

Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов

Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталеv

Московский инженерно-физический институт

115409 Москва, Каширское шоссе, 31, факс (095) 324–8766

Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308

Обобщены данные по исследованиям эмиссионных явлений и химических процессов, протекающих в молекулярных органических кристаллах, способных при механических воздействиях быстро экзотермически разлагаться. Рассмотрено влияние природы, состава и давления газовой среды на вероятность инициирования механохимического разложения монокристаллов. Проанализированы существующие концепции инициирования быстрых реакций в органических кристаллах. Предложена общая схема электрофизических явлений и химических превращений при механическом воздействии на твердые тела.

Библиография – 132 ссылки.

Оглавление

I. Введение	834
II. Электрофизические явления	836
III. Образование свободных радикалов	839
IV. Влияние газовой среды на инициирование реакций быстрого экзотермического разложения	841
V. Инициирование быстрых реакций, протекающих в форме взрыва	843
VI. Заключение	845

I. Введение

Исследования физических явлений и химических превращений, происходящих в твердых телах при механических воздействиях, могут сыграть заметную роль в поисках нетрадиционных путей проведения технологических процессов, в выборе новых методов управления реакционной способностью химических веществ и материалов.

Воздействующие извне на твердое тело механические напряжения при определенных значениях приводят к необратимым последствиям: пластическому деформированию кристаллической решетки и разрушению кристалла.

В процессе разрушения твердого тела происходит разрыв химических связей и образование активных центров, при этом возникают потоки электронов, ионов, электромагнитного излучения, в том числе рентгеновского, в широком диапазоне спектра,^{1–7} различные электрофизические явления, обусловленные образованием на свежих поверхностях

нескомпенсированного, относительно медленно релаксирующего и остающегося достаточно длительное время (до нескольких часов у диэлектриков) заряда. Естественно, что физико-химические свойства твердого тела (особенно его проводимость) влияют на интенсивность и кинетику электрофизических явлений. В наибольшей степени такое влияние выражено у диэлектриков. Отмеченные виды излучений можно объединить понятием холодной плазмы.⁸ Впервые идею о переходе вещества в плазменное состояние при механических воздействиях на твердые тела предложил Тиссен.^{9,10} Последующие экспериментальные исследования подтвердили правильность этой гипотезы.^{1–7}

На обобщенной схеме (рис. 1) суммированы эмиссионные явления и химические превращения, наблюдающиеся при механическом воздействии на твердые тела.

На рис. 2 приведена схема возможных последствий действия механических напряжений на полимеры. Механическая деструкция макромолекул полимера также сопровождается разрывом химических связей: возникают свободные активные радикалы (парамагнитные центры), низкомолекулярные соединения (осколки макромолекул вплоть до мономера). Механохимические превращения в полимерах подробно рассмотрены в работах^{1,3,6}. При образовании поверхностей разрушения в полимерах (как и в диэлектриках) наблюдается ряд электрофизических явлений: появление избыточного электрического заряда, эмиссия электронов, газовые разряды, свечение и другие виды излучений (ИК, радиоволны). Закономерности их проявления систематизированы в работах^{1–4,6,7}.

В течение длительного времени объектами исследования механоэмиссии и механохимии твердых тел были главным

Е.А.Варенцов. Кандидат технических наук, научный сотрудник МИФИ. Область научных интересов: физические явления и химические превращения в кристаллах при механическом воздействии.

Ю.А.Хрусталеv. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХ РАН. Область научных интересов: электроэмиссионные явления при механическом разрушении твердых тел, химические реакции, инициируемые механоактивацией.

Дата поступления 9 декабря 1994 г.

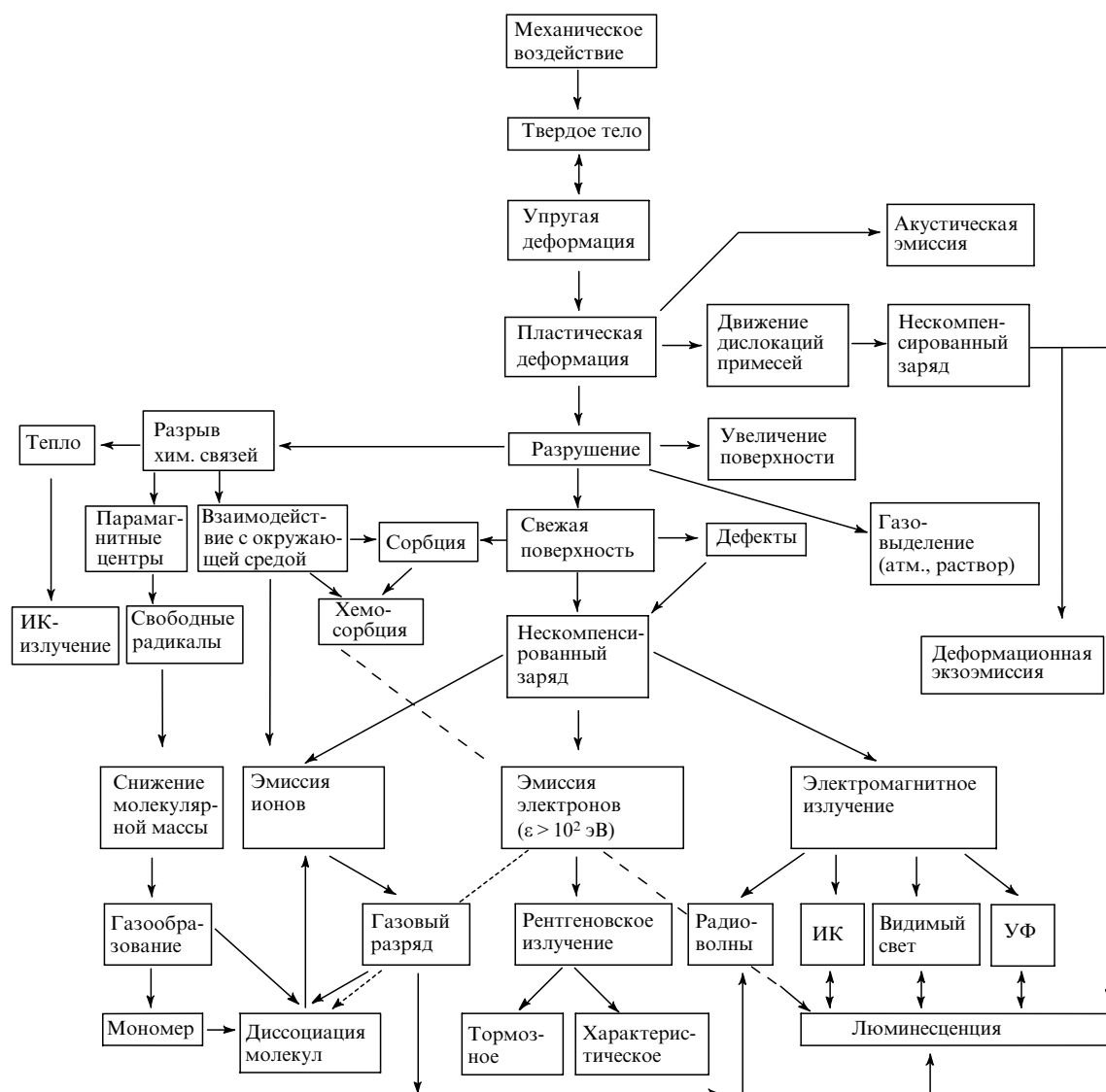


Рис. 1. Обобщенная схема эмиссионных явлений и химических превращений при внешнем механическом воздействии на твердые тела.

образом ионные и гомополярные кристаллы, а также полимеры (см., например,^{1–4, 6, 11–13}). При разрушении этих веществ обязательным событием является разрыв химических связей.

Строение молекулярных кристаллов органических веществ имеет ряд особенностей, которые отражаются на их свойствах. Структурной единицей в кристаллической решетке органических веществ является молекула, атомы которой соединены прочной ковалентной связью. Между молекулами существуют только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия или водородные связи. Такое строение молекулярных кристаллов определяет ряд их физических и механических свойств: высокое удельное электрическое сопротивление ($10^{15}–10^{18}$ Ом·м), низкие температура плавления (до ~600 К), механическая прочность и твердость.

Молекулярные органические кристаллы находят широкое практическое применение, поэтому исследование изменения электрофизических и физико-химических свойств таких кристаллов при внешних механических воздействиях представляется актуальной проблемой.

В настоящем обзоре освещены механоэмиссионные явления и химические превращения в молекулярных органических диэлектриках, быстро разрушающихся при механических

воздействиях. Авторы особое внимание уделяют электрофизическим явлениям, сопровождающим возникновение новых поверхностей разрушения. Эти явления могут вызывать механохимические реакции в молекулярных органических веществах. Механоэмиссионные явления, сопровождающиеся разрывом различных по природе связей не только обуславливают, по нашему мнению, химическую активность свежей поверхности, но и активируют газовую среду вблизи нее.

II. Электрофизические явления

1. Заряды на свежих сколах ионных кристаллов

При разрушении диэлектрических твердых тел на стенках развивающейся трещины появляются нескомпенсированные заряды разных знаков. Возникающие при этом электрические поля высокой напряженности становятся причиной различных эмиссионных явлений, приводящих и к химическим изменениям в изучаемом веществе.

Исследование электрических полей на свежесформированной поверхности, и особенно в развивающейся трещине, представляет немалую сложность из-за быстрой релаксации

ности. Картины декорирования — топографии поверхности, в частности, скола точечных дефектов и их скоплений — изучаются методами оптической и электронной микроскопии.¹⁵ В случае ионных монокристаллов плотность активных заряженных центров, как правило, достигает значений $10^{10} - 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Результаты исследования электрической неоднородности (дефектности) поверхности скола различных твердых тел методом декорирования обобщены в монографии¹⁵.

Дистлер и сотр.¹⁵ наблюдали методом декорирования даже электрические пробои между положительно и отрицательно заряженными микрообластями свежей поверхности скола закаленного кристалла хлорида натрия при напряженности поля $\sim 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-2}$ (см. также¹). Конденсация декорирующих частиц золота проводилась в момент разрушения образца, т.е. в процессе прорастания магистральной трещины. Отмечено, что зарядение поверхности скола у фторида лития не сильно влияет на скорость движения трещины¹⁶. Автор работы¹⁷ считает, что регулировать скорость движения магистральной трещины вплоть до ее остановки можно с помощью электрических полей, прилагаемых извне.

Современными физическими методами исследования установлено, что прорастание магистральной трещины у ионных кристаллов, в частности у галогенидов щелочных металлов, происходит неравномерно — скачкообразно.^{17–20} Авторами работы²⁰ утверждается, что мощность излучения заряженных частиц из устья трещины на 6–10 порядков превышает мощность излучения частиц от берегов трещины. Интересно, что низкотемпературные химические превращения при хрупком разрушении твердых систем носят также пульсирующий характер.²¹

Другим методом определения электрического микрорельефа поверхности, например зеркального скола кристалла, может служить сканирование ее специальным зондом-электродом с использованием известного принципа вибрирующего конденсатора.

