

УДК 541.125.03

© 1990г.

**ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ АВОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ
ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ХИМИИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА*****Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И.,
Занин А. М., Кирюхин Д. П.***

Обобщены результаты работ по исследованию новых явлений — типа бегущих волн — в низкотемпературной химии твердого тела, наблюдавшихся в разнообразных твердофазных химических реакциях при температурах жидких азота или гелия. Изученные процессы характеризуются аномально высокими для указанной температурной области скоростями превращения, соизмеримыми со скоростями самых быстрых в классической химии высокотемпературных реакций горения. Предложен механизм с автокаталитическим звеном механохимической природы, позволивший дать качественное объяснение всем наблюдавшимся особенностям явления. Предполагается широкая распространенность действия указанного механизма в космохимии и процессах химической эволюции Вселенной.

Библиография — 67 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	353
II. Объекты исследования	356
III. Активирующая роль хрупкого разрушения в стадии возбуждения реакции	356
IV. Авоволновые режимы превращения	357
V. Теория авоволновых процессов в твердофазных криохимических превращениях	359
VI. Авоволновые превращения в условиях всестороннего сжатия и роль динамики механического нагружения	362
VII. Расширение круга исследованных систем (новые типы авоволновых процессов)	363
VIII. Заключение	368

I. ВВЕДЕНИЕ

Еще совсем недавно, к началу 1970-х годов, сама возможность химической реакции в твердом теле вблизи абсолютного нуля температур казалась сомнительной (реакции переноса электрона (см. [1]) в твердом теле при низких температурах в данном обзоре не рассматриваются). Событием, заставившим пересмотреть сложившиеся представления, явилось открытие явления низкотемпературного предела скорости химической реакции на примере радиационно-инициированной полимеризации формальдегида [2]; существование этого явления было установлено затем в ряде других цепных и нецепных реакциях (см. [3] и ссылки в ней). Выяснилось, что существуют системы, в которых реакция протекает даже при температуре жидкого гелия хотя и с малой, но вполне измеримой и при этом не зависящей от температуры скоростью. Для объяснения яв-

ния низкотемпературного предела в криохимических превращениях была выдвинута концепция молекулярного туннелирования, развитая впоследствии с учетом низкотемпературных межмолекулярных колебаний (см. [3—7] и ссылки в них).

Принципиально важным моментом при введении понятия туннельного механизма в кинетику низкотемпературных радиационно-иницированных цепных превращений в твердом теле было использование допущения об энергетической равновесности реагирующей твердофазной системы. Однако универсальность предложенных кинетических моделей указанных процессов, целиком основывавшихся на классических представлениях равновесной аррениусовской кинетики, никогда не считалась аксиомой, тем более, что предметом рассмотрения являлись различные химические реакции, стимулируемые подводимым извне ионизирующим излучением, т. е. в таких условиях, когда температура перестает быть единственным параметром, характеризующим энергетическое состояние системы.

Вполне естественным было появление альтернативных механизмов, согласно которым ведущая роль в низкотемпературных твердофазных превращениях отводилась неравновесным стадиям. Еще в 1960 г. для описания радиационно-стимулированной твердофазной полимеризации Н. Н. Семеновым [8] был предложен механизм энергетических цепей, согласно которому энергия, выделяющаяся в каждом элементарном акте роста полимерной цепи, обеспечивает преодоление активационного барьера в следующем таком акте. Рост полимерной цепи по этому механизму может происходить со скоростью распространения экситона ($\sim 10^8$ мм/с). Подробное теоретическое рассмотрение экситонной цепной модели было дано в [9]. Был сделан важный вывод о реальности весьма высоких скоростей твердофазного превращения даже в условиях очень низких температур за счет цепной передачи энергии по замороженной матрице.

В работе [10] описывается комбинированная схема, допускающая действие туннельного механизма на стадии зарождения реакции, но предполагающая последующее очень быстрое развитие цепного процесса уже за счет рекуперации энергии реакционных актов.

Наряду с таким цепно-туннельным механизмом следует упомянуть еще один механизм комбинированного типа. Это цепно-тепловой механизм, предложенный и развитый [11—13] для интерпретации предельных явлений при накоплении радикалов в процессе облучения замороженных образцов различных органических веществ.

Здесь, однако, нам хотелось бы обратить внимание не на различие между равновесным туннельным механизмом и механизмами неравновесного типа, а наоборот, на роднящее все эти подходы упрощающее допущение, от которого в ряде случаев приходится отказаться, о чем и пойдет речь в данном обзоре.

Дело в том, что в указанных моделях сама твердая матрица рассматривалась, по существу, с единых позиций, а именно как некоторая идеальная, лишенная дефектов, механически равновесная система. Иными словами, при анализе явлений отбрасывалось то обстоятельство, что исследуемые системы характеризуются существенной механоэнергетической неравновесностью. Это качество реально изучавшихся образцов являлось следствием как условий их приготовления, так и воздействия потоков ионизирующего излучения. Известно, что в облучаемом твердом теле существенно искажается исходное пространственное расположение молекул, видоизменяется его фазовое состояние, нарушается однородность, сильно изменяются поля внутренних напряжений, заметно снижаются прочностные характеристики. Переход в опытах к режиму постэффекта не снимает вопроса о роли в твердофазном превращении механической неравновесности образца, поскольку последний и после отключения потока энергии γ -лучей остается существенно неравновесным объектом в силу заторможенности при низких температурах всякого рода релаксационных процессов. Кроме приведенных факторов и сама начавшаяся в твердой матрице химическая реакция должна являться источни-

ком усиления искажений решетки, т. е. дальнейшего накопления в ней потенциальной механической энергии.

Приведенные выше соображения и явились отправным моментом при постановке задач цикла исследований [14—24]. Фактором, послужившим толчком к рассмотрению механохимического аспекта радиационной криохимии твердого тела, явилось обнаружение [14] эффекта возбуждения реакции локальным разрушением в стабилизированном низкой температурой облученном образце.

Основные вопросы коротко можно сформулировать в следующем виде.

Можно ли высвободить потенциальную энергию, накопленную в механически неравновесной матрице замороженного образца реагентов, путем хрупкого его разрушения? Произойдет ли трансформация запасенной механической энергии в химическую, и совершится ли при этом химическое превращение?

Возможность положительного ответа на эти вопросы подкреплялась общими положениями теории прочности твердого тела, из которых следовало, что механическая энергия упругого деформирования в момент разрушения концентрируется в области, непосредственно прилегающей к образующейся поверхности. Известно [25], что этот процесс трансформации энергии сопровождается существенным изменением физико-химических свойств вещества на свежесформированной поверхности по сравнению с объемными свойствами: хрупкое разрушение сопряжено с такими явлениями, как эмиссия электронов и ионов, люминесценция, образование радикалов, резкое ускорение процессов переноса на сколах. Иными словами, представлялось вероятным, что перевод процесса из гомогенного режима в существенно гетерогенный путем хрупкого разрушения образца будет включать неравновесный механизм передачи энергии к ранее «замороженным» в трехмерной матрице активным центрам и вызывать тем самым химическое превращение при низких температурах. К сказанному следует добавить, что в процессах традиционной механохимии хрупкому разрушению (реализуемому, правда, в условиях вынужденного диспергирования образца) всегда отводилась заметная роль (см. [26] и ссылки в ней).

Отметим еще одно обстоятельство, побудившее к пересмотру сложившихся представлений. В ранее выполненных исследованиях как сами кинетические модели, описывающие твердофазные радиационно-химические превращения, так и экспериментальные методики основывались на допущениях об однородности системы и гомогенности химической реакции. Этот этап был вполне естествен, поскольку с помощью калориметрических и спектральных методик, оперирующих с интегральным сигналом, трудно было выявить и изучить особенности неоднородных режимов химического превращения. Отметим, что сомнения в допустимости применения нульмерных кинетических моделей в радиационной химии твердого тела всегда существовали, поскольку хорошо известно, что облученный образец никогда не бывает однородным (в ходе радиоллиза возникают высокоактивные области — треки и шпурь, а стабилизирующиеся радикалы и ионы распределяются неравномерно по объему). Кроме пренебрежения фактором неоднородности развития процесса по образцу, ограниченность гомогенного подхода состояла еще и в том, что он не позволял выйти за рамки линейных (или почти линейных) кинетических моделей и затруднял выявление признаков существенно нелинейных механизмов — механизмов с обратными связями. Между тем их существование в таких сложных химических системах как реакционноспособное твердое тело следовало считать весьма вероятным, в частности, весьма вероятно существование обратной связи между механическим состоянием системы и ее химической активностью. Эти соображения также стимулировали изучение роли в исследуемых твердофазных процессах всякого рода искусственно вносимых или самопроизвольно возникающих локальных возмущений.

Выбранный подход себя оправдал, исходные положения оказались правомерными, а исследования привели к обнаружению автоволновых

высокоинтенсивных режимов низкотемпературных твердофазных превращений. Основные итоги первого этапа этих исследований обобщены в обзоре [27]. Данный обзор, в который для сохранения логической последовательности введены некоторые основные выводы предыдущих работ, посвящен анализу состояния проблемы автоволн в криохимии твердого тела на новом этапе ее изучения.

