С.187–197.

55. Intel. oneMKL PARDISO - Parallel Direct Sparse Solver Interface / Intel.
– <https://www.intel.com/content/www/us/en/docs/onemkl/developer-reference-c/2023-0/onemkl-pardiso-parallel-direct-sparse-solver-iface.html>.