Авторы работы¹⁵ основное внимание уделяли изучению точечных дефектов, вызывающих появление заряженных микрообластей на поверхности скола, т.е. после разделения образца на части. Среди моделей механизмов возникновения заряда в трещине при пластической деформации и разрушении ионных (в частности, щелочных галогенидов) кристаллов наибольшее распространение получила дислокационная модель, предложенная Молоцким.²² В работе²³ показана доминирующая роль дислокационного механизма в зарядении свежесформированной поверхности разрушения щелочных галогенидов. Релаксация заряда позволяет объяснить механохимическую диссоциацию стенок трещины (например, эмиссию ионов лития из фторида лития).^{23, 24} Дислокационную концепцию поддерживают авторы работ^{18, 25, 26}. Другие дефекты также могут способствовать образованию заряда на свежем сколе ионного кристалла.

Возможный механизм возникновения деформационных люминесценции и эмиссии электронов у щелочных галогенидов авторы работы²⁵ объясняют пересечением дислокаций в процессе пластической деформации образцов, когда вероятны электронные переходы, в результате которых возникают электронные и дырочные центры. Рекомбинация этих активных центров приводит к испусканию электронов и фотонов. Движение дислокаций при малых скоростях деформации (вплоть до 10^{-5} с^{-1}) при одиночном скольжении отожженных образцов фторида лития приводит к накоплению на поверхности образца зарядов вплоть до пробоя.²⁶

2. Нескомпенсированные заряды на сколах органических кристаллов

В работе²⁷ методом декорирования антрахиноном на оптическом уровне экспериментально установлено, что на

сколах кристаллов циклотриметилнитрамина (ЦЗМНА) и тринитрофенилметилнитрамина (ЗНФНА) имеются электрически заряженные области, различные по знаку и величине потенциала. Поскольку декорирование проводили через несколько минут после разрушения кристаллов, то наблюдаемый мозаичный микрорельеф электрически активных областей только частично отражает распределение плотности зарядов электрических полей свежей поверхности скола и, по существу, представляет остаточную картину распределения зарядов, несмотря на высокие диэлектрические свойства исследуемых кристаллов.

Методом сканирующего зонда, основанном на принципе динамического конденсатора, проведены исследования характера распределения электрических зарядов на поверхностях скола тех же кристаллов.²⁷ Полученные топограммы с линейным разрешением $\sim 50 \text{ мкм}$ показывают (рис. 3), что положительный и отрицательный потенциалы отдельных участков скола могут достигать 10^3 В .

Следует отметить большое внешнее сходство между топограммами электрического микрорельефа и геометрическим рельефом поверхности разрушения, который можно наблюдать визуально в микроскопе с увеличением 50–100 раз.²⁷ Полировка поверхности скола кристалла растворителем, в значительной степени удаляющим микронеровности, влечет за собой практически полное исчезновение электрического микрорельефа. Трение протравленной растворителем поверхности о хлопчатобумажную ткань вновь вызвало появление электрического потенциала величиной до 10^3 В . Последующая релаксация потенциала существенно зависит от давления (при разрежении скорость релаксации уменьшается) и влажности (рис. 4).

3. Пути образования электрического микрорельефа на поверхности разрушения органических кристаллов

Образование электрического микрорельефа на поверхности разрушения органического кристалла может явиться следствием изменения геометрии дефектной поверхности, появления на ней дислокаций.

Экспериментально показано, что поверхности скола исследованных кристаллов содержат многочисленные ступени и другие несовершенства.²⁷ Эти вещества обладают дипольным моментом, равным 3–5 (см.^{28, 29}). Микронеровности могут создавать в направлении измерительного электрода поля различного знака и потенциала в зависимости от ориентации диполей молекул на ступенях скола. Экспериментальная проверка на плоском и точечном источниках

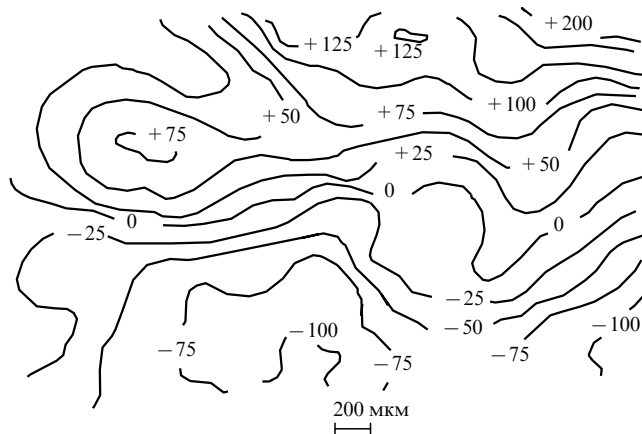


Рис. 3. Электрический рельеф локальных полей поверхностей скола кристалла ЦЗМНА.²⁷

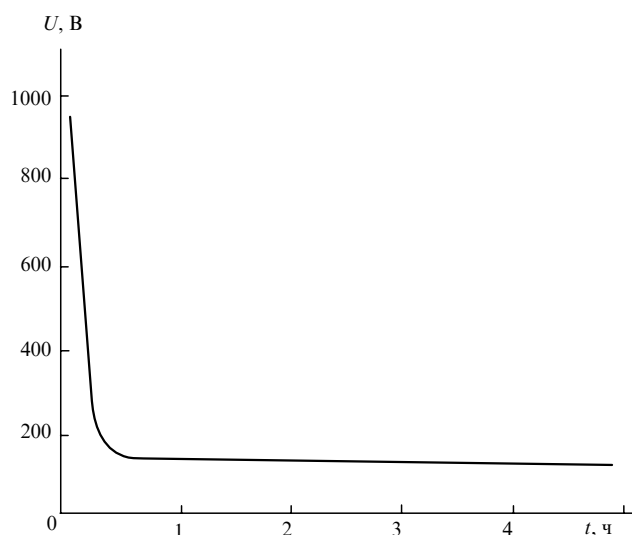


Рис. 4. Релаксация потенциала (U) на поверхности кристалла ЦЗМНА после полировки и трения о ткань.²⁷

электрического поля показала, что зависимость величины выходного электрического сигнала от расстояния между источниками и электродами (r) близка к экспоненциальной при $r > 0.2$ мм.²⁷

Наличие ступенек на сколе монокристалла хлорида натрия, а также появление новых, нехарактерных для кубической формы кристалла плоскостей, в частности [111], было установлено в работе³⁰.

Таким образом, микронеровности исследуемого скола кристалла могут существенно влиять на величину потенциала, определяемого методом сканирующего зонда. Следовательно, топография электрического микрорельефа поверхности является электрической картой ее геометрии. Об этом свидетельствует и факт исчезновения электрических полей после травления поверхности растворителем.

Дислокации на поверхности скола, образующие ступеньки, электрически заряжены. Они искажают картину распределения электронов в решетке кристалла. Скопления электронов на поверхности скола становятся причиной появления потенциала у свежей поверхности, где их плотность на три порядка выше, чем в малодеформированной основной части кристалла.²⁷

Как показали эксперименты,²⁷ заметную роль в релаксации зарядов на поверхности скола играет внешнее давление и концентрация паров воды, что, очевидно, связано с адсорбционными и десорбционными процессами на свежей поверхности скола, приводящими к изменению электрического рельефа.

Какой из рассмотренных выше механизмов является определяющим, сказать трудно, ибо они проявляются одновременно.

4. Электронная эмиссия и электромагнитное излучение с поверхности свежего скола

При раскалывании органических молекулярных кристаллов пентаэритриттетранитрата (ПЭТН), ЦЗМНА, циклотетраметилтетранитрамина (Ц4МНА), ЗНФНА в вакуумной камере при остаточном давлении $10^{-3} - 10^{-5}$ Па была зарегистрирована эмиссия электронов с поверхности скола.^{31–35} Максимальное значение интенсивности эмиссии регистрировалось сразу же после разрушения образца, через 2–5 с оно снижалось в 3–6 раз.^{34,35} Если учесть, что задержка регистрации эмиссии после раскалывания в экспериментах раз-

ных авторов^{31–35} составляла 0.05–1 с, то начальная интенсивность эмиссии должна быть на несколько порядков выше наблюдаемой, так как кинетика ее спада близка к экспоненциальной.

Величина потока электронов зависит от природы вещества и кристаллографической ориентации разрушаемого образца. Например, была отмечена низкая величина эмиссии электронов у ЗНФНА по сравнению с другими кристаллами (рис. 5).^{34,35} У образцов ЦЗМНА максимальная интенсивность эмиссии электронов в три раза выше ($6 \cdot 10^3$ импульс $\cdot$ с $^{-1} \cdot$ см $^{-2}$) при разрушении по плоскости (010), чем по плоскости (001). Через несколько минут после разрушения поток электронов, как правило, только в 1.5–2 раза превышал фоновое значение. В параллельных экспериментах вариация величины потока эмиссии составляла 20–30%. Оценка энергии электронов, проведенная по методу прохождения препятствий, показала, что у органических молекулярных кристаллов она может достигать значений $10^3 - 10^4$ эВ.^{34,35}

Интенсивность эмиссии электронов у ПЭТН снижается приблизительно на два порядка за $5 \cdot 10^{-2}$ с после разрушения образца (рис. 6).^{31,32} К сожалению, методика разрушения образцов (раздавливание кристалла между двумя плоскостями) не позволяла регистрировать эмиссию непосредственно со свежей поверхности.

Одновременно с потоком электронов был зарегистрирован и поток протонов,³¹ но по величине он оказался на порядок ниже (см. рис. 6). Вероятно, образование протонов не всегда непосредственно связано с разрушением органического кристалла, т.е. не является результатом возникновения и развития разрушающих образец трещин. Возможно, что в эксперименте наблюдался эффект, аналогичный описанному в работе³⁶: эмиттируемые с поверхности разрушения образца электроны бомбардируют металлические поверхности, между которыми находился кристалл, или металлические

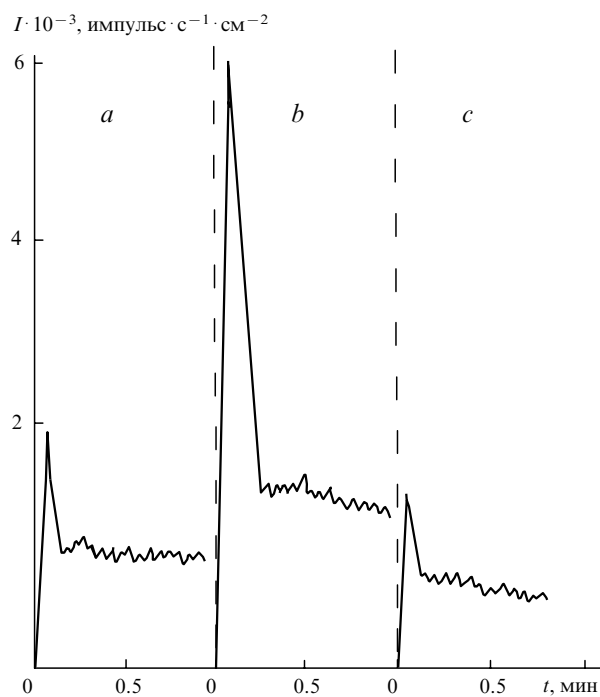


Рис. 5. Кинетика спада интенсивности эмиссии электронов высоких энергий со свежего скола различных кристаллов.³⁴

a — ЦЗМНА, плоскость (001);
 b — ЦЗМНА, плоскость (010);
 c — ЗНФНА, плоскость (010)

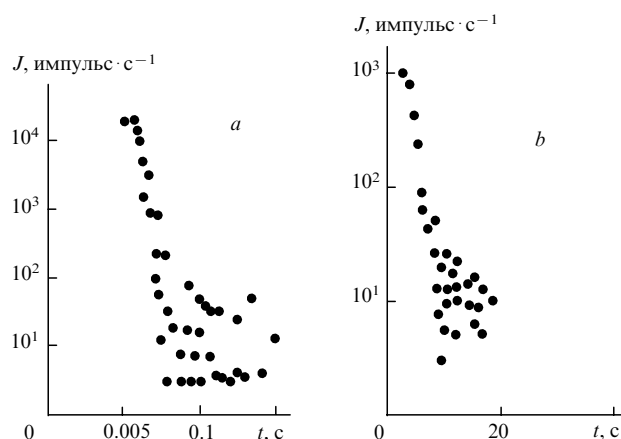


Рис. 6. Спад интенсивности эмиссии электронов (а) и протонов (б) при разрушении кристаллов ПЭТН.³¹

поверхности вакуумной камеры, вызывая диссоциативную ионизацию адсорбированных на них молекул воды с образованием протонов.