II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования [27] являлись такие системы, в которых при температурах радиолиза 77 и 4,2 К в твердом состоянии невозможно спонтанное развитие цепей превращения. В ходе гамма-облучения этих твердофазных систем при азотных и гелиевых температурах происходят нецепные радиационно-химические превращения, приводящие к образованию богатых энергией активных центров, химически стабильных в указанной температурной области. Исследовались различные классы реакций: хлорирование углеводородов, хлорирование и гидробромирование олефинов, полимеризация и др. На первом этапе были изучены закономерности твердофазного превращения в следующих системах: 1) стеклообразный раствор хлора в хлористом бутиле (мольное соотношение 1 : 3, температура стеклования $T_c \approx 100$ К) [28]; 2) стеклообразный раствор хлора в метилциклогексане (соотношение 1 : 3, $T_c \approx 93$ К) [14]; 3) кристаллический комплекс $C_2H_4 \cdot HBr$ ($T_{пл} = 110$ К) [29, 30]; 4) стеклообразный раствор SO_2 в 2-метилбутадиене-1,3 (соотношение 1 : 1, $T_c \approx 110$ К) [17].

III. АКТИВИРУЮЩАЯ РОЛЬ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ В СТАДИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Для осуществления хрупкого разрушения образца первоначально применяли метод наведения термоупругих напряжений путем подбора скорости изменения температуры образца, достаточной, чтобы вызвать растрескивание. Регистрацию скорости изменения температуры и наблюдение тепловых сигналов, сопровождающих разрушение, осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра (подробнее о методике см. [31]).

При медленном разогреве образцов от 4,2 до 77 К, не приводящем к растрескиванию, калориметр не фиксирует каких-либо тепловых эффектов (рис. 1, а и б, сплошные линии). Быстрый разогрев вызывает растрескивание образца, и сопутствующий ему тепловой эффект регистрируется калориметром (рис. 1, в и г, сплошные линии). После такого подбора темпа изменения температуры, при котором происходит разрушение образца, были проведены аналогичные эксперименты, но с предварительно обработанными определенной дозой излучения ^{60}Co (для создания в системе стабилизированных активных центров) образцами. В ходе медленного разогрева облученного образца, не сопровождающегося его рас-

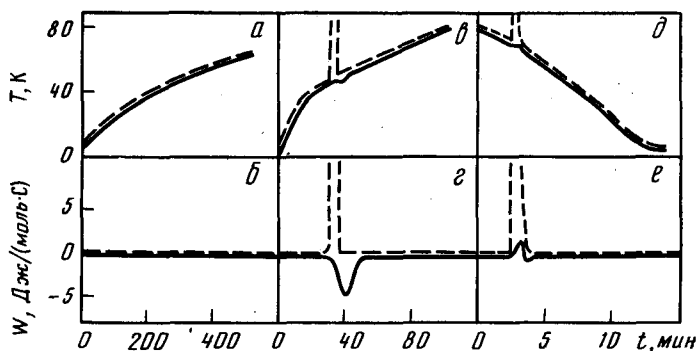


Рис. 1. Изменение во времени температуры стеклообразного раствора хлора в метилциклогексане (а, в, в) и сопровождающих его тепловых эффектов (б, г, е): сплошные линии — необлученные образцы, пунктирные — образцы, облученные γ -лучами ^{60}Co при 77 К дозой 27 кГр

трескиванием, система оставалась химически инертной, т. е. тепловые эффекты не регистрировались (рис. 1, *а* и *б*, пунктирные линии). При высоком темпе нагрева в момент хрупкого разрушения образца происходило инициирование химического превращения (рис. 1, *в* и *г*, пунктирные линии).

Хрупкое разрушение образца и сопутствующую ему химическую реакцию удалось реализовать и при быстром охлаждении. На рис. 1, *д* и *е* приведены данные, полученные при достаточно быстром охлаждении образца, вызывающем растрескивание твердой матрицы. Как видно, разрушение облученного образца сопровождалось химическим превращением (в необлученном же образце превращения не происходило).

Для доказательства решающей роли образования трещин как фактора, инициирующего химическое превращение, был поставлен прямой эксперимент с нетермическим разрушением твердой смеси реагентов. Разрушение осуществляли при постоянной температуре термостата 4,2 К поворотом замороженного в образец тонкого металлического стержня. В момент внесения такого возмущения в матрицу, содержащую стабилизированные активные центры, возникал быстрый, можно сказать «взрывной» процесс химического превращения. Несмотря на локальное инициирование реакция распространялась по всей кювете — темная окраска, вызванная гамма-радиолизом, исчезала.

Описанные выше результаты позволили сделать два принципиально важных вывода: 1) в изученных системах хрупкое разрушение вызывает вспышку твердофазного химического превращения и 2) развитие процесса при инициировании его разрушением имеет самоускоряющийся характер и охватывает весь образец. Следовательно, образование первичной трещины играет роль спускового устройства, включающего некоторый механизм положительной обратной связи, который обеспечивает самоподдерживающийся режим процесса. Для выяснения этого механизма были поставлены опыты по изучению динамики реакции, развивающейся в ответ на внесенное возмущение.

Выявленные особенности динамики развития вспышки убедительно показали, что классический тепловой механизм обратной связи в данном случае не является определяющим. Установление ведущей роли поверхности, образующейся при разрушении матрицы, позволило сформулировать следующий гипотетический нетепловой механизм самоактивации изученных систем: возникающая на поверхностях сколов и в прилегающих к ним областях химическая реакция в свою очередь генерирует разрушение сплошности в неохваченных реакцией участках твердой матрицы (например, вследствие возникновения в ходе реакции температурных или плотностных градиентов, которые создают разрушающие образец напряжения). Такая модель, которую можно отнести к разветвленно-цепному типу, качественно описывает ряд экспериментально обнаруженных фактов, а именно: 1) критические явления возникновения и спонтанного самоускоряющегося развития реакции, сопровождающиеся интенсивным диспергированием твердой матрицы реагентов; 2) инициирование подобного взрывного процесса созданием в начальный момент некоторой затравочной сети трещин путем механического или термического разрушения образца (в отсутствие таких возмущений скорость реакции неизмеримо мала); 3) вырождение критических явлений (см. библиографию в [27]).

IV. АВТОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Известно, что принципиальной особенностью систем, описываемых нелинейными, разветвленно-цепными моделями, являются присущие им автоволновые явления. Автоволновые режимы превращения должны возникать в образцах достаточной протяженности в ответ на локально внесенное возмущение.

В первых же экспериментах [16] посредством локального возмущения (путем создания механическим воздействием местного скола в образце или подачи теплового импульса, разрушающего ограниченный участок

твердой матрицы) удалось инициировать процесс самопроизвольного распространения волны реакции. Ниже приводятся характерные результаты, полученные в опытах с цилиндрическим образцом замороженной смеси реагентов диаметром 0,5—1,0 см и длиной 5—20 см. Поскольку протекание реакции сопровождалось изменением цвета образца, то для измерения скорости движения фронта с успехом были использованы возможности кинотехники. На кинограммах хорошо видно, как при локальном механическом разрушении быстро формируется фронт, распространяющийся параллельно самому себе вдоль оси кюветы с постоянной скоростью 1—2 см/с.

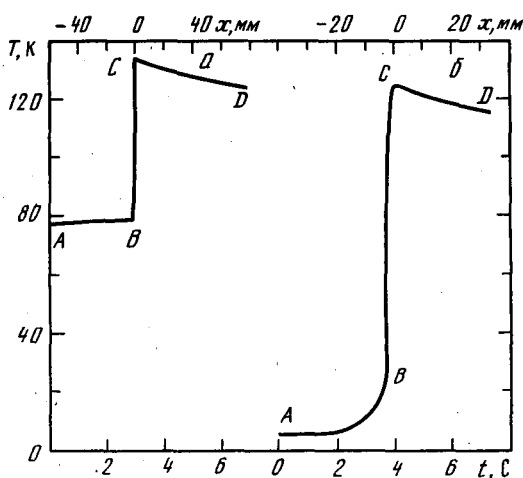


Рис. 2. Временная и пространственная развертка характерных температурных профилей волн распространения реакции $C_4H_9Cl + Cl_2$ при 77 К (а) и 4,2 К (б). а — $U = 20$ мм/с, б — $U = 10$ мм/с. Доза предварительного облучения — 27 кГр

Для изучения структуры фронта волны (ее температурного профиля) была проведена серия опытов по термографированию автоволнового процесса. Скорость измеряли по времени прохождения волны между двумя замороженными в образец термopарами [16—18].

На рис. 2 приведены характерные профили фронта бегущих температурных волн (во временной и пространственной развертке) при начальных температурах 77 (а) и 4,2 К (б). Рисунок профиля при изменении температуры термостата не претерпевает качественных изменений. Процесс состоит из следующих стадий: АВ — инертный прогрев (при 77 К эта стадия не регистрировалась, т. е. была практически изотермической); ВС — скачкообразное включение и взрывообразное протекание реакции (характерный излом в т. В); CD — стадия охлаждения. Стадия ВС — быстропотекающая. Осциллографическая развертка этой зоны фронта бегущей волны показывает, что при 77 К (рис. 2, а) длительность данной стадии составляет примерно 0,1 с, т. е. при скорости волны $U \approx 20$ мм/с ширина зоны $\delta \approx 0,2$ см, а при 4,2 К (рис. 2, б) — длительность стадии $\approx 0,3$ с, ширина $\delta \approx 0,3$ см (скорость волны $U \approx 10$ мм/с).