При раскалывании кристаллов органических веществ в темноте в непосредственной близости от высокочувствительной фотопленки в воздушной атмосфере наблюдалась компактная группа отдельных засвеченных на пленке пятен, что свидетельствовало о неравномерном характере излучения со свежей поверхности скола.³⁴ Поскольку разрушение образцов проводилось на воздухе, пятна засветки отражали картину местных электрических газовых разрядов вблизи заряженных областей свежей поверхности. Кроме того, свечение может быть обусловлено взаимодействием молекул и ионов газовой среды с возбужденной неравновесной ювенильной поверхностью.^{37, 38} Зарегистрированный при разрушении кристаллов на воздухе импульс радиоизлучения в сантиметровом диапазоне подтверждает вероятность газоразрядных процессов.³⁴ Не исключено также, что фотопленка засвечивается рентгеновским излучением, которое обнаружено при раскалывании кристаллов органических веществ. По-видимому, это излучение является тормозным.³⁵ Следует ожидать, что взаимодействие возникающих при разрушении свежееобразованной поверхности электромагнитных излучений в широкой области спектра (оптического, рентгеновского и др.) может быть дополнительной причиной возникновения эмиссии электронов. Регистрация и изучение электромагнитного излучения, возникающего при разрушении горных пород и кристаллов, рассмотрены в монографии³⁹.

Мы предполагаем, что электрические поля высокой напряженности в развивающейся трещине «разгоняют» свободные электроны, сообщая им энергии до 10^2 – 10^4 эВ. Эти электроны и зарегистрированы в эксперименте при разрушении органических веществ.^{34, 35} Выяснение причины происхождения энергии, необходимой для выхода электрона с поверхности кристалла, остается, пожалуй, главным вопросом, на который до сих пор нет однозначного ответа.

Существует ряд подходов, объясняющих возникновение дополнительной энергии у электрона, находящегося на локальном уровне вблизи поверхности твердого тела, необходимой для преодоления работы выхода. Например, И.В.Крылова^{40, 41} отмечает такие возможности: реализация высокоэнергетической части в максвелловском распределении, оже-эффект электронодырочной рекомбинации, ускорение электронов во внутренних электрических полях поверхностного слоя диэлектрика. (Подробнее об ускорении электронов во внутренних полях см. в работе¹.) Энергия,

способствующая выходу электрона, например при фотостиमुляции, может быть вызвана внешним фотоэффектом.

Если молекула является составной частью конденсированной фазы, содержащей идентичные молекулы, то начинают действовать дополнительные силы, которые в значительной степени изменяют энергию ионизации. В случае органических кристаллов это — энергия поляризации в кристалле (ее можно сравнить с энергией сольватации ионов в растворе).⁴² Методом УФ фотоэлектронной спектроскопии показано, что потенциал ионизации для различных кристаллических органических веществ на 1.1–3.0 эВ ниже их потенциала ионизации в газовой среде.⁴²

Применение зонной теории для описания электронных процессов оправдывает себя в экспериментальном и теоретическом плане применительно ко многим твердым телам. Она положена в основу качественного описания закономерностей переноса заряда в хорошо проводящих материалах, полупроводниках с высокой подвижностью носителей, диэлектриках типа ионных кристаллов. Однако использование зонных методов для описания физических процессов в молекулярных кристаллах, для которых характерно малое перекрытие электронных волновых функций и малая подвижность носителей заряда, далеко не всегда справедливо.^{43, 44} Например, в антрацене и нафталине температурная зависимость процесса переноса электронов соответствует зонной теории, но не во всех кристаллографических направлениях.⁴⁴ Адекватно зонная теория описывает свойства таких органических кристаллов, как комплексы с переносом заряда, ион-радикальные соли, обладающие высокой темновой электропроводностью.⁴²

Следует отметить, что характер переноса носителей заряда в органических кристаллах определяется наличием центров захвата и рассеяния, роль которых могут играть дефекты кристаллической решетки.⁴⁵ По этой причине различные механические, термические и радиационные воздействия, приводящие к изменению концентрации и характера дефектов и их распределения, в некоторых пределах меняют электрофизические свойства молекулярного кристалла и таким образом способствуют или, наоборот, препятствуют процессам переноса заряда, что, вероятно, является подготовительной стадией возникновения электронной эмиссии при разрушении.

III. Образование свободных радикалов

Выше отмечалось, что при механическом разрушении полимеров происходит разрыв межатомных связей с образованием свободных радикалов.^{3, 6, 11–13, 46, 47} Раскалывание и диспергирование кристаллических веществ с ковалентной полярной связью приводит к возникновению ненасыщенных связей (свободных радикалов).^{48–52} Появление свободных радикалов при когезионном разрушении кристаллов органических веществ длительное время считали невозможным, так как предполагалось, что при этом происходит разрыв только слабых ван-дер-ваальсовых связей, энергия которых на один-два порядка ниже, чем ковалентных.⁵³

В работе⁵⁴ предпринята попытка исследовать деструкцию ПЭТН во время внедрения индентора в кристалл в условиях высокого вакуума при комнатной температуре. Авторы работы⁵⁴, к сожалению, не привели конкретных результатов по регистрации масс-спектров, а опубликовали только вывод об образовании радикалов $\dot{C}H_2-O-NO_2$ при разрыве связей углерод–углерод и дальнейшем их распаде до NO и CO. Утверждение, что полученные ими масс-спектры продуктов разложения ПЭТН при механическом разрушении отличаются от масс-спектра продуктов термической деструкции, на наш взгляд, малоубедительно. Дело в том, что качественный и количественный составы газов, выделяющихся при термическом разложении таких неустойчивых веществ как ПЭТН, ЦЗМНА, Ц4МНА и ЗНФНА в значи-

тельной степени зависят от температурного интервала, скорости нагрева, внешнего давления, количества примесей, фазового состояния и других параметров.^{55–60} Отсутствие термостатирования или охлаждения в эксперименте⁵⁴ по механодеструкции также не является признаком того, что термодеструкция не протекала.

Авторы работы⁶¹ изучали изменения, происходящие в кристаллах тринитротолуола (ТНТ) и ЦЗМНА под воздействием слабых ударных волн. Исследования методом ЭПР не позволили сделать определенных выводов, так как не удалось расшифровать сигнал парамагнитных центров. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружены изменения в спектре ударно-нагруженного ЦЗМНА. Понижение пика с энергией 407.5 эВ, соответствующего атому азота группы NO₂, по отношению к пику 402 эВ, соответствующему атому азота, входящему в кольцо, показало, что ~14% связей N–N в исследуемом веществе разорвано. На контрольных образцах, не подвергавшихся ударному нагружению, подобный эффект не наблюдался, т.е. он не был вызван действием рентгеновского излучения с энергией $1.2536 \cdot 10^3$ эВ, применяемого в методике. В ударно-нагруженных образцах ТНТ обнаружено смещение пика 405 эВ в сторону уменьшения энергии, что, по мнению авторов работы⁶¹, может быть объяснено перемещением атома водорода группы –CH₃ или >CH к атому кислорода смежной группы.

Анализ продуктов, полученных при слабом ударном нагружении, и продуктов низкотемпературного разложения позволил авторам работы⁶¹ сделать вывод о различных механизмах распада молекул исходного вещества и вероятном возникновении высокотемпературных очагов разогрева при ударноволновом нагружении. Однако ударноволновое воздействие имеет ряд существенных отличий от механического.⁶² Если при механическом нагружении время, проходящее от начала процесса разложения до момента достижения максимального давления (импульсное нагружение, удар) или, наоборот, время падения давления от максимального до окончания разгрузки (импульсная разгрузка) составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ с, то при ударноволновом воздействии (давление 1–10 ГПа) оно равно 10^{-6} с. Для ударной волны характерно прохождение «пикового» давления через объем вещества узким фронтом со скоростью, превышающей скорость распространения акустических волн в данной среде.⁶² Таким образом, строго говоря, ударно-волновое воздействие представляет собой иной физический процесс, чем механическое.

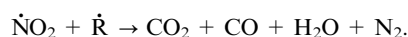
При ударноволновом⁶³ и механическом⁶⁴ воздействиях на триаминотринитробензол (ТАТНБ) наблюдалось образование свободных радикалов.

В работах^{65,66} при деформации сдвигом под высоким давлением в наковальнях Бриджмена методом ЭПР зарегистрирована генерация радикалов в арилиндандионовых димерах (АДД). Сброс давления приводил к быстрому и необратимому падению концентрации парамагнитных центров в поликристаллическом образце приблизительно на порядок. Использование камеры высокого давления для регистрации радикалов в условиях строго гидростатического нагружения приводило к совершенно иному результату. Оказалось, что в этих условиях радикалы не генерируются.^{65,66} Следовательно, образование радикалов при разрыве связей в АДД происходит лишь при высоком давлении, когда осуществляется сдвиговая деформация. Установлены кинетические закономерности механически индуцированной диссоциации молекул в условиях сдвиговых деформаций: зависимость от давления, скорости создания сдвиговой деформации и угла сдвига.^{65,66} В работе⁶⁶ сделан вывод, что разрыв связей между мономерами в димере, ведущий к образованию свободных радикалов, происходит при хрупком разрушении кристаллического образца АДД на вновь возникающих поверхностях.

В работе⁶⁷ установлено, что доля энергии, затраченная на разрыв химических связей АДД при деформации сдвигом в условиях высоких давлений не превосходит 1%. Большая же часть (~90%) механической энергии диссипирует в тепло. Эти данные подтверждают высказанное выше критическое отношение к работе⁵⁴, в которой указывалось отличие масс-спектров при механическом воздействии на ПЭТН от масс-спектров продуктов термической деструкции. Очевидно, что в экспериментах работы⁵⁴ при внедрении индентора в кристалл большая часть механической энергии преобразовывалась в тепловую. Позже было найдено⁶⁸, что радикалы генерировались в результате механостимулированной диссоциации молекул АДД.

Методом ЭПР установлено,^{35,69} что диспергирование ПЭТН, ЦЗМНА, Ц4МНА в вибромельнице со стеклянными шарами с частотой 50 Гц при температуре жидкого азота в среде гелия приводит к образованию парамагнитных центров, которые были идентифицированы как радикалы NO₂ (рис. 7, табл. 1, 2). Очевидно, эти радикалы являются продуктами нетеплового распада исследуемых веществ. Количество свободных радикалов имеет порядок 10^{16} г^{-1} или 10^{12} см^{-2} . Таким образом, нами обнаружена⁶⁹ принципиально иная картина разложения кристаллов ПЭТН при разрушении, чем та, что предложена в работе⁵⁴.

Методом ЭПР, непосредственно регистрирующим парамагнитные центры, в сочетании с низкой температурой (77 К) и термостатированием получены достаточно надежные результаты, которые свидетельствуют об отрыве группы NO₂ от молекулы ПЭТН. Однако накопление «парных» радикалов зарегистрировано не было.⁶⁹ Это можно объяснить их большой нестабильностью и быстрой гибелью уже при 77 К, либо очень широким сигналом, который трудно обнаружить из-за триплета анизотропных линий частиц NO₂. При нагревании до 293 К кристаллов ЦЗМНА и Ц4МНА, диспергированных при 77 К, мы наблюдали снижение концентрации радикалов NO₂ почти до уровня чувствительности прибора ЭПР, тогда как нагревание измельченных кристаллов ПЭТН даже до 373 К не приводило к полной гибели парамагнитных центров.⁶⁹ Значит гибель радикалов NO₂ при повышении температуры не связана с димеризацией $2\dot{\text{N}}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$, а вызвана взаимодействием с продуктами распада «парных» радикалов и протеканием окислительно-восстановительных реакций



В масс-спектре газов, выделившихся после нагрева диспергированного при 77 К ПЭТН до 298 К, не обнаружены

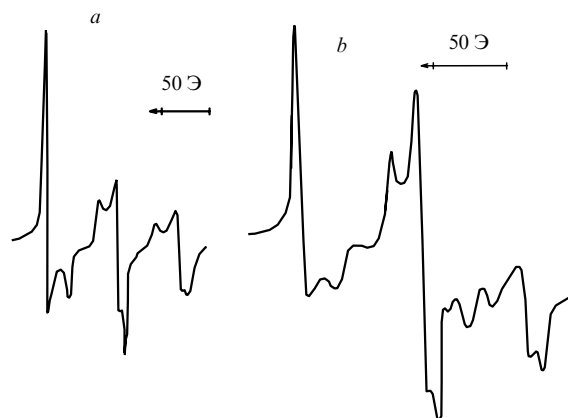


Рис. 7. Сигнал ЭПР радикалов NO₂ в матрицах измельченных ПЭТН (а)⁶⁹; Ц4МНА (b)³⁵ при 77 К.

Таблица 1. Параметры g -тензора молекул NO_2 при температуре 77 К (см.³⁵)

Матрица	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	g_{av}
Лед ^a	2.0066	1.9920	2.0022	2.0003
Аргон ^a	2.0037	1.9900	2.0037	1.9991
ПЭТН	2.0065	1.9915	2.0025	2.002 ± 0.0005
Ц4МНА	2.0065	1.9925	2.0035	2.008 ± 0.0005
Ц3МНА	2.006	1.992	2.003	2.000 ± 0.001

^a Значения взяты из работы ⁷⁰.**Таблица 2.** Параметры СТС (Гс) сигнала ЭПР-радикала NO_2 при 77 К (см.³⁵)

Матрица	$-B_{xx}$	$-B_{yy}$	$-B_{zz}$	A_{iso}^b
Лед ^a	6.28	2.24	13.33	56.88
Аргон ^a	-3.6	7.2	3.6	54.2
ПЭТН	4	7	11	55
Ц4МНА	5	7	12	$56 (\pm 1)$
Ц3МНА	4	8	12	56

^a Значения взяты из работы ⁷⁰.^b $A_{iso} \approx (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$.

диоксид азота или его димер,³⁵ а зарегистрированы лишь пики, соответствующие продуктам распада молекулы ПЭТН: H_2O , CO , CO_2 , N_2 . Наблюдавшийся пик $m/e = 30$ может принадлежать NO как побочному продукту деструкции, образуемому в незначительных количествах при взаимодействии NO_2 и «парных» радикалов. Большая часть радикалов NO_2 и продуктов их реакции с неустойчивыми фрагментами исходных молекул может оставаться закапсулированной в матрице исследуемого кристаллического вещества, о чем свидетельствует сохранение 30% парамагнитных центров в ПЭТН, нагретом до 373 К.

Высказано предположение,^{35, 69} что деструкция молекул ПЭТН с отрывом групп NO_2 происходит в результате воздействия излучений (эмиссии электронов, рентгеновского и оптического излучений и др.), возникающих при разрушении кристаллов. Подтверждением правильности данного предположения может служить тот факт, что в механически активированных твердых телах наблюдается аномально высокий радиационный выход.

Авторы работ ^{71, 72} исследовали электронную структуру ряда органических соединений, способных быстро экзотермически разлагаться, и изменения в них, происходящие при импульсных механических воздействиях. Рассмотрены основное стабильное состояние, структурные особенности которого определяют поглощение и распределение энергии, а также различные нестабильные состояния, возникающие в результате ударных нагрузок. Проведено сравнение таких характеристик как радиохимический выход радикалов NO_2 (G_R) и первичный радиохимический выход возбужденных молекул (G_o) для трех групп органических веществ — нитрамин, нитроароматических соединений и эфиров азотной кислоты. Здесь G_R соответствует числу частиц NO_2 на каждые 100 эВ поглощенной энергии излучения, определяемых методами ЭПР при 77 К; G_o — число возбужденных молекул NO_2 в фиксированном диапазоне энергии на каждые 100 эВ энергии излучения.

Первичный радиохимический выход определяли методом УФ-спектроскопии (в диапазоне 195–360 нм) и теоретически, используя полуэмпирический метод расчета ППДП/2. Преимущества теоретического расчета заключались в том, что величина G_o для молекул органических веществ вычислялась применительно к кристаллическому состоянию (табл. 3).

Как правило, вещества с более высокой вероятностью инициирования быстрого экзотермического разложения при импульсном нагружении (ударе) обладают более высоким значением G_R и низким G_o . Это означает, что в органических соединениях с малой радиационной стойкостью легче вызвать быструю экзотермическую реакцию путем механического воздействия.

Для расчета авторы работ ^{71, 72} брали только органические вещества, строение которых надежно доказано. Распределение плотностей электрического заряда, полученное полуэмпирическим методом INDO, представлено в табл. 4, где указаны асимметрия заряда на единицу длины связи $\Delta c^0/l$ для наиболее поляризованных связей $\text{R}-\text{NO}_2$, а также приведены значения энергии ионизации ^{71, 72}. Как видно, для всех связей $\text{R}-\text{NO}_2$ асимметрия распределения заряда колеблется в пределах 0.5–1.1. Нитраминные $\text{N}-\text{NO}_2$ и эфирные связи $\text{O}-\text{NO}_2$ сильнее поляризованы, чем связи $\text{C}-\text{NO}_2$, стабилизированные за счет резонанса связей бензольного кольца. Сравнение данных табл. 4 для веществ с родственными функциональными группами показало, что параметр $\Delta c^0/l$ недостаточен для прогнозирования вероятности инициирования быстрого экзотермического разложения. Отсюда можно сделать вывод: исходя только из параметров структуры основного стабильного состояния нельзя адекватно оценить генезис разложения молекул исследуемых веществ. Авторы работ ^{71, 72} предположили, что распределение энергии, поглощенной при механическом воздействии, полнее отражает изменение параметра $\Delta c^0/l$ в различных возбужденных состояниях.

Возбужденные состояния также были рассчитаны с помощью квантовохимических методов.^{71, 72} Оказалось, что классификация нитраминов по асимметрии заряда на единицу длины связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в возбужденном состоянии совпадает с классификацией по величине вероятности инициирования разложения при импульсном нагружении. Результаты работ ^{71, 72} позволили выделить два основных критерия для оценки поведения нитраминов и нитроароматических соединений при инициировании в них реакции импульсными механическими воздействиями — электронную структуру в основном состоянии и способ распределения поглощенной энергии.

IV. Влияние газовой среды на инициирование реакций быстрого экзотермического разложения

Если допустить, что протекание механохимических реакций каким-то образом связано с возникновением газового разряда в развивающейся трещине, то можно ожидать, что состав и давление газовой среды способны существенно повлиять на инициирование реакций быстрого экзотермического разложения органических молекулярных кристаллов при механических воздействиях.

В работах ^{33, 35, 73–75} исследовалось влияние давления атмосферного воздуха, чистых кислорода и азота (в диапазоне давлений 10^{-3} – 10^{-5} Па), а также аргона и гелия (при различных концентрациях в них воздуха как примеси) на вероятность инициирования разложения Ц3МНА, Ц4МНА, ПЭТН, ТНФА, ПБ. Испытания проводили в режиме импульсного нагружения (за время $\sim 10^{-3}$ с) и импульсной разгрузки (за время $\sim 10^{-4}$ с). Результаты экспериментов показали, что в диапазоне давлений воздуха 10^2 – 10^5 Па не наблюдается изменений вероятности инициирования W

Таблица 3. Радиохимический выход молекул NO₂ и выход возбужденных молекул^{71, 72}

Нитросоединение	G_R	$\frac{G_o(\text{расчет})}{G_o(\text{расчет}) [\text{ЦЗМНА}]}$	$\frac{G_o(\text{эксперимент})}{G_o(\text{эксперимент}) [\text{ЦЗМНА}]}$	
			метанол ^a	ацетонитрил ^a
ПЭТН	3.80	0.87	0.60	—
ЦЗМНА	0.9	1	1	1
Ц4МНА	—	1.02	—	—
(δ -модификация)				
Ц4МНА	0.8	1.03	1.08	1.17
(β -модификация)				
Ц4МНА	—	1.03	—	—
(α -модификация)				
ЭДНА	0.3	1.06	1.08	—
ЗНФНА	0.006	1.55	1.58	1.45
ТНА	$< 10^{-3}$	1.56	1.83	1.82
ТАТНБ	0.01	2.01	—	2.15
ТНБ	$< 10^{-3}$	2.09	2.25	2.18

^a Растворитель.**Таблица 4.** Потенциал ионизации и максимальная асимметрия заряда в основном состоянии в нитраминах и нитроароматических соединениях^{71, 72}

Вещество	Потенциал ионизации, эВ	Связь	Асимметрия заряда	Асимметрия заряда на единицу длины связи
ЦЗМНА	14.83	N ₁ —NO ₂	1.044	0.764
Ц4МНА	13.49	N ₈ —NO ₂	0.937	0.673
(δ -модификация)				
Ц4МНА	13.80	N ₂ —NO ₂	0.889	0.650
(β -модификация)				
Ц4МНА	13.62	N ₁ —NO ₂	0.902	0.662
(α -модификация)				
ЗНФНА	12.98	N—NO ₂	0.841	0.624
		C ₂ —NO ₂	0.608	0.409
ЭДНА	13.76	N—NO ₂	0.880	0.676
ТНА	12.90	C ₆ —NO ₂	0.673	0.461
ТНБ	13.64	C ₅ —NO ₂	0.575	0.391
ТАТНБ	11.98	C ₁ —NO ₂	0.820	0.579
ПЭТН ^a	—	—	—	0.645

^a Сложный эфир азотной кислоты.

(рис. 8), в области давлений воздуха 0.1–1 Па отмечено значительное снижение величины W , а при давлении 10^{-2} Па величина W близка к нулю. Эта закономерность качественно одинакова для всех исследованных веществ, хотя у ПБ она выражена слабее. При обоих видах нагружения (импульсного нагружения и разгрузки) зависимости вероятности инициирования разложения от давления воздуха идентичны.