В приведенной структуре бегущего фронта низкотемпературной реакции явно усматриваются особенности, совершенно нетипичные для процессов классического теплового самораспространения: 1) стадия инертного предвзрывного разогрева выражена слабо или вообще отсутствует; 2) включение и выключение реакции происходит скачкообразно (характерные изломы в точках В и С), при этом реакция в точке В включается при температурах существенно более низких, чем температура начала термоактивированной реакции ($T_c \approx 100$ К); 3) динамическая картина развития процесса при самопроизвольном послойном инициировании реакции бегущей волной совпадает с картиной вынужденного зажигания реакции ударным нагревом; 4) скорость распространения волны при пе-

реходе от 77 до 4,2 К изменяется слабо, несмотря на сильное изменение теплоотдачи.

Следующим важным шагом в выяснении роли теплового фактора в механизме изучаемых явлений явилось исследование влияния размера образца на закономерности автоволнового процесса [20]. Можно ли, интенсифицируя теплоотдачу путем уменьшения диаметра цилиндрической ампулы с замороженной смесью реагентов, сделать невозможным самоподдерживающийся волновой режим превращения?

При проведении опытов с бегущими волнами в капиллярах диаметром 0,5—1,0 мм (что соответствует увеличению более чем на порядок параметра, характеризующего интенсивность теплоотдачи) было установлено [20—22], что вырождения автоволнового процесса при этом не происходит ни в одной из рассматриваемых систем. Более того, оказалось, что характерные скорости автораспространения реакции не претерпевают каких-либо заметных изменений в этих условиях.

В развитие исследований была поставлена серия экспериментов с тонкими пленочными образцами реагентов [22, 27]. Опыты проводили с пленками, замороженными на плоскую подложку и погруженными в жидкий азот, т. е. в условиях отсутствия какого-либо экрана между поверхностью пленки и ванной хладагента. При нанесении укола или царапины в пленках возбуждался автоволновой процесс. Переход к таким объектам позволил реализовать квазиизотермические условия протекания процесса и тем самым способствовать проявлению упомянутого выше изотермического механизма, состоящего в послойном самодиспергировании образца за счет разности плотностей исходных и конечных продуктов реакции. В этих условиях автоволна не только не подавлялась, а становилась еще более ярко выраженной.

V. ТЕОРИЯ АВТОВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОФАЗНЫХ КРИОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Экспериментальные результаты позволили углубить гипотезу о механохимической природе самоактивации процесса твердофазного превращения и построить предполагаемую качественную картину развития автоволнового процесса химического взаимодействия в рассматриваемых системах. Протекание процесса может быть представлено как движение по твердому образцу узкой зоны, сильно иссеченной развитой сетью свежеобразованных трещин. Химическая реакция возникает именно в этой зоне на поверхности трещин (или вблизи них) и, в свою очередь, создает условия для продолжения разрушения в соседнем слое твердой матрицы. Такое послойное диспергирование образца вызывается бегущим полем напряжения, образование которого может быть обусловлено, как уже говорилось, либо различием плотностей исходных и конечных продуктов (изотермический механизм), либо возникновением в образце за счет экзотермичности реакции крутых температурных градиентов (неизотермический механизм). Естественно, что оба фактора могут действовать и одновременно. В [18] проведен анализ неизотермического механизма применительно к массивным цилиндрическим образцам, в которых, как было показано выше, могут возникать существенные разогревы, обусловленные протеканием реакции, и роль термонапряжений в актах диспергирования должна быть весьма заметна.

Рассматриваемая модель [18] построена на следующих допущениях. Предполагается, что образец имеет бесконечную протяженность и не учитывается теплообмен с окружающей средой, т. е. считается, что характерное время реакционного тепловыделения много меньше характерного времени теплоотвода. Эти условия являются основанием для проведения анализа в рамках одномерной модели. В соответствии с гипотезой, включение реакции в данное сечение образца происходит при образовании напряжения, превышающего предел прочности твердой матрицы. Поскольку речь идет о термических напряжениях и рассматривается область упругого деформирования и хрупкого разрушения, то применительно к

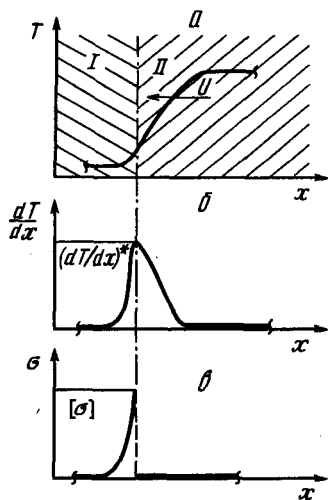


Рис. 3

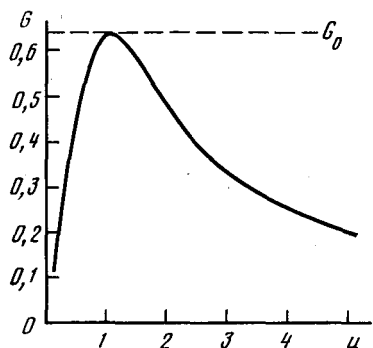


Рис. 4

Рис. 3. Характерный вид температурного профиля (а), температурного градиента (б) и поля напряжений (в) во фронте бегущей волны: I — зона образца, не охваченная реакцией; II — зона образца, диспергированная в результате реакционного процесса

Рис. 4. Зависимость критического градиента температуры от скорости распространения волны реакции

данной физической модели от напряжений можно перейти к температурным градиентам, считая, что между ними существует однозначное соответствие (рис. 3). Такая замена переменных сильно упрощает модель, позволяет исключить из рассмотрения уравнения механики и свести анализ к одному лишь уравнению теплового баланса, в которое вместо предельного напряжения хрупкого разрушения вводится в качестве параметра некоторое критическое значение температурного градиента.

С учетом принятых допущений уравнение, описывающее автоволновое распространение, принимает, на первый взгляд, вид, аналогичный основному уравнению теории горения [32]:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - U c p \frac{dT}{dx} + Q = 0, \quad (1)$$

где T — температура; x — координата; λ — коэффициент теплопроводности; c и p — соответственно теплоемкость и плотность твердой смеси реагентов; Q — скорость выделения тепла реакции; U — скорость распространения фронта температурной волны.

Однако существуют принципиальные различия рассматриваемого процесса и процесса горения, которые находят отражение в характере зависимости Q от переменной: Q является функцией не температуры, а ее производной по координате. Представим Q в виде функции, изменяющейся скачком от 0 до Q^* при $dT/dx = (dT/dx)^*$ и сохраняющей это значение неизменным в течение определенного временного интервала τ . Физически это означает, что тепловыделение в реакции включается только в ответ на хрупкое разрушение образца под действием термических напряжений, достигающих предела прочности материала. Использование в качестве параметра времени реакции величины τ отражает те представления развиваемой гипотезы, в соответствии с которыми период сохранения химической активности в ходе образования трещин ограничен в силу действия процесса дезактивации (например, вследствие рекомбинации активных частиц на поверхностях разрушения). Применительно к рассматриваемой здесь стационарной модели, описываемой уравнением (1), в параметре τ заключена информация о реакционной зоне (зоне диспергирования) в бегущем фронте, размер которой равен $U\tau$. В каждой точке внутри этой зоны реакция идет со скоростью Q^* , а вне ее границ $Q=0$.

Граничные условия записываются в следующем виде:

$$T|_{x=-\infty} = T_0, \quad T|_{x=+\infty} = T_0 + Q\tau/c\rho \equiv T_{\max},$$

где T_0 — начальная температура образца, а T_{\max} — максимальная температура адиабатического нагрева образца. Модель считается квазигомогенной, т. е. предполагается, что характерный размер зерна, образуемого в зоне диспергирования, много меньше ширины фронта температурной волны.

Уравнение (1), где тепловой источник представлен функцией указанного типа, с учетом приведенных выше граничных условий интегрируется в аналитической форме и имеет решение в виде бегущей волны. Основное внимание уделим анализу зависимости скорости распространения волны реакции от параметров. Эта зависимость имеет вид

$$g(u) \equiv \{1 - \exp(-u^2)\} u^{-1} = G. \quad (2)$$

Здесь $u = U(\tau/a)^{0.5}$ — безразмерная скорость бегущей волны (подлежащий определению параметр); $G = (dT/dx)^*(a\tau)^{0.5}/(T_{\max} - T_0)$ — заданный безразмерный критический градиент температуры; $a = \lambda/c\rho$ — коэффициент температуропроводности.

Как видно из рис. 4, автоволновое решение уравнения (2) существует только при $G < G_0 \approx 0,64$. Физически это означает, что в описываемой данной моделью системе автоволновой режим распространения реакции по твердой смеси реагентов становится невозможным при определенном упрочении материала образца, при снижении теплового эффекта и скорости реакции, а также при увеличении температуропроводности системы.