При проведении экспериментов в среде чистых кислорода и азота обнаружено, что в кислороде величина W в значительной степени зависит от давления этих газов в диапазоне

давлений 1–10³ Па и что в кислороде она выше, чем в азоте (рис. 9). При испытаниях в аргоне и гелии при парциальных давлениях воздуха в пределах 10⁻¹–10³ Па найдено, что вероятность инициирования быстрого экзотермического разложения органических молекулярных кристаллов значительно ниже, чем в атмосфере воздуха, кислорода или азота. Концентрация воздуха оказывает сильное влияние на механохимический процесс разложения исследуемых веществ. Отмечено, что при равных величинах давления атмосферного воздуха значения W заметно меньше, когда камеру после вакуумирования заполняли инертным газом до общего давления 10⁵ Па. Аргон подавлял процесс инициирования сильнее гелия.

Создание вакуума в системе нагружения образцов (разрежение газа менее 1 Па) является распространенным способом предотвращения газоразрядных процессов.⁷⁶ В этом аспекте экспериментальные результаты наших работ^{33, 35, 73–75} свидетельствуют в пользу того, что газовый разряд в развивающейся трещине является важным звеном в процессе инициирования быстрых реакций экзотермического разложения органических веществ при механическом воздействии. В работе⁷³ указывалось, что сравнение экспериментальных данных по испытаниям исследуемых веществ в газовых средах с кривой Пашена некорректно, так как закон Пашена справедлив только для разряда в постоянном электрическом поле при давлениях газа свыше 10 Па и расстоянии между электродами больше 10⁻³ м.^{8, 77} Электрические разряды в развивающейся трещине возникают в газовом потоке в сильно неоднородном электрическом поле с «импульсным» включением при очень малых расстояниях между стенками трещины (микрон и доли микрон). Кривая Пашена устанавливает зависимость только между пороговым потенциалом пробоя и произведением давления газа на межэлектродное пространство (расстояние), но не дает никакой информации о характере и интенсивности газоразрядного процесса.^{8, 77}

V. Иницирование быстрых реакций, протекающих в форме взрыва

Чтобы проанализировать взаимосвязь между механохимическими процессами и механоэмиссионными явлениями и

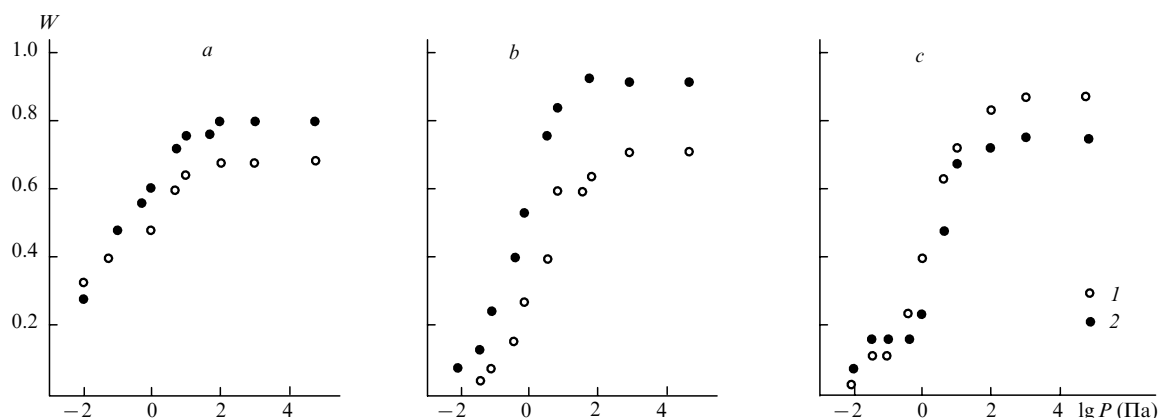


Рис. 8. Зависимость вероятности инициирования быстрого экзотермического разложения ПБ (а), ЦЗМНА (b) и Ц4МНА (с) от давления воздуха^{35, 75} при импульсном нагружении (1) и импульсной разгрузке (2)

определить роль последних в процессах инициирования быстрых экзотермических реакций, необходимо рассмотреть существующие концепции инициирования механохимических реакций в твердых органических веществах.

Применительно к типичным органическим взрывчатым веществам в нашей стране наибольшее распространение до недавнего времени получили тепловые теории инициирования быстрых экзотермических реакций. Достижением тепловых теорий применительно к типичным взрывчатым веществам следует считать, на наш взгляд, следующие выводы.

1. Обязательным предварительным актом инициирования реакций разложения является прочностное (когезионное или адгезионное) разрушение.

2. Инициирование химической реакции при механическом воздействии рассматривается как микроочаговый процесс.

3. Микроочаги инициирования локализованы в зоне разрушения. Эти теории базируются на представлении о возникновении в твердом веществе при механических воздействиях локальных очагов разогрева, так называемых «горячих точек», от которых при достижении критических

параметров (размер, температура, индукционный период) происходит зажигание окружающей конденсированной фазы. Далее реакция разложения протекает в форме ускоряющегося горения и детонации.^{78–86} Предлагались различные механизмы возникновения «горячих точек» — вязкий разогрев при быстром течении твердого вещества под давлением, адиабатическое сжатие газовых включений, сухое трение твердых примесей. Но они не получили в дальнейшем удовлетворительного экспериментального и теоретического подтверждения. Среди тепловых теорий наибольшее признание получила теория инициирования, которая указывает на хрупкое разрушение органического вещества в конденсированной фазе как на причину формирования теплового очага.^{78, 81, 83–86} В этой теории использованы следующие упрощения и допущения: твердое кристаллическое вещество считают сплошной изотропной средой с некоторыми обобщенными характеристиками, к которой применимы законы теории сопротивления материалов; разложение вещества в «горячей точке» является только твердофазной химической реакцией; химические реакции в «горячей точке» подчиняются законам аррениусовой кинетики.

Таким образом, тепловые теории не рассматривают разрушение органических кристаллов на атомно-молекулярном уровне и не учитывают, что при нагружении образцов механические свойства последних могут варьироваться в довольно широких пределах в зависимости от дефектности кристаллов, химической чистоты, кристаллических модификаций, габитуса и др. Вне поля зрения тепловых теорий остаются электрофизические явления и физико-химические превращения органических веществ, сопровождающие разрушение кристаллов.

Пластическая деформация является подготовительной стадией образования трещин по локальным зонам (полосам скольжения).^{87, 88} Все это приводит к тому, что законы классической теории сопротивления материалов в данной ситуации малопригодны.

Тепловые теории, по нашему мнению, не учитывают собственно первичное инициирование химических реакций, т.е. вопрос о том, каким образом механическое воздействие на кристалл органического вещества становится причиной химических изменений и превращений. Кроме того, они не дают удовлетворительного обоснования появления высокотемпературных очагов разогрева при разрушении твердых тел, хотя качественно описывают процесс распространения реакций в тепловом режиме (горение, переход в детонацию).

В работах^{49, 89} предложена теория «короткоживущих активных центров», которые возникают на свежесформирован-

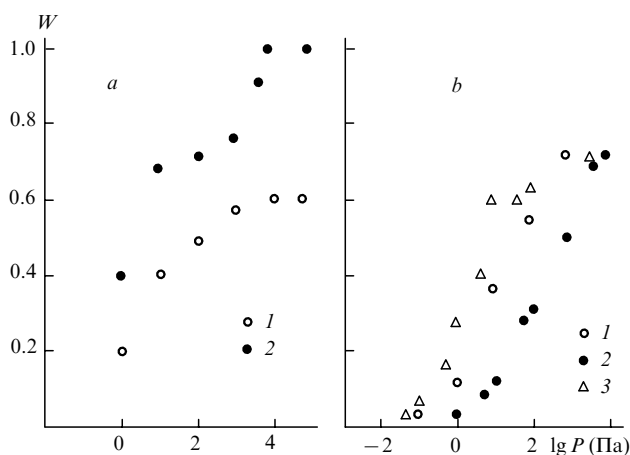


Рис. 9. Влияние природы газовой среды на вероятность инициирования быстрого экзотермического разложения ЦЗМНА.⁷⁴ а — давление чистого азота (1) и чистого кислорода (2); б — влияние парциального давления примеси воздуха в среде гелия (1) и аргона (3) (для сравнения в вакууме (2))

ной поверхности разрушения твердого тела. Она отождествляет релаксационные процессы с самопроизвольной гибелью этих центров (радикалов, разорванных связей) в вакууме и с гибелью в результате взаимодействия с молекулами окружающего газа в химически активной среде. Теория «активных центров» вполне удовлетворительно описывает картину механохимических процессов, происходящих в гомополярных кристаллах, где обязательным следствием механического разрушения будет разрыв ковалентных связей.

Необходимо обратить внимание на то, что в данной модели важная роль отводится газовой среде, а ее состав и давление в значительной степени определяют течение химических реакций на свежей поверхности разрушения. Однако эта модель не рассматривает возможности активации самой газовой среды при возникновении и развитии трещин, когда наблюдается эмиссия электронов, излучения в различных областях спектра, газовый разряд с образованием возбужденных молекул, ионов, атомов.

Авторы работ^{90–94} применительно к процессам низкотемпературной химии использовали модель самоактивирующейся твердой матрицы. Самоактивация происходит за счет химической реакции и действия механических напряжений в замороженных реагентах. В этих работах изложены теоретические представления, трактующие явление низкотемпературного взрыва смесей хлора и углеводородов, предварительно подвергнутых облучению. Предполагается, что механическая энергия, которая накапливается в твердом теле, непосредственно создает условия для ускорения химических процессов, снижая величину энергии активации. Такая модель протекания быстрых низкотемпературных реакций в твердом теле базируется на классической кинетической теории Аррениуса. Однако в работе⁹⁵ экспериментально установлено, что нагружение образца в режиме всестороннего сжатия до давления 0.6 ГПа затрудняет течение криохимических реакций в твердой матрице, предварительно активированной фото- и гамма-облучением, что не согласуется с концепцией прямого воздействия механической энергии деформируемого образца на химический процесс.

В работах^{95–100} высказаны представления о природе автоволновых самопроизвольно развивающихся высокоскоростных режимах криохимических превращений. Предполагается, что после механического воздействия на предварительно облученный твердый образец возникает и распространяется узкая зона с развитой сетью свежесформированных трещин, на поверхности которых или вблизи них протекают химические реакции, создающие условия для дальнейшего интенсивного трещинообразования в соседней зоне матрицы. В результате движения по твердому образцу зоны с сильно развитой сетью свежих трещин происходит как бы послойное диспергирование вещества в бегущем поле механических напряжений. Предложенная модель включает в себя замкнутую обратной связью последовательность процессов, сопровождающихся преобразованием механической энергии в химическую, т.е. химическая реакция приводит к дальнейшему хрупкому разрушению образца из-за плотностных или температурных градиентов, создающих разрушающие образец напряжения.[†]

Некоторая часть энергии экзотермического процесса как бы аккумулируется в матрице в виде механических деформаций, и непрореагировавшая часть образца переходит в этот момент в неравновесно-напряженное состояние. Затем через стадию хрупкого разрушения происходит преобразование механической энергии в химическую, т.е. возникают реакции на поверхностях разрушения и вблизи них. Предварительное облучение создает в замороженной матрице «активные центры» двух типов — физические и химические. Физические — это локальные «возмущения» механических напряжений,

связанные с появлением в кристаллической решетке продуктов распада, которые влекут за собой рост концентрации кристаллических дефектов, а также центры зарождения новых фаз. Химические «активные центры» — радикалы или фрагменты исходных молекул. Формально в предложенной модели⁹⁵ процесс высокоскоростных криохимических превращений выглядит аналогично детонации в ее классическом гидродинамическом описании, хотя физическая природа этих двух явлений, безусловно, различна. В облученной матрице замороженных реагентов механическое разрушение является своего рода спусковым крючком, вызывающим возникновение и развитие автоволнового режима химического превращения.