Существенной особенностью уравнения (1) является неединственность его решения. В области $G < G_0$ одному значению параметра G соответствуют два значения стационарной скорости бегущей волны. Сопоставим закономерности обоих режимов волнового процесса. Для упрощения перейдем к области $G \ll G_0$, в которой уравнение (2) разрешимо относительно u . Выражение для u , соответствующее режиму малой скорости (режим «медленной» волны), имеет вид

$$u = a(dT/dx)^*/(T_{\max} - T_0) \quad \text{или} \\ u = a(dT/dx)^*/(Q^*\tau/c\rho), \quad (3)$$

а соответствующее режиму большой скорости (режим «быстрой» волны)

$$u = (T_{\max} - T_0)/(dT/dx)^* \tau \quad \text{или} \\ u = (Q^*/c\rho)/(dT/dx)^* \quad (4)$$

При протекании процесса в режиме «медленной» волны, можно увидеть признаки, сближающие этот процесс, несмотря на различия в физической природе, с классическим процессом горения: скорость волны зависит от температуропроводности так же, как и в случае распространения пламени; положение зоны реакции во фронте волны такое же, как при горении, т. е. она находится вблизи точки максимальной температуры T_{\max} (именно вблизи T_{\max} реализуется критический градиент $(dT/dx)^*$, при котором включается реакция); большая часть температурного профиля фронта соответствует инертному прогреву образца (зона, называемая в теории горения «михельсоновской»).

Закономерности протекания процесса в режиме «быстрой» волны существенно иные. Главное, что обращает на себя внимание, это отсутствие в выражении (4) зависимости скорости от температуропроводности. Физическое объяснение этого результата, неожиданного для задачи с кондуктивным теплопереносом, связано с особенностями структуры фронта «быстрой» волны. В этом случае температурный профиль фронта волны гораздо круче, чем в режиме малой скорости, и координата включения реакции лежит в передней его части вблизи T_0 . Именно этим и объясняется исчезновение влияния параметра a на волновой процесс, поскольку

температурные градиенты велики и близки к критическому значению уже в непрогретой части фронта.

По качественным признакам к наблюдаемым на опыте явлениям ближе режим «быстрой» волны.

Для проверки соответствия наблюдающегося на опыте явления рассмотренному теоретически представлялось принципиально важным попытаться реализовать в эксперименте режим «медленной» волны.

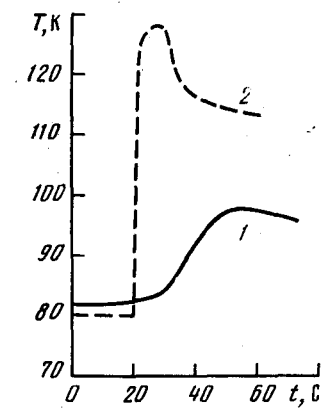


Рис. 5. Временная развертка температурных профилей волн распространения реакции $C_2H_5Cl + Cl_2$ при медленном (1) и быстром (2) нагреве. 1 — $U=1$ мм/с, 2 — $U=12$ мм/с [18]

Инициирование его (в соответствии с теорией) осуществлялось не импульсным нагревом, а путем медленного прогрева зоны инициирования. В специально поставленных экспериментах [18, 22] образец размещали в криостате над парами кипящего азота. В этих условиях удалось наблюдать наряду с «быстрой» (не отличающейся по скорости от ранее описанной) и «медленную» волну (рис. 5). Как видно, скорость «медленной» волны приблизительно на порядок меньше скорости «быстрой», что совпадает с данными расчета по формулам (3), (4).

Следует отметить, что реализация «медленной» волны на практике сопровождалась определенными трудностями. Не в каждом эксперименте инициирование медленным локальным нагревом вызывало возникновение медленно распространяющейся волны. Часто возбуждалась «быстрая» волна. Наблюдались случаи, когда сформировавшаяся «медленная» волна в процессе своего движения переходила в «быструю».

Этот результат является следствием неустойчивости режима «медленной» волны.

VI. АВТОВОЛНОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ И РОЛЬ ДИНАМИКИ МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Из проведенного выше анализа следует, что воздействие различных факторов на прочностные характеристики твердой смеси реагентов может служить инструментом для проверки развиваемых представлений. С этой целью были проведены исследования влияния высоких давлений на динамические характеристики автоволновых превращений [19], а также роли темпа нагружения и режимов разрушения образца на возбуждение реакции механическим воздействием [33].

В соответствии с предсказанием теории [18] увеличение давления на образец вызывало уменьшение скорости фронта волны реакции. Падение скорости при давлении $6 \cdot 10^8$ Па оказалось весьма значительным — приблизительно в 2,5—3 раза больше по сравнению со скоростью процесса в несжатом образце. Таким образом, увеличение под действием давления однородности и структурной упорядоченности матрицы, приводящее к ее упрочению и затруднению трещинообразования, замедляет движение бегущей волны диспергирования-превращения, что, согласно соотношению (4), связано с возрастанием критического значения температурного градиента $(dT/dx)^*$, приводящего к хрупкому разрушению образца.

Опыты по исследованию роли динамики механического нагружения, определяющей хрупкий или пластический характер разрушения, проводили с пленочными образцами толщиной 50—100 мкм, приготовленными из смеси хлор — хлористый бутил. Удар бойком (режим быстрого нагружения, давление $\approx 10^8$ Па, длительность удара $\approx 0,1$ с) приводит к возникновению сети трещин. В облученной пленке такое воздействие, вызывающее хрупкое разрушение, возбуждает автоволну.

При локальном воздействии бойком в режиме медленного нагружения на пленку, подвергнутую той же дозе гамма-облучения, включения хими-

ческой реакции не происходит, хотя на пленке остается заметный след в виде вдавленного, пластически деформированного участка, имеющего форму сечения бойка.

Таким образом, ни существенное пластическое деформирование (как при однородном сжатии, так и при локальном срезе) изученных твердых реакционных систем, ни перевод их в высоконапряженное состояние под действием статической нагрузки не являются факторами, обуславливающими наблюдаемые при превращениях этих систем критические явления и автоволновые процессы. Проведенная серия опытов [19, 33] дала новые веские доказательства решающей роли хрупкого разрушения в механизме рассматриваемых явлений (подробнее см. [27]).

VII. РАСШИРЕНИЕ КРУГА ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМ (НОВЫЕ ТИПЫ АВОВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ)

Проведенные исследования свидетельствуют о распространенности автоволновых явлений в криохимических превращениях твердого тела и об идентичности их физического механизма в широком кругу химических систем. Это давало основание предполагать, что автоволновые режимы превращения могут оказаться полезными при создании новых нетрадиционных химических технологий. В описанных выше автоволновых процессах основные технологические задачи (активация химической системы, подвод энергии и смешение реагентов) решаются комплексно за счет использования энергии химического превращения. Весьма привлекательным является и реализация при низких температурах в автоволновом режиме рекордных скоростей химического превращения. Все это стимулировало поиск новых объектов изучения.

1. Волны в ацетальдегиде

В свете сказанного выше весьма интересным представлялось рассмотреть реакцию постполимеризации подвергнутого гамма-радиолизу твердого ацетальдегида. Кинетика этой реакции ранее уже изучалась интегральным калориметрическим методом [34]. Однако развитие представлений об автоволновых процессах заставило вернуться к анализу особенностей данной реакции на новом качественном уровне. Эта система представляет особый интерес в связи с двумя факторами. Во-первых, обнаружение автоволнового режима при полимеризации ацетальдегида дало бы первый пример криохимической волны в однокомпонентной системе. Во-вторых, указанная реакция характеризуется тепловым эффектом, почти на порядок меньшим, чем в ранее изученных системах. Это создавало предпосылки для углубления представлений о роли изотермического и неизотермического механизмов и об их взаимодействии в автоволновом процессе.

Распространение фронта полимеризации в твердом радиолизованном ацетальдегиде при относительно высоких температурах 117—147 К (близких к температуре плавления мономера 150 К) наблюдали задолго до наших работ и регистрировали с помощью термографии и киносъемки (см. [35]).

Авторы [35] это явление интерпретировали в рамках классического теплового механизма горения. Ограничившись одним уравнением теплопроводности и сделав ряд предположений, они получили весьма малое значение времени присоединения одного мономерного звена к полимерной цепи ($\sim 10^{-8}$ с). В дальнейшем кинетика этой реакции была подробно исследована калориметрическим методом в режиме медленного сканирования по температуре и непосредственно в поле гамма-излучения в отсутствие заметных перегревов по образцу [34]. Время присоединения одного звена мономера составило лишь $10^{-4} \div 10^{-2}$ с. В этой связи, естественно, возникал вопрос о правомочности применения в [35] аппарата теории горения для описания процесса послойного распространения фронта полимеризации.

Основные представления о механохимической обратной связи автоволнового процесса подтвердились при исследовании этой системы. В поликристаллическом ацетальдегиде уже при 4,2—77 К реализовывался автоволновый режим полимеризации, были изучены его основные ха-

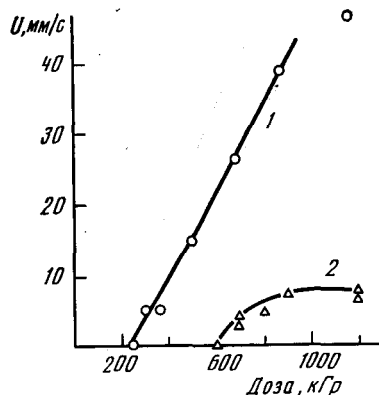


Рис. 6. Зависимость скорости распространения фронта волны полимеризации в поликристаллическом ацетальдегиде от дозы предварительного облучения при 77 (1) и 4,2 К (2) [36]

рактеристики [36]. Волну полимеризации в кристаллическом ацетальдегиде наблюдали в массивных (цилиндрических) и тонкопленочных образцах, как в азотной (77 К), так и в гелиевой (4,2 К) ваннах. При этом волна возбуждалась в ответ на локальное хрупкое разрушение замороженного ацетальдегида.

При прохождении автоволны по образцу в гелиевой ванне максимальная температура во фронте не превышала ~130 К, т. е. была существенно ниже температуры плавления мономера (150 К). Следовательно, данная система представляет собой пример автоволнового процесса, реализующего исключительно в твердой фазе. Именно по этой причине создавались условия для анализа изменений в структуре и фазовом состоянии поликристаллического образца, вызванных прохождением по нему механохимической

кривоволны. Согласно развиваемым представлениям, фронт химической реакции представляет собой движущуюся по твердому реагенту зону механического диспергирования. Из рассмотрения кинограмм, регистрирующих прохождение волны, было установлено, что за фронтом исходно непрозрачный поликристаллический образец полностью просветлялся. Можно было предполагать, что это просветление связано с аморфизацией образца.

Данная гипотеза была проверена с помощью калориметрического анализа, который по изменению теплового эффекта плавления позволяет определить соотношение аморфной и стеклообразной фаз в твердой матрице. Для проведения такого анализа образец ацетальдегида после прохождения по нему автоволны в жидком гелии переносили в ванну с жидким азотом и затем разрезали по высоте цилиндра на несколько частей. Каждую из частей помещали в калориметр при 77 К и снимали для нее калориметрическую кривую размораживания. Оказалось, что после прохождения волны образец по всей высоте не содержал кристаллической фазы (в калориметрических экспериментах фиксировался только скачок теплоемкости, сопровождающий растекловывание, а сигнал, отвечающий тепловому эффекту плавления, отсутствовал). При проведении же процесса не в автоволновом режиме, а в режиме медленного прогрева всего образца в калориметре (без хрупкого разрушения, инициирующего автоволну) непрореагировавший мономер сохранял свою кристалличность. Таким образом, в результате прохождения механохимической волны по поликристаллическому образцу происходит его аморфизация, за которую ответственны два фактора: образование в результате реакции аморфного полимера и механическое диспергирование образца во фронте.

Скорость распространения автоволны зависит от дозы предварительного гамма-облучения. Так же, как и в ранее изученных системах [27], имеется критическая доза, необходимая для осуществления автоволнового режима. Величина этой дозы возрастает с понижением температуры термостата (рис. 6). Можно было бы предположить, что возрастание скорости распространения волны с ростом дозы обусловлено увеличением концентрации стабилизированных активных центров, накопленных в системе в ходе предварительного радиолиза. Однако рост концентрации парамагнитных центров (ион-радикалов и радикалов) во время радиолиза при 77 К поликристаллического ацетальдегида происходит линейно

лишь до дозы ~ 50 кГр, а затем замедляется, и после достижения ~ 700 кГр накопление центров вообще прекращается. Скорость же распространения волны в этом диапазоне продолжает увеличиваться пропорционально дозе.

Известно, что при низкотемпературном радиолизе ацетальдегида в матрице появляются продукты его разложения — метан и оксид углерода, находящиеся при 77 К в конденсированном состоянии. При прохождении волны полимеризации эти продукты радиолиза газифицируются (температуры кипения CH_4 и CO равны соответственно 111 и 81 К), что может облегчить хрупкое разрушение образца и ускорить движение бегущего фронта превращения.

Большой интерес представляла задача реализации волнового процесса в стеклообразной матрице ацетальдегида.

Чистый ацетальдегид даже при быстром охлаждении не удается перевести в стеклообразное состояние [34], поэтому полимеризация его в стеклообразном состоянии ранее не исследовалась. В [37] был исследован твердый стеклообразный раствор ацетальдегида в хлористом бутиле (ХБ), в котором локальное хрупкое разрушение возбуждало автоволновой режим полимеризации. Оказалось, что критическая доза предварительного гамма-облучения, выше которой удастся реализовать автоволновое распространение процесса в стеклообразном растворе, составляет всего 60 кГр, в то время как в кристаллическом ацетальдегиде она превышает 300 кГр.

Были получены также убедительные доказательства протекания полимеризации в этой системе по катионному механизму. В предыдущих же работах [27] автоволновые режимы наблюдали только в системах, для которых характерны радикальные процессы.

2. Автоволны детонационного типа

В работах [38, 39] были приведены экспериментальные данные о взрывном характере реакции, протекающей в конденсатах атомарного магния с галогенуглеводородами (образованием магнийорганики) и при полимеризации циклопентадиена с TiCl_4 , инициируемых при 77 К ударом металлической иглы. Авторы указанных работ не исследовали, однако, динамику этих процессов и закономерности их развития во времени и пространстве. Естественно, возникала мысль, что в [38, 39] идет речь еще об одном типе автоволновых криохимических реакций, реализующихся в качественно новых условиях и не требующих для своего протекания предварительной активации твердой матрицы гамма-облучением. К тому же авторы [39] обратили внимание на волновой характер процесса полимеризации в пленке и даже оценили скорость фронта (~ 200 мм/с).

Аналогичные явления были обнаружены нами в экспериментах с необлученными тонкопленочными соконденсатами этилен+хлор, пропилен+хлор, винилхлорид+хлор [23]. Удалось установить, что хлорирование этих углеводородов при 77 К происходит не в форме гомогенного взрыва, а в автоволновом режиме при уколе пленки или нанесении царапины, и характеризуется весьма интенсивным диспергированием во фронте самораспространяющейся реакции, о чем свидетельствует, в частности, сопровождающий волну «отстрел» мелкодисперсных осколков реагирующей матрицы. Второе из приведенных обстоятельств, а также высокая скорость движения фронта (десятки сантиметров и даже метры в секунду) дают основания согласиться с авторами [39], которые считают возможным существование в твердом теле еще одной разновидности низкотемпературной волны механохимической природы, близкой по физической сущности к явлениям детонации (правда, с признаками вырождения — дозвуковые скорости).

Вопрос этот сложен и требует развития принципиально новых теоретических и экспериментальных подходов к раскрытию механизмов переноса энергии химической реакции в процессах низкотемпературной дето-

нации в твердофазных системах. Здесь речь идет не об обычной схеме возбуждения детонационной волны, известной в классической теории взрыва, а об особом типе детонации, который можно назвать безгазовым.

3. Автоволны в фотоактивированных системах

Имеется еще один, по-видимому, очень широкий и многообразный по проявлениям класс твердых систем, реагирующих при низких температурах по законам бегущей волны. Здесь имеются в виду эксперименты по локальному механическому инициированию реакции в фотоактивированных твердых матрицах [40].

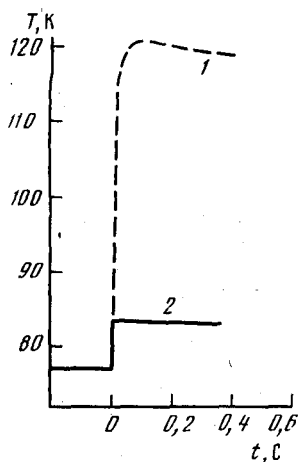


Рис. 7. Температурные профили волны реакции в радиолизованном (1) и фотолизованном (2) образцах $C_4H_9Cl + Cl_2$. Начальная концентрация радикалов в обоих случаях составляла $2 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ [40]. 1 — $U = 10 \text{ мм/с}$, 2 — $U = 400 \text{ мм/с}$

Оказалось, что предварительная обработка ранее изучавшихся твердых систем, например $C_4H_9Cl + Cl_2$, при 77 К, не гамма-излучением, а светом, также приводит к накоплению в матрице потенциальной энергии, которая может быть использована для последующего инициирования направленного химического превращения с помощью локального механического разрушения. При этом процесс, как и в случае гамма-активации, реализуется в виде бегущей волны послойного диспергирования, сопровождающегося химическим превращением. В первых же опытах по изучению автоволновых режимов превращения в фотолизованной матрице наряду с общими закономерностями, характерными для самораспространения реакций в твердом теле при низких температурах, выявились и новые особенности.

Сопоставим основные характеристики автоволн превращения в радиолизованной и фотолизованной системах $C_4H_9Cl + Cl_2$ при 77 К (рис. 7). Во фронте волны, распространяющейся в фотолизованном образце, как и в радиолизованной системе, отсутствует стадия предвзрывного разогрева. Однако остальные характеристики волновых процессов заметно различаются. Действительно, скорость распространения фронта в фотолизованной системе существенно выше ($\sim 400 \text{ мм/с}$), чем в радиолизованной ($\sim 10 \text{ мм/с}$) при одинаковой исходной концентрации стабилизированных алкильных радикалов.

Значительно различаются и температурные профили фронта: максимальная температура в радиолизованной системе составляет 121 К, а в фотолизованной всего 83 К, т. е. в последнем случае перегрев в зоне реакции относительно термостата достигает всего $\sim 6 \text{ К}$. Эти различия, вероятно, связаны с несовпадением механизмов химических реакций, протекающих при разрушении. При одинаковой исходной концентрации алкильных радикалов начальная скорость реакции в радиолизованной системе меньше, чем в фотолизованной, поскольку часть ведущих цепей атомов хлора перехватывается ионами Cl^- , которые при фотолизе не образуются [41].