В работе¹⁰¹ описаны твердофазные химические реакции без образования газообразных продуктов за время менее 10^{-7} с (на наковальнях Бриджмена при высоких давлениях со сдвиговой деформацией), сопровождающиеся возникновением и распространением мощной детонационной волны. Взрывные разложение и синтез наблюдали в наковальнях Бриджмена при исследовании одноосного сжатия различных веществ.^{102–104} Эти химические реакции объясняют непосредственным переходом накопленной механической энергии в химическую без разогрева.

Для объяснения всего комплекса механоэмиссионных явлений с позиции одной общей модели была предложена теория «магма-плазмы» («трибо-плазмы»), в которой зона разрушения в твердом теле представляется как очаг особой плазмы.^{6,9,10} Наличие плазменного состояния подтвердилось широким спектром характерных для него электронных и электромагнитных излучений. В зоне таких высокоэнергетических состояний возможно протекание различных химических реакций, которые неосуществимы при обычном разогреве.

Применительно к веществам, способным быстро экзотермически разлагаться при механических воздействиях, нами была предложена плазмохимическая концепция,⁷⁴ в которой можно выделить два наиболее важных аспекта. Первый — активизация свежей поверхности в результате разрушения твердого тела. Второй — активизация газовой среды вблизи свежей поверхности под воздействием механоэмиссионных явлений.

Хрупкое разрушение кристаллических тел, протекающее в форме трещинообразования, является результатом сложного взаимодействия дефектов кристаллической решетки, в первую очередь, дислокаций.⁸⁷ Возбужденная свежая поверхность с высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки обладает мозаичным микрорельефом электрических полей.¹⁵ Электроны, которые эмитируют с новой поверхности, попадая на противоположную стенку трещины при ее развитии, могут вызвать различные радиационные повреждения, деструкцию молекул с образованием фрагментов и радикалов, ионизацию, возбуждение молекул органического вещества, появление вторичных излучений.¹ Вторичные электромагнитные и электронные излучения также способны вызывать дальнейшие радиационные процессы в веществе. Активизация газовой фазы в результате ионизации, диссоциации, возбуждения атомов и молекул, реакций прилипания электронов и др. под действием электронов и электромагнитных волн приводит к образованию частиц с высокой реакционной способностью.^{8,105}

Активированная газовая плазма может взаимодействовать со свежей поверхностью, что должно приводить к дальнейшему распаду молекул органической твердой фазы и различным химическим реакциям на стенках трещины. Поскольку распад молекул исследуемых органических веществ сопровождается выделением энергии, то этот процесс будет развиваться и приводить к образованию некоторого критического очага, в области которого дальнейшее химическое разложение может быть описано в рамках тепловой теории.⁸²

[†] Автоволновой механизм самоактивации процесса криополимеризации изложен в обзоре⁹⁹.

На всех стадиях развития рассматриваемого процесса обязательно наблюдаются релаксационные явления, различные по механизму. В газовой плазме активные частицы взаимодействуют с другими молекулами и атомами, что приводит к передаче заряда, энергии возбуждения, колебательных энергий и др.^{8,105} При формировании критического теплового очага возможно протекание тепловой релаксации за счет теплопроводности и конвекции.

В работе³⁵ приведена схема, отражающая общие черты высокоскоростных реакций, протекающих при механических воздействиях на твердые тела. Эта схема применима к реакциям, происходящим в наковальнях Бриджмена, в роликовых приборах при импульсном нагружении и разгрузке, а также к низкотемпературному взрыву и др. Вызванная механическим воздействием пластическая деформация в сочетании с высоким давлением приводит к образованию свежей поверхности с высокой концентрацией кристаллических дефектов. Под воздействием различных излучений, сопровождающих этот процесс, возможно, возникают локальные зоны на поверхности и в приповерхностном слое вещества с за критической плотностью активных частиц. Такими активными частицами могут быть радикалы, ионы, точечные дефекты и др. Иницирование реакций в этих локальных зонах в дальнейшем приводит к их распространению по всему объему образца, т.е. из микроочагов формируется микрообласть взрывчатого превращения. Распространение реакции по веществу будет определяться такими факторами, как его химическая природа, особенности строения и осуществляться в тепловом режиме⁸² или в форме автоволнового процесса.⁹⁵

VI. Заключение

Высокоскоростные химические реакции в твердой матрице (в частности, при формировании взрыва), по нашему мнению, протекают в три этапа, которые принципиально отличаются по своей физико-химической природе.

Первый этап — возникновение активных частиц под воздействием комплекса механоэмиссионных явлений. В этом случае справедливо применение законов радиационной и фотохимии с учетом импульсного режима протекания процесса разложения органических молекулярных кристаллов или других веществ.

Второй этап — взаимодействие активных частиц с «неактивными» атомами и молекулами, когда энергия подводится не в виде тепла, а посредством электронного, ионного и фотонного ударов, взаимодействием с электронно-возбужденными атомами и молекулами (плазмой) в условиях наложения электрических полей, создаваемых на свежей поверхности разрушения.

Третий этап — распространение реакций разложения органических веществ по всему объему.

Термодинамически неравновесная система, содержащая высокоактивные частицы (электроны, ионы, радикалы и др.), возникающая при механическом воздействии на твердые тела, способствует существенно иному, чем в обычной тепловой химии, протеканию процессов.^{106–108} Характерными особенностями этих процессов являются следующие:^{106–108} высокая локальная объемная и поверхностная плотности энергии; неравновесность (немаксвелловские, немольмановские функции распределения частиц системы по энергии поступательного движения и по заселенности квантовых уровней); сближение и перекрывание характеристических времен физических явлений и химических процессов; ведущая роль в химических процессах электронов, ионов, возбужденных молекул, радикалов, которые не играют существенной роли в традиционной кинетике; многоканальность процессов в реагирующей системе.

Традиционная кинетическая теория химических реакций и теория абсолютных скоростей реакции в этих случаях не

применимы. Поступательная, вращательная и колебательная энергии молекул и атомов могут сильно различаться, компоненты системы могут иметь различные температуры. Возможен даже случай, когда к высокоскоростным химическим реакциям вообще нельзя применить понятие «температуры». Классическая химическая кинетика в данном случае не работает, а выражение для константы скоростей химических реакций теряет смысл.¹⁰⁸

Доля вещества, участвующего во втором этапе формирования взрыва, зависит от общей площади поверхностей разрушения в образце. При интенсивном образовании трещин и быстром диспергировании значительная часть вещества будет принимать участие в химических реакциях, кинетика которых отличается от «аррениусовой». Этим и объясняются особые, нетипичные продукты механохимических реакций, часто наблюдаемые экспериментально.

Третьим этапом формирования взрыва является распространение реакции разложения по всему объему вещества. В зависимости от условий этот этап может идти в тепловом режиме и удовлетворительно описываться кинетикой Аррениуса, либо протекать в форме автоволнового процесса, как это наблюдается при низкотемпературных взрывах.^{95–100}

Длительное время исследователи избегали упоминать при рассмотрении различных моделей некоторые надежные экспериментальные данные, так как они не находили приемлемого объяснения. Например, тем, кто проводил опыты по иницированию взрыва в типичных взрывчатых веществах, известно, что частицы твердых примесей существенно повышают вероятность иницирования процесса разложения (чувствительность) при механических воздействиях. Аналогично действуют контактирующие с образцом металлические поверхности при снижении чистоты их обработки, т.е. при увеличении микрошероховатости.^{35,109} Существующие в настоящее время теории иницирования не способны удовлетворительно объяснить эти, казалось бы, простые явления. Предлагаемая нами концепция трехэтапного развития взрывного процесса разложения органических веществ легко объясняет указанные зависимости. Частицы твердых примесей, микронеровности твердых плоских поверхностей являются факторами, интенсифицирующими процесс образования трещин, что, в свою очередь, стимулирует значительное возрастание площади поверхности разрушения в образце и протекание химических реакций в их зоне на втором этапе формирования взрыва.

Разделение этих трех, принципиально различных по своей природе этапов высокоскоростных химических превращений, происходящих при механических воздействиях, на наш взгляд, может помочь устранить возникающие между исследователями разногласия, когда законы, справедливые для одной стадии, пытаются распространить на весь процесс механохимических превращений в веществе.

Химические превращения при механическом воздействии на неорганические кристаллы имеют свои особенности.

Так, в работе¹¹⁰ найдено, что при механическом разрушении ряда солей натрия образуются иные газообразные продукты, чем при термическом разложении. Различия в регистрируемых газообразных продуктах объясняются авторами возникновением в вершине образцов трещин короткоживущих высоковозбужденных ионов и радикалов, которые при рекомбинации образуют низкомолекулярные продукты.

В работе¹¹¹ отмечено нарушение стехиометрии на сколе кристалла LiF. При этом имеет место металлизация поверхности после разрушения вследствие образования σ -центров вблизи дислокационной ступеньки на расстоянии, не превышающем критического радиуса оже-ионизации дислокационного электрона. Акцепторные σ -центры могут создавать с полимером (в частности, с поливинилхлоридом) поверхностные химические (необратимо связанные) комплексы с переносом заряда.¹¹²

В кристаллах LiF обнаружено¹¹³ влияние концентрации точечных дефектов (F-центров) на адгезию металлов (золото, серебро, медь) при объемной плотности F-центров, равной $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и поверхностной плотности $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Адгезионное взаимодействие объясняется возникновением связи Li⁰ — металл.

В работе¹¹⁴ установлено появление на свежей поверхности скола ионного кристалла дефектов типа F-центров.

Эмиссия отрицательно (O^- , O^{2-}) и положительно (Cu^{2+}) заряженных частиц наблюдалась при расколе сверхпроводников.¹¹⁵ Авторы объясняют этот эффект электронно-дырочной рекомбинацией поверхностных активных центров с участием ионов меди и нейтрального кислорода, диффундирующего из объема керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при вакуумном отжиге. Активные центры возбуждались как механическим путем (скол в вакууме), так и ионизационным облучением образцов.

Экситонные и дислокационные процессы, протекающие при механохимической диссоциации ионных кристаллов рассмотрены в работе.¹¹⁶

Появление на свежееобразованных при механическом разрушении поверхностях диэлектриков избыточного заряда является следствием возникновения дополнительных дефектов. Как уже говорилось, плотность зарядов на свежем сколе кристалла может достигать пробойных значений ($10^8 - 10^9 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$).¹⁵ Авторы работы¹¹⁷ наблюдали образование протяженных дислокаций в кристалле щелочных галогенидов после воздействия сильного электрического поля ($\sim 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$), что обусловлено механическими напряжениями, уже существующими в образце и проявляющимися при наложении электрического поля (прикладывалось как импульсное, так и постоянное напряжение). Авторы статьи¹¹⁸ установили агрегацию примесно-вакансионных пар с дислокациями в кристалле хлорида натрия, легированного ионами Ca^{2+} , стимулированную электрическим полем.