В [20] поставлен вопрос о колебательной неустойчивости движения фронта криопревращения, которая продемонстрирована на примере пульсирующего характера криоволны в системе метилциклогексан + хлор. В основу гипотетического механизма этого явления положено то соображение, что в радиолизованной системе зона диспергирования, вызванного химической реакцией, скачком (со скоростями порядка скорости звука) уходит вперед на глубину, соизмеримую с характерным размером зерна дробления. В этом разрушенном слое начинается химическая реакция, и лишь после достижения критического плотностного или температурного градиента происходит новый пространственный скачок зоны реакции. Поскольку скорость химической реакции в зоне разрушения фотолизо-

ванной системы больше, необходимые условия для следующего скачка зоны реакции достигаются быстрее, чем в радиолитованной системе, что и приводит к увеличению средней скорости движения волны.

Можно также предположить, что в результате фотолиза происходит более существенное, чем при радиолитовании гамма-лучами, уменьшение прочности системы и накопление в ней энергии метастабильных состояний, вследствие чего возрастают характерные значения скорости фронта. Не исключено, что большие скорости процесса в фотолизированных системах обусловлены и участием механизмов детонационного типа.

4. Роль радикалов и ионов в твердофазных процессах

Остановимся еще на одном, по-видимому, весьма важном аспекте рассматриваемой проблемы, затронутом в [42]. Известно, что существенные изменения, происходящие в решетке твердого тела под действием потока излучения, связаны не только с образованием стабилизированных

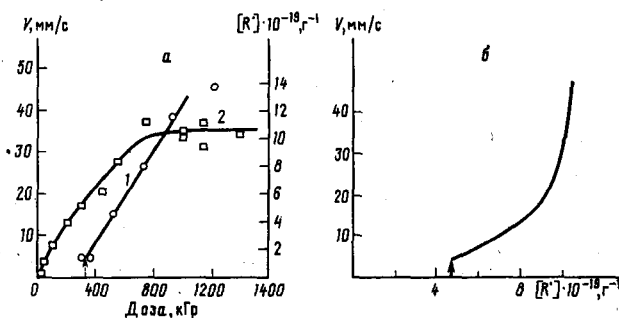


Рис. 8. Зависимость скорости движения фронта волны полимеризации (1) и накопления радикалов (2) в кристаллическом ацетальдегиде от дозы гамма-облучения при 77 К (а) и зависимость скорости волны от концентрации радикалов (б), полученная из кривых 1 и 2 [37]

радикалов и ионов. Значительные энергетические изменения происходят в матрице также в результате ее деформирования и разрыхления. Энергия деформации, удерживаемая в объеме твердого тела, может достигать больших величин, соизмеримых с энергиями фазовых переходов «твердое тело — жидкость», а иногда и «твердое тело — газ». По-видимому, можно считать, что в подвергнутом облучению твердом теле существует непрерывный спектр состояний, энергетическая полоса которого простирается от нулевого значения (равновесное состояние, соответствующее идеальному кристаллу) до энергии, отвечающей свободному, порвавшему все связи с решеткой атому или фрагменту.

Таким образом, нельзя исключить возможную активизирующую роль в химическом процессе этой аккумулированной энергии. Действительно, в описанных выше автоволновых режимах превращения была обнаружена сильная нелинейная связь между потенциальной химической активностью (скоростью волны) и концентрацией стабилизированных активных центров радикального типа. Наиболее яркий результат такого рода был получен при исследовании зависимости скоростей послойного распространения волны полимеризации твердого ацетальдегида от концентрации стабилизированных при радиолитовании радикалов [37]. При дозах выше критической (~300 кГр) локальное возбуждение инициирует волну превращения, скорость которой во всем изученном интервале линейно зависит от дозы (рис. 8, а). Измерение же ЭПР-сигнала от образца свидетельствует о существенном отклонении концентрации радикалов от линейного закона уже при дозах ~50 кГр (особенно убедительно это видно на рис. 8, б). Следовательно, потенциальная химическая активность облученной твердой матрицы, количественной мерой которой является скорость автоволны, не определяется только лишь концентрацией стабилизированных радикалов.

В [43] были получены прямые экспериментальные доказательства аморфизации кристаллического метанола в ходе его радиолиза. Прямые калориметрические измерения в ходе размораживания радиолизованного при 77 К образца позволили зафиксировать тепловыделение, связанное с кристаллизацией аморфизованного метанола. Расчет показал, что запасенная при облучении энергия, носителем которой является образующаяся метастабильная аморфная фаза, заметно превышает часть энергии, аккумулированную в радикальных и ионных состояниях.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая изложение материала, важно определить место рассмотренных здесь явлений в общем ряду различных процессов самораспространения химических превращений. С этой целью попытаемся классифицировать химические системы, которым присущи автоволновые явления. Не вдаваясь в подробности, выделим по феноменологическим признакам две большие группы, к которым может быть отнесена практически любая из известных систем такого рода: 1) процессы типа горения (фактором, определяющим существование в этом случае режима бегущей волны, является тепловая нелинейность) и 2) процессы разветвленно-цепного типа (так называемое «цепное горение», связанное с кинетической нелинейностью автокаталитического характера). Очевидно, что механизм самоактивации замороженной реакционноспособной системы, который определяет закономерности изученных волновых процессов, близок по своей сути к разветвленно-цепному механизму.

Сама по себе концепция разветвленно-цепного механизма в химии твердого тела отнюдь не нова и обсуждается в литературе на протяжении многих десятилетий [44, 45]. Она построена на утверждении, что активными центрами («зародышами») реакции являются всякого рода дефекты, распределенные в твердой матрице реагентов и прогрессивно размножающиеся в ней под влиянием воздействий, наводимых в твердом теле самой реакцией. Наиболее детально и убедительно действие этого механизма рассмотрено в большом цикле исследований [46—50] термического разложения перхлората аммония при температурах около 500 К.

Авторы этих работ, наблюдавшие за изменением структуры разлагающегося кристаллического образца, установили, что 1) превращение твердого реагента протекает в обстановке сильного влияния на процесс механических напряжений, вызванных реакцией разложения, и состоит из стадий образования и роста «зародышей» реакции, их размножения, увеличения плотности и слияния; 2) при слиянии отдельно развивающихся реакционных зон может сформироваться единый фронт реакции, движущейся по образцу в виде облака размножающихся зародышей с малыми, но вполне определенными скоростями (порядка 10^{-4} мм/с).

Критические явления, составляющие, как известно, необходимый признак разветвленно-цепных и автоволновых процессов, в работах [46—50] не обнаружены. Скорее всего это обусловлено сохранением в реакции разложения перхлората ведущей роли термического механизма. Именно об этом свидетельствует сильная экспоненциальная зависимость брутто-скорости распада соли (так же, как и скорости движения фронта) от температуры: по мере охлаждения реакция быстро замедляется и практически полностью прекращается уже при 460—470 К. Следует добавить, что реакция разложения перхлората не является в строгом смысле твердофазной, поскольку превращение сопровождается изменением фазового состояния. Именно в этой особенности (в образовании газообразных продуктов разложения) авторы [46—50] видят причину механического деформирования твердой матрицы реагента и развития в ней дефектов, активирующих реакцию.

Несколько лет назад рассмотренная выше концепция была распространена на низкотемпературную химию твердого тела [51]. Авторы [51] использовали представление о самоактивации матрицы, обусловленной действием обратной связи между химической реакцией и напряженным

состоянием замороженного образца реагентов, для объяснения и описания так называемого «взрыва при охлаждении», наблюдавшегося ими в фотолизированной системе $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{Cl}_2$. Предложенная в [51—53] модель, к сожалению, не вполне конкретна, поскольку оперирует с абстрактной величиной, названной авторами «избыточной свободной энергией внутренних напряжений». Способов ее измерений и оценок численных значений в указанных работах не предлагается. Не обсуждается там и связь между этой характеристикой и дефектностью твердой матрицы. Более того, чтобы замкнуть обратную связь, авторам приходится вводить в модель уравнение теплового баланса, хотя основу их утверждений составляют нетепловые представления о механизме самоактивации реагентов при низких температурах. Тем не менее главное содержание представлений [51—53] может быть сформулировано в виде следующего феноменологического положения: механическая энергия, накапливающаяся в матрице, непосредственно способствует ускорению химического твердофазного превращения за счет снижения на некоторую соответствующую ей величину активационного барьера реакции. Иными словами, предлагаемая модель низкотемпературных реакций в твердом теле в отличие от механизма молекулярного туннелирования [4] целиком строится в рамках классической аррениусовской кинетики, дополненной лишь некоторыми элементами кинетической теории прочности [54].

Попытаемся оценить реальность данной модели, для чего обратимся к результатам наших исследований криохимических твердофазных реакций, проведенных в условиях искусственного перевода образца в высоконапряженное состояние (см. раздел VI). Для определенности остановимся на той же самой реакции хлорирования углеводородов, которая исследовалась в [51—53], но с предварительной активацией не фото-, а гамма-облучением. Экспериментально было установлено, что нагружение образца в режиме всестороннего сжатия до давлений $P = 6 \cdot 10^8$ Па не только не способствует протеканию реакции, но, напротив, затрудняет ее: в матрице, находящейся в высоконапряженном состоянии реакция не происходит, а скорость автоволнового процесса в сжатом образце заметно уменьшается. Оценка удельной энергии, вводимой в образец, дает величину $\Delta U = P^2/E \approx 6 \div 12$ кДж/моль, где E — модуль упругости, составляющий для исследованных стеклообразных систем при низких температурах в соответствии с [55] величину $(3 \div 6) \cdot 10^9$ Па. Эта величина ΔU вполне соизмерима с ранее измеренными [28] значениями энергии активации исследуемых превращений (~ 20 кДж/моль) и, казалось бы, она должна существенно снижать активационный барьер и ускорять, а не тормозить реакцию. Естественно, что приведенные соображения далеко не достаточны, чтобы опровергнуть развитую в [51—53] концепцию. Однако они ставят под сомнение саму идею о возможности прямого участия механической энергии деформированной твердой матрицы в процессе ее химической активации.

Средоточившись в своих исследованиях на изучении критических эффектов, авторы [51—53] ограничились рассмотрением однородных, квазигомогенных моделей нульмерного приближения. В этой связи принципиально важные вопросы о степени синхронности возникновения реакции в образце, о механизмах переноса возбуждения химической активности по пространству реагирующего твердого тела затронуты в работах [51—53] только вскользь, а вопрос о существовании автоволновых режимов практически полностью остался за рамками этих исследований¹.

¹ В дополнение к высказанным соображениям обратим внимание на важный методический момент, возможно, ускользнувший от внимания авторов [51—53]. Речь идет о влиянии материала кювет на условия иницирования фотохимической реакции. При проведении опытов в γ -облученных или фотолизированных системах охлаждение образца, как уже говорилось выше, могло вызвать быстрое реакционное превращение. Однако определяющим фактором было не охлаждение как таковое, а темп снижения температуры. Уменьшая темп охлаждения, легко было сохранить образец в полностью инертном состоянии вплоть до 4,2 К. Однако это характерно лишь для пирексовых ампул. Иная картина наблюдается при применении кварцевых ампул. Устойчивая повторяемость по «взрыву при охлаждении» [51—53], возможно, была связана с приме-

Развиваемые нами представления о природе автоволновых, высокоинтенсивных режимов криохимического превращения строятся на механизме, который по аналогии с уже упоминавшимся механизмом [8], может быть назван «энергетической цепью». Как следует из представленного в настоящем обзоре материала, такая параллель вполне оправдана, поскольку предложенный механизм включает замкнутую обратной связью цепочку стадий, сопровождающихся трансформацией энергии химического превращения во времени и пространстве. Действительно, предполагается, что при взаимодействии некоторая часть энергии, выделяемой в реакции, аккумулируется в твердой матрице в форме упругой деформации, т. е. непрореагировавшая часть образца переходит в этой стадии в механически неравновесное, в определенном смысле «возбужденное», состояние; затем потенциальная энергия этого метастабильного состояния преобразуется в химическую форму, но не непосредственно, а лишь через стадию хрупкого разрушения, в которой и создаются условия для химического превращения, происходящего на сконцентрировавших энергию свежих поверхностях разрушения или вблизи них. Этим механизмом и определяется самоподдерживающийся режим превращения, возбужденного послышным автодиспергированием твердого образца. Представления о разветвленно-цепном характере процесса находят отражение в картине непрерывно разветвляющейся и перемещающейся в реагирующей матрице сети трещин.

Для реализации такого механизма рекуперации энергии химического превращения, приводящего к самоактивации твердой матрицы, особенно благоприятны низкие и сверхнизкие температуры. Именно в этих условиях, когда диссипация энергии, запасенной в механически неравновесной матрице, заторможена (вследствие предельной ограниченности молекулярной подвижности и практически полной потери пластичности), возможно весьма значительное накопление энергии в решетке. Высвобождение этой энергии при разрушении обеспечивает дальнейшее развитие самоподдерживающегося превращения реагентов.

При исследовании твердофазных химических превращений, протекающих в условиях высоких давлений в сочетании со сдвиговыми усилиями, была обнаружена «сверхвысокая» молекулярная подвижность (см. [56]). Для интерпретации таких химических процессов авторы [56] вынуждены были предположить существование коэффициентов диффузии, на 10—15 порядков превышающих обычные. Можно ожидать, что автоволновые представления, основанные на учете фактора самодиспергирования реагирующей матрицы, окажутся полезными для объяснения этих удивительных явлений.

Развиваемые положения следует привлечь и для объяснения процессов «холодной» эволюции вещества во Вселенной. В частности, можно представить себе процесс образования таких соединений, как аммиак и метан, обнаруживаемых в заметных количествах в твердом состоянии на холодных планетах солнечной системы, из замороженной смеси элементов. Суточные изменения температур и возникающие при этом термические напряжения в твердом покрове планет могли послужить инструментом его непрерывного разрушения, приводящего к химическому связыванию компонентов, вдобавок еще активированных солнечной радиацией. Правдоподобной представляется и следующая стадия эволюции, в которой твердый аммиак и углеводороды, диспергируемые в «солнечной мельнице», превращаются в простейшие амины. Можно ожидать, что прямая экспериментальная проверка описанной здесь цепочки криосинтезов будет важным шагом в понимании многих тайн космохимии.

Значение рассмотренных в данном обзоре результатов исследований автоволновых явлений может выходить за рамки только лишь низкотемпературной области. Возможно, именно с автодиспергированием твердой

нием в опытах исключительно кварцевых кювет. Этот материал (в отличие от обычного стекла) сильно отличается по коэффициенту тепловой деформации от реагентов, в результате чего неизбежное отслаивание вещества от стенок ампулы при охлаждении (т. е. разрушение) вызывало описанный в [51—53] «взрыв».

матрицы реагентов — процесса, переводящего химическую реакцию из объема на высокоактивную поверхность разрушения — связаны нередко наблюдаемые на опыте в различных по химической природе системах исключительно высокие скорости превращения. По своей величине они могут быть сопоставимы, а то и значительно превышать скорости соответствующих процессов в жидких средах, поэтому следует уделить особое внимание нетермическим, неравновесным механизмам активации твердой матрицы, обусловленным включением в химический процесс энергии, аккумулированной решеткой. Конкретным примером, иллюстрирующим это общее соображение, является работа [57], в которой рассмотрена самоактивирующая роль диспергирования частиц тугоплавкого компонента в реакции образования интерметаллидов из порошков в совершенно иной температурной области. В этой системе диспергирование твердого компонента вызывается смачиванием частиц жидкими продуктами взаимодействия (своеобразный механохимический автокатализ).

Во Введении был затронут вопрос о правомерности весьма распространенных в твердофазной криохимической кинетике квазиоднородных представлений, которые исключают из рассмотрения процессы переноса вещества и энергии по пространству твердой матрицы. Изложенные в данном обзоре соображения об автоволновой динамике превращений твердых реагентов, о чувствительности процесса к локальным возмущениям, о неоднородности развития реакции в образце усиливают сомнения в применимости указанного классического подхода к кинетике твердофазных реакций. В условиях действия нелинейных механизмов, особенно характерных для химии твердого тела, пространственно однородный ход процесса весьма маловероятен. Вследствие этого интегральный сигнал о химическом превращении (а именно такой сигнал регистрируется в подавляющем большинстве работ по кинетике твердофазных реакций) будет представлять собой суперпозицию сигналов, идущих из разных точек образца и отличающихся как по темпу, так и по фазе. Очевидно, что такой сигнал не может нести достоверной информации об истинной кинетике процесса, и попытка скоррелировать его с теоретическими кинетическими моделями, которые описываются системой обыкновенных дифференциальных уравнений, будет просто ошибочной.

Обратимся в качестве примера к хорошо известному в твердофазной радиационной химии случаю «полихронной» кинетики [58]. Для объяснения явления «кинетической остановки реакции», регистрируемой с помощью именно интегральных методик, вводят спектр кинетических констант, наличие которого связывают с неоднородностью активных центров, распределенных в матрице, по энергетическим состояниям. Автоволновой подход позволяет объяснить этот экспериментальный феномен, не прибегая к полихронной кинетической схеме: легко себе представить, что в ходе процесса на локальных возмущениях возникают отдельные зоны превращения, которые распространяются по образцу фронтально и останавливаются на каких-либо неоднородностях матрицы или ее макродефектах. Вполне реальна и другая ситуация, когда химический процесс просто не может развиваться однородно в силу пространственной неустойчивости, и реакция сопровождается образованием так называемых «диссипативных, доменных структур» [59]². Таким образом, в каждом конкретном случае квазиоднородные модели и, в частности, модели «полихронной» кинетики, требуют специальных экспериментальных обоснований, исключающих влияние на динамику развития реакции явлений автоволновой природы.

Представления об активирующей роли саморазрушения могут оказаться полезными в ряде смежных научных областей, имеющих дело с твердым телом.

Возможно, именно в этом заключена разгадка высокой чувствительности ряда взрывчатых веществ к трению и удару. До настоящего времени общая теория чувствительности взрывчатых веществ к механическим воз-

² Подобные явления наблюдались в гетерогенном катализе [60—62], в области, близкой к химии твердого тела.

действиям строилась целиком на тепловых представлениях, в соответствии с которыми вводимая в образец механическая энергия должна сначала трансформироваться в тепловую, создать нагретый участок, и только затем возбудить взрыв по очаговому механизму. Представляется правдоподобным, что причиной инициирования взрывного превращения является не переход механической энергии в тепловую, а появление в образце высокоактивных в химическом отношении сколов, возникающих при трении или ударе³.