Авторы работы¹¹⁹ исследовали масс-спектрометрическим методом десорбцию ионов K^+ и Na^+ и кластерных ионов с поверхности кристаллов хлоридов калия и натрия в сильном электрическом поле.

Данные работы¹²⁰ свидетельствуют о принципиальной возможности регулирования с помощью сильных электрических полей кинетики химических превращений в перхлорате аммония (ПА), происходящих с участием дислокаций. Эффект воздействия электрического поля на термическое разложение монокристаллов ПА объясняется в рамках дислокационной модели развития реакционных центров. Увеличение скорости роста этих центров при наложении электрического поля может быть обусловлено кулоновским взаимодействием внешнего электрического поля и заряженных дислокаций краевого типа, движущихся и размножающихся под действием механических напряжений в кристалле при выделении газообразных продуктов разложения ПА.

Электрическое поле вызывает старение твердых диэлектриков,¹²¹ инициирование ионных процессов полимеризации.¹²² В работе¹²³ было показано, что длительное нагружение твердых полимеров (полистирол, органическое стекло) импульсным электрическим полем напряженностью $5 \cdot 10^7 - 10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ вызывает накопление в материале объемных зарядов (поле до $1.7 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$). Одновременно происходит зарождение и развитие микротрещин, приводящее к образованию либо зоны разрушения, соизмеримой с межэлектродным расстоянием (1–2 мм), либо древовидного канала дендрита.

Пленки полиэтилена (ПЭ), выдержанные в поле $2 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ в течение 5–60 ч, обнаруживают деструкцию макромолекулярных цепей.¹²⁴ Появление в ПЭ кислородсодержащих групп ($\text{C}=\text{O}$) при воздействии электрического поля описано в работе¹²⁵. Под действием сильного электрического поля в ПЭ образуются свободные радикалы двух типов, предшествующие пробое, которые ускоряют процесс

разрушения полимерного диэлектрика.¹²⁶ Появление радикалов, по мнению авторов работы¹²⁶, является следствием локального разогрева образца, а также развития ионизационных процессов в полимере.

В работе¹²⁷ обсуждаются начальные стадии разрушения полимеров под действием механических нагрузок и электрического поля. Рассмотрены механизмы разрыва макромолекул в этих полях, включающие ионизацию макромолекул в результате туннельного перехода электронов и последующий распад положительно заряженных макроионов. Авторы делают заключение о «перекрестном» влиянии механических и электрических полей. По мнению авторов, приложение электрического поля к механически нагруженному полимеру должно ускорять стадию туннельной ионизации макромолекул, а механическое нагружение — стадию флуктуационного распада макроионов в электрическом поле. Однако в реальных случаях используемое внешнее поле не должно заметно влиять на туннельный эффект. Механическая прочность (долговечность) снижается в электрическом поле, а электрическая прочность уменьшается под действием механической нагрузки.¹²⁷

Исследование динамики выхода носителя заряда из дипольной ловушки (аналог элементарного акта химической реакции) в полимерной матрице под действием электрического поля проведено методом Монте-Карло.¹²⁸ Авторы предлагают ряд экспериментов для проверки данного расчета.

Испускание отрицательно и положительно заряженных частиц с твердых тел неорганической и органической природы изучали в работе¹²⁹ при коррозии металлов и температурном воздействии на полимеры различной природы (циклов «охлаждение до криогенных температур — нагревание»). Автор статьи¹²⁹ считает, что независимо от способа возбуждения эмиссия заряженных частиц вызывается одними и теми же явлениями, аналогичными известным в эмиссионной электронике процессам оже-релаксации и оже-рекомбинации при атомных и ионных столкновениях на поверхностях. Энергия, выделяемая при этих экзотермических процессах является причиной низкотемпературной («допороговой») эмиссии заряженных (и нейтральных тоже) частиц. Другими словами, разрыв химической связи при коррозии (электрохимический процесс образования ионов металлов), а также криолизе полимеров приводит к разделению образующихся зарядов с последующей их рекомбинацией, сопровождающейся выделением энергии, необходимой для выхода зарядов. Такой подход следует из развития физико-химической концепции экзоэмиссии.⁴⁰

В работах^{130, 131} показано, что экзоэмиссия является чувствительным способом контроля за начальными стадиями разрушения полимерных материалов при механическом (и радиационном) воздействиях, а также циклов охлаждения — нагревание. В работах^{36, 132} установлено, что эмитируемые при механическом воздействии на твердые тела (диэлектрики, металлы, полимеры) электроны способны вызывать диссоциативную ионизацию молекул воды, адсорбированных на поверхностях.

Отмеченные выше работы однозначно указывают на взаимосвязь между механоэмиссионными явлениями и механохимическими процессами. Игнорирование влияния электроэмиссионных явлений на протекание химических процессов и превращений при механическом воздействии на твердые тела по меньшей мере некорректно.

Основные величины потоков электронов, ионов, других заряженных и высокоэнергетических частиц и электромагнитного излучения наблюдаются в короткое время продвижения магистральной трещины в образце твердого тела ($\sim 10^{-6} \text{ с}$), и их не всегда удается зарегистрировать в эксперименте. Тем не менее они, несомненно, оказывают воздействие на структурные изменения и химические взаимодействия вблизи заряженной свежей поверхности

разрушения. Наличие избыточного заряда на сколах твердых тел, особенно диэлектриков, должно сказываться на химических реакциях при механических напряжениях. (Появление избыточного заряда на поверхности разрушения твердого тела объясняется их повышенной дефектностью, отклонением от стехиометрии.) Поэтому при рассмотрении механохимических реакций в твердых телах необходимо, как представляется, учитывать и электроэмиссионные явления. Будут ли они иметь определяющее значение? Ответ на этот вопрос следует искать в каждом конкретном случае воздействия механического напряжения на то или иное твердое тело, учитывая условия эксперимента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 93-05-12-159.

Литература

1. Б.В.Дерягин, Н.А.Кротова, В.П.Смилга. *Адгезия твердых тел*. Наука, Москва, 1977
2. Д.М.Мамбетов. *Электрические явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел*. Мектеп, Фрунзе, 1973
3. Н.К.Барамбойм. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1978
4. J.T.Dickinson, E.E.Donaldson, M.K.Park. *J. Mater. Sci.*, **16**, 2897 (1981)
5. В.А.Клюев, А.Г.Липсон, Ю.П.Топоров, А.Д.Алиев, А.Е.Чалых. *Письма в ЖТФ*, **10** (18), 1135 (1984)
6. Г.Хайнике. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
7. Ю.А.Хрусталева. *Коллоидн. журн.*, **54** (5), 6 (1992)
8. Ю.П.Райзер. *Физика газового разряда*. Наука, Москва, 1987
9. P.A.Thiessen. *Z. Chem.*, **5**, 162 (1965)
10. P.A.Thiessen, K.Meyer, G.Heinicke. In *Grundlagen Tribochemie*. Akademie Verlag, Berlin, 1967. P.194
11. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
12. *Тез. докл. X Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел*. МЛТИ, Москва, 1986
13. *Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т.1,2. Чернигов. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1990*
14. Ю.И.Головин, Т.П.Дьячек, В.И.Орлов, Ю.И.Тялин. *Физика твердого тела*, **27**, 1110 (1985)
15. Г.И.Дистлер, В.П.Власов, Ю.М.Герасимов, С.А.Кобзарева, Е.И.Кортукова, В.Н.Лебедева, В.В.Москвин, Л.А.Шеняевская. *Декорирование поверхности твердых тел*. Наука, Москва, 1976
16. В.М.Финкель, Ю.И.Тялин, А.Н.Колодин, Л.Н.Тялина. *Физика твердого тела*, **28**, 2908 (1986)
17. В.М.Финкель. *Физические основы торможения разрушения*. Металлургия, Москва, 1977
18. Ю.И.Головин, А.А.Шибков. *Физика твердого тела*, **28**, 3292 (1986)
19. G.Ja.Akimov, I.Ju.Prokhorov. *Phys. Status Solidi A*, **103**, 115 (1987)
20. Н.Н.Гершензон, Д.О.Зилпимияни, П.В.Манджгаладзе, О.А.Похотелов, Э.Т.Челидзе. *Докл. АН СССР*, **288**, 75 (1986)
21. А.М.Занин, Д.П.Кирихин, В.В.Барелко, И.М.Баркалов, В.И.Гольдандский. *Докл. АН СССР*, **268**, 1146 (1983)
22. М.И.Молоцкий. *Физика твердого тела*, **18**, 1763 (1976)
23. M.I.Molotskii. *Sov. Sci. Rev., Sect. B. Chem. Rev.*, **13**, 85 (1989)
24. М.И.Молоцкий. *Физика твердого тела*, **19**, 642 (1977)
25. В.А.Закревский, А.В.Шульдинер. В кн. *Радиационно-стимулированные явления в твердых телах*. Изд-во УПИ, Свердловск, 1989. С.48
26. А.В.Полетаев, С.З.Шмурак. *Физика твердого тела*, **26**, 3567 (1984)
27. Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталева, В.М.Храпаль, Н.Ф.Семенин. *Журн. физ. химии*, **65**, 3068 (1991)
28. M.K.Orloff, P.A.Mullen, F.C.Rauch. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2189 (1970)
29. Е.Ю.Орлова. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Химия, Ленинград, 1973
30. Ю.А.Хрусталева, В.И.Савенко, И.И.Бардышев. В кн. *Радиационно-стимулированные явления в твердых телах*. Изд-во УПИ, Свердловск, 1989. С.59
31. M.H.Miles, J.T.Dickinson. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 924 (1982)
32. M.H.Miles, J.T.Dickinson, L.C.Jensen. *J. Appl. Phys.*, **57**, 5048 (1985)
33. В.М.Храпаль, Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталева, В.Я.Базотов, А.В.Александров. В кн. *Тез. докл. X Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел*. МЛТИ, Москва, 1986. С.31
34. Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталева, В.М.Храпаль. *Журн. физ. химии*, **63**, 1084 (1989)
35. Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталева, В.М.Храпаль. *Журн. физ. химии*, **64**, 1348 (1990)
36. А.П.Гай, М.П.Глазунов, Л.Т.Журавлев, Ю.А.Хрусталева, К.Я.Шенгелия. *Докл. АН СССР*, **277**, 388 (1984)
37. А.Н.Стрелецкий, П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **225**, 1118 (1975)
38. А.Н.Стрелецкий, А.Б.Пакович, П.Ю.Бутягин. В кн. *Докл. VIII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел*. Валгус, Таллин, 1986. С.29
39. Н.Г.Хаташвили. *Электромагнитное излучение при деформации и разрушении горных пород и кристаллов*. Мецниереба, Тбилиси, 1991
40. И.В.Крылова. *Успехи химии*, **55**, 2138 (1976)
41. И.В.Крылова. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **5** (1988)
42. М.Поуп, Ч.Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах. Т.1,2*. Мир, Москва, 1985
43. R.S.Knox, K.J.Teegarden. *Physics of Color Center*. (Ed. W.B.Fowler). Academic Press, New York, 1968
44. Дж.Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, Москва, 1974
45. Э.А.Силиньш. *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов*. Зинатне, Рига, 1978
46. П.Ю.Бутягин, А.М.Дубинская, В.А.Радциг. *Успехи химии*, **38**, 593 (1969)
47. А.М.Дубинская, А.Н.Стрелецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 615 (1982)
48. А.А.Бобышев. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
49. А.В.Быстриков. Дис. канд. физ.-мат. наук. МФТИ, Москва, 1978
50. В.А.Радциг. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1985
51. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **40**, 1935 (1971)
52. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
53. Ф.Боуден, А.Иоффе. *Быстрые реакции в твердых веществах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
54. P.G.Fox, I.Soria-Ruiz. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **317**, 79 (1970)
55. Ng.Weldam, J.E.Field, H.M.Hauser. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **637** (1976)
56. H.Valltrauer. *J. Hazard. Mater.*, **5**, 353 (1982)
57. J.Kimura, N.Kubota. *Propell. Expl.*, **5**, 1 (1980)
58. J.D.Cosgrove, A.L.Owen. *Combust. Flame*, **22**, 13 (1974)
59. M.Farber, R.D.Srivastava. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 307 (1979)
60. К.К.Андреев. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. Наука, Москва, 1966
61. F.J.Owens, J.Sharma. *J. Appl. Phys.*, **51**, 1494 (1980)
62. *Физика взрыва*. (Под ред. К.П.Станюковича). Наука, Москва, 1975
63. M.N.Miles, D.Gustaveson, K.L.Devries. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **27**, 198 (1982)
64. J.Sharma, F.J.Owens. *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 200 (1979)
65. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, А.Л.Бучаченко. *Журн. хим. физики*, **7**, 74 (1988)
66. А.А.Дадали, М.А.Кожушнер, И.П.Ластенко. В кн. *Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т.1. Чернигов. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1990* С.25
67. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, В.Г.Данилов, В.Д.Бланк, Л.М.Писаренко. *Журн. физ. химии*, **66**, 3076 (1992)
68. А.А.Дадали, И.П.Ластенко, В.В.Аксененков, А.Н.Иванов. *Журн. физ. химии*, **67**, 166 (1993)