Активно изучаемые (особенно в последние годы) процессы перехода твердого тела из метастабильного, аморфного состояния в поликристаллическое (см. [64] и ссылки в ней) имеют автоволновой характер и внешне весьма похожи на рассмотренные в данном обзоре твердофазные криохимические реакции. В названном классе процессов нельзя исключить действия того же самого механизма автодиспергирования, облегчающего фазовое превращение за счет перевода его из объема на поверхность разрушения. Действительно, оба класса процессов близки по физической сущности, связаны с перестройкой твердой матрицы, оба экзотермичны, и различаются лишь величиной теплового эффекта. К этому следует добавить, что для волновых процессов распада аморфных состояний весьма типичны наблюдаемые даже невооруженным глазом разрушение и диспергирование образцов⁴.

Еще одна область, казалось бы, весьма далекая от химии твердого тела — пробой прозрачных сред потоком лучистой энергии большой мощности (лучевое разрушение) [66]. Эти процессы по своему характеру также относятся к автоволновым. Существующая в настоящее время теория, описывающая эти процессы, близка по своей сути к теории горения. Разница состоит лишь в переходе от экспоненциальной температурной зависимости интенсивности химического тепловыделения в случае горения к экспоненциальному поглощению лучистой энергии твердой средой при оптическом пробое. Анализ литературы по оптической прочности стекол приводит к мысли о том, что механизм автоускорения, развитый нами применительно к химическим реакциям в твердом теле, может быть привлечен и для описания динамики лучевого разрушения стекол. Используя эти представления, картину разрушения образца световым потоком можно представить следующим образом. Всегда существующие в стеклах примеси субмикронных размеров, поглощающие свет, разогреваются лучистым потоком. Достигаемая при этом температура из-за интенсивного кондуктивного отвода тепла от очага малого размера не опасна для материала, а прогретая зона, расположенная вокруг примесной частицы, столь же мала, как и сам поглощающий центр. Однако возникающие температурные градиенты из-за сильной кривизны сферического очага такого размера очень велики. Именно этот фактор влияет на прочность материала, из-за него происходит скол и отслоение частицы от матрицы. Возникшие в момент разрушения неравновесные состояния на сколе начинают сильно поглощать энергию, что приводит к разогреву свежей поверхности и, затем, к выкрашиванию следующего слоя облучаемой прозрачной среды. Так может происходить инициирование пробоя на примеси и последующее волновое распространение разрушения в режиме послыйного диспергирования образца. Теоретически этот процесс можно описать с помощью феноменологической модели, полностью идентичной модели, рассмотренной в настоящем обзоре. Приве-

³ В. В. Болдырев обратил наше внимание на то, что близкие представления о природе чувствительности взрывчатых веществ к трению и удару были высказаны более 30 лет назад А. Уббелодом [63]. Однако из-за отсутствия в то время достаточных физических обоснований данная концепция не получила развития и была, по существу, забыта.

⁴ Весьма интересно одно возможное приложение представлений о самоподдерживающихся фазовых переходах в твердом теле, сформулированное в кратком сообщении американских геофизиков [65]. Они выдвинули гипотезу, в соответствии с которой фазовые превращения земных пород в силу действия в них автокаталитического механизма саморазрушения составляют основную причину землетрясений и других катастрофических геотектонических процессов.

денные в [66] сведения о двух режимах пробоя стекол, реализующихся в зависимости от начальных условий возбуждения, качественно предсказываются указанной моделью. По-видимому, высказанные здесь соображения о механизме оптического разрушения прозрачных сред не лишены достоверности, о чем, в частности, свидетельствует их использование специалистами в данной области [67].

Заканчивая обзор работ по исследованию явлений бегущих волн криохимических превращений в твердом теле и анализ механизмов, управляющих этими процессами, отметим, что выполненные исследования носили главным образом феноменологический характер. Естественно, что на очереди стоит целый ряд принципиально важных вопросов, связанных с элементарными стадиями процесса. Главными из них являются выяснение природы активных состояний, возникающих на сколах, времени их жизни, установление механизма интенсификации процессов переноса на свежих поверхностях разрушения, поиск электрических сигналов, связанных с эмиссией заряженных частиц в ходе разрушения, а также сигналов типа триболоминесценции, идущих из фронта бегущей волны диспергирования (химического превращения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с.
2. Кирюхин Д. П., Каплан А. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И. //Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 2115.
3. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 296 с.
4. Гольданский В. И. //Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2121.
5. Ovchinnikova M. Ya. //Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 85.
6. Benderskii V. A., Goldanskii V. I., Ovchinnikov A. A. //Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 492.
7. Trakhtenberg L. I., Klochikhin V. L., Pshezhetsky S. Ya. //Chem. Phys. 1981. V. 59. P. 191.; 1982. V. 69. P. 121.
8. Семенов Н. Н. //Химия и технология полимеров. 1960. № 7—8. С. 196.
9. Адирович Э. И. //Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 117.
10. Базилевский М. В., Герасимов П. Н., Китросский Л. Н. и др. //Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1134.
11. Jackson J. L. //J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 154., 722.
12. Васильев Г. К., Тальрозе В. Л. //Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 497.
13. Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф., Хмеленко В. В. //Журн. эксперим. и теорет. физики. 1977. Т. 73. С. 952.
14. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. //Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. С. 336.
15. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. //Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 1171.
16. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В. и др. //Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 265.
17. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. //Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. С. 243.
18. Барелко В. В., Баркалов И. М., Ваганов Д. А. и др. //Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 980.
19. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Никольский В. С. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1228.
20. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В. и др. //Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 1146.
21. Barkalov I. M., Goldanskii V. I., Kiryukhin D. P., Zanin A. M. //Int. Rev. Phys. Chem. 1983. № 3. P. 247.
22. Баркалов И. М., Барелко В. В., Гольданский В. И. и др. //Пороговые явления и автоволновые процессы в низкотемпературных твердофазных химических реакциях. Препринт ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. 16 с.
23. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М. //Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 372.
24. Кирюхин Д. П., Занин А. М., Барелко В. В. и др. //Там же. 1986. Т. 288. С. 406.
25. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
26. Ляхов Н. З., Болдырев В. В. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 12. Вып. 5. С. 3.
27. Barenko V. V., Barkalov I. M., Goldanskii V. I. et al. //Adv. Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
28. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. //Химия высоких энергий. 1977. Т. 11. С. 438.

29. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 388.
30. Kiryukhin D. P., Barkalov I. M., Goldanskii V. I.//J. Chim. Phys. 1979. V. 76. P. 1013.
31. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 723.
32. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 263 с.
33. Кирюхин Д. П., Занин А. М., Барелко В. В. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 406.
34. Kiryukhin D. P., Barkalov I. M., Goldanskii V. I.//Europ. Polym. J. 1974. V. 10. P. 309.
35. Пшежецкий В. С., Туликов В. И.//Высокомолекуляр. соединения. Гетероцепные высокомолекуляр. соединения. 1964. С. 220.
36. Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П. и др.//Хим. физика. 1988. № 7. С. 543.
37. Кичигина Г. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.//Высокомолекуляр. соединения: крат. сообщ. 1988. Т. 30Б. С. 672.
38. Сергеев Г. Б., Загорский В. В., Косолапов А. М.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 1719.
39. Кабанов В. А., Сергеев В. Г., Луковкин Г. М., Барановский В. Ю.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 1410.
40. Баркалов И. М., Гольданский В. И., Занин А. М., Кирюхин Д. П.//Там же. 1987. Т. 296. С. 891.
41. Демидов С. В., Занин А. М., Кирюхин Д. П. и др.//Там же. 1984. Т. 277. № 2. С. 394—398.
42. Барелко В. В., Кирюхин Д. П., Занин А. М., Баркалов И. М.//Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. С. 000.
43. Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 654.
44. Harner W. E., Hailes H. R.//Proc. Roy. Soc. A. 1933. V. 139. P. 576.
45. Дельмон Б.//Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. С. 277.
46. Раевский А. В., Манелис Г. Б.//Докл. АН СССР. 1963. Т. 155. С. 886.
47. Раевский А. В., Манелис Г. Б., Болдырев В. Б., Вотинова Л. А.//Там же. 1965. Т. 160. С. 1136.
48. Манелис Г. Б., Рубцов Ю. И., Раевский А. В.//Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6. С. 3.
49. Манелис Г. Б.//Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 266.
50. Раевский А. В.//Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: ОИХФ, 1981. С. 30.
51. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г.//Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 429.
52. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 685.
53. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г.//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1079.
54. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
55. Бендерский В. А., Бескровный В. М., Мисочко Е. Я., Филиппов П. Г.//Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1172.
56. Ениколопан Н. С.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 897.
57. Доронин В. Н., Итин В. И., Барелко В. В.//Там же. 1986. Т. 286. С. 1155.
58. Михайлов А. И., Большаков А. И., Лебедев Я. С., Гольданский В. И.//Физика тв. тела. 1972. Т. 14. С. 1172.
59. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 281 с.
60. Барелко В. В.//Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1981. С. 61.
61. Жуков С. А., Барелко В. В.//Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 516.
62. Володин Ю. Е., Барелко В. В., Мержанов А. Г.//Там же. 1982. Т. 1. С. 670.
63. Убеллоде А.//Химия твердого состояния/Под ред. В. Гарнера. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 380.
64. Шкловский В. А.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1982. Т. 82. С. 536.
65. Meade C., Jeanloz R.//Nature. 1989. V. 339. P. 616.
66. Имас Я. А. Оптический пробой прозрачных диэлектриков. Препринт № 13. Минск: ИТМО АН БССР, 1982.
67. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Мыльников М. Ю.//Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 34. С. 1395.

Институт химической физики АН СССР,
Москва