69. Е.А.Варенцов, А.В.Быстриков, Ю.А.Хрусталеv, В.М.Храпаль. *Журн. физ. химии*, **62**, 1089 (1988)
70. П.Эткинс, М.Саймонс. *Спектры и строение неорганических радикалов*. Мир, Москва, 1976
71. A.Delpuech, I.Cherville. *Propell. Expl.*, **3**, 169 (1978)
72. A.Delpuech, I.Cherville. *Comportement des milieux denses sous hautes pressions dynamiques*. Paris, 1978
73. Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталеv, В.М.Храпаль. В кн. *Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т.1. Чернигов. ОИХФ АН СССР, Черногoловка*, 1990. С.146
74. Е.А.Варенцов, Ю.А.Хрусталеv, В.М.Храпаль. *Журн. физ. химии*, **62**, 2197 (1988)
75. Е.А.Варенцов, М.Ф.Соколов, Ю.А.Хрусталеv. *Журн. физ. химии*, **68**, 355 (1994)
76. И.Н.Сливков. *Электроизоляция и разряд в вакууме*. Атомиздат, Москва, 1972
77. Дж.Мик, Дж.Крэгс. *Электрический пробой в газах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960
78. Г.Т.Афанасьев, В.К.Боболев. *Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом*. Наука, Москва, 1968
79. Р.Н.Дремин. *Химическая энциклопедия. Т.1. Изд-во Сов. Энциклопедия*, Москва, 1988. С.363
80. А.П.Амосов, С.А.Бостанджиян, В.С.Козлов. *Физ. горения и взрыва*, **8**, 362 (1972)
81. Г.Т.Афанасьев, В.К.Боболев, Ю.Ф.Карабанов, В.Г.Щетинин. *Физика горения и взрыва*, **11**, 467 (1975)
82. Я.Б.Зельдович, Г.И.Баренблатт, В.Б.Либровин, Г.М.Махвиладзе. *Математическая теория горения и взрыва*. Наука, Москва, 1980
83. М.В.Лисанов, А.В.Дубовик. *Физика горения и взрыва*, **27**, 99 (1991)
84. А.В.Дубовик, М.В.Лисанов. *Физика горения и взрыва*, **21**, 87 (1985)
85. А.В.Дубовик, М.В.Лисанов, Е.А.Авдеев. *Хим. физика*, **5**, 539 (1986)
86. С.Ю.Афанасьев, Б.С.Сеплярский, А.П.Амосов. *Физика горения и взрыва*, **26**, 16 (1990)
87. *Современная кристаллография. Т.4*. Наука, Москва, 1981
88. Б.И.Смирнов. *Дислокационная структура и упрочнение кристаллов*. Наука, Москва, 1981
89. П.Ю.Бутиягин, А.В.Быстриков. В кн. *Материалы V Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т.1. СКTB «Дезинтегратор», Таллин*, 1977. С.63
90. В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, А.А.Овчинников, П.Г.Филиппов. *Письма в ЖЭТФ*, **32**, 429 (1980)
91. В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, А.А.Овчинников, П.Г.Филиппов. *Хим. физика*, **1**, 685 (1982)
92. В.А.Бендерский, В.М.Бескровный, Е.Я.Мисочко, П.Г.Филиппов. *Хим. физика*, **3**, 1172 (1984)
93. В.А.Бендерский, П.Г.Филиппов, А.А.Овчинников. *Докл. АН СССР*, **308**, 401 (1989)
94. V.A.Benderskii, A.A.Ovchinnikov, P.G.Pfilippov. *React. Solids*, **4**, 287 (1988)
95. В.В.Барелко, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, А.М.Занин. *Успехи химии*, **59**, 353 (1990)
96. И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, А.М.Занин, Д.П.Кирюхин. *Докл. АН СССР*, **296**, 891 (1987)
97. I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii, D.P.Kiryukhin, A.M.Zanin. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 247 (1983)
98. П.С.Можаяев, Д.П.Кирюхин, А.М.Занин, И.М.Баркалов. В кн. *Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т.1. Чернигов. ОИХФ АН СССР, Черногoловка*, 1990. С.89
99. И.М.Баркалов, Д.П.Кирюхин. *Успехи химии*, **63**, 514 (1994)
100. И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Успехи физ. наук*, **151**, 174 (1987)
101. Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **302**, 630 (1988)
102. Н.С.Ениколопян, А.Н.Мантарян. *Докл. АН СССР*, **309**, 384 (1989)
103. Н.С.Ениколопян, А.А.Хзарджян, Э.Э.Гаспарян, В.Б.Васильева. *Докл. АН СССР*, **294**, 1151 (1987)
104. Н.С.Ениколопян, А.А.Мхитарян, А.С.Карагезян. *Докл. АН СССР*, **294**, 912 (1987)
105. Ф.Мак-Таггарт. *Плазмохимические реакции в электрических разрядах*. Атомиздат, Москва, 1975
106. Л.С.Полак, А.А.Овсянников, Д.И.Слободский, Ф.Б.Вурзель. *Теоретическая и прикладная плазмохимия*. Наука, Москва, 1975
107. А.С.Полак, А.А.Овсянников, Д.И.Слободский, Ф.Б.Вурзель. *Теоретическая и прикладная плазмохимия*. Наука, Москва, 1979
108. Л.Т.Бугаенко, М.Г.Кузьмин, Л.С.Полак. *Химия высоких энергий*. Химия, Москва, 1988
109. *Теория взрывчатых веществ*. Оборонгиз, Москва, 1963
110. Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев, О.Ф.Поздняков, В.Р.Регель. *Кинетика и катализ*, **18**, 350 (1977)
111. А.Г.Липсон, В.А.Кузнецов, П.В.Феденюк, Д.М.Саков, Ю.П.Топоров. *Журн. физ. химии*, **64**, 1851 (1990)
112. В.А.Кузнецов, А.Г.Липсон, Д.М.Саков, П.В.Феденюк, А.М.Шапиро, И.К.Мартынов, И.А.Гагина, Ю.П.Топоров. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2730 (1990)
113. С.В.Столярова, В.И.Флеров, А.А.Симановский, С.А.Варченко. *Поверхность. Физика, химия, механика*, 82 (1990)
114. Н.А.Кротова, Э.Линке, Ю.А.Хрусталеv, И.Воллбрандт, В.И.Шиповский. *Докл. АН СССР*, **208**, 138 (1973)
115. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, В.А.Кузнецов, Е.И.Саунин, В.В.Громов. *Физика твердого тела*, **33**, 341 (1991)
116. М.И.Молоцкий. *Кинетика и катализ*, **22**, 1153 (1981)
117. Г.А.Воробьев, Н.И.Лебедева, Н.С.Несмелов. *Физика твердого тела*, **16**, 3122 (1974)
118. Л.Б.Зуев, В.А.Рыбьянец, А.А.Шебалин. *Физика твердого тела*, **28**, 2175 (1986)
119. F.Okuyama, S.S.Wong, F.W.Rollgen. *Surf. Sci.*, **151**, 131 (1985)
120. Б.К.Лаптенков, А.В.Раевский, Г.Б.Манелис, С.А.Абруков. *Докл. АН СССР*, **250**, 1185 (1980)
121. С.Н.Койков, А.Н.Цикин. *Электрическое строение твердых диэлектриков*. Энергия, Москва, 1968
122. Г.С.Шаповал, Т.Э.Липатова. *Электрохимическое иницирование полимеризации*. Наукова думка, Киев, 1977
123. А.Л.Робежко, В.Ф.Важов, Г.В.Ефремова, С.М.Лебедев, В.Я.Ушаков. *Физика твердого тела*, **23**, 3360 (1981)
124. Я.Г.Рагимов, С.А.Абасов, Р.М.Алигулиев, Д.М.Хитеева, Эльмира Джалал Кызы. *Высокомолекул. соединения*, **24Б**, 406 (1982)
125. Gal Egon, Randák Miloš, Cech Karol. *Electrozol. Kábl. Tech.*, **35**, 125 (1982)
126. Х.Б.Гезалов, М.К.Керимов. *Журн. тех. физики*, **52**, 1386 (1982)
127. В.А.Закревский, А.И.Слущер. *Высокомолекул. соединения*, **26А**, 1201 (1984)
128. С.В.Новиков, А.В.Ванников. *Хим. физика*, **12**, 90 (1993)
129. И.В.Крылова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 1846 (1985)
130. И.В.Крылова. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **33**, 411 (1992)
131. И.В.Крылова. *Химическая электроника*. Изд-во МГУ, Москва, 1993
132. Ю.А.Хрусталеv, Ю.С.Симаков, М.П.Глазунов, В.В.Губин. *Журн. физ. химии*, **63**, 1355 (1989)

MECHANOEMISSION AND MECHANOCHEMISTRY OF THE MOLECULAR ORGANIC CRYSTALS**E.A.Varentsov, Yu.A.Khrustalev***Moscow Engineering and Physical Institute**31, Kashirskoe Shosse, 115409 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)324–8766**Institute of Physical Chemistry of Russian Academy of Sciences**31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–5308*

Results of the study emission phenomena and chemical processes in the organic molecular crystals, rapidly decomposing exothermically at the mechanical actions are reviewed.

The influence of the nature, and the gas pressure of the reaction system on the initiation probability of the mechanochemical decomposition of the single crystal is discussed. The modern concepts of the fast reactions initiation in organic crystal are analyzed. The general scheme of the electrophysical phenomena and chemical transformation at the mechanical action on the solids is suggested.

Bibliography — 132 references.

Received 9th December 1994