

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ – НОВЫЙ КЛАСС ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю.А., Белобородов В.А.

Кемеровский государственный университет

Экспериментальное исследование кинетики процессов, приводящих к взрывному разложению азидов тяжелых металлов (АТМ) интенсивно проводилось последние сорок лет. Нами [1] впервые выдвинута гипотеза о цепном механизме разложения АТМ под действием различных энергетических факторов, предложены модели разветвленных цепных химических реакций, проведен расчет и сопоставление с экспериментом закономерностей взрывного разложения АТМ. Установленные в последние годы новые явления доказали цепной характер разложения АТМ различными видами воздействия [2]. Участие квазичастиц в реакции, быстрый перенос заряда и энергии по кристаллу выделяют твердофазные цепные реакции в отдельный класс химических реакций, отличный от таковых в газовой и жидкой фазах.

Цепная природа взрывного разложения АТМ доказана экспериментально и теоретически, в то-же время основные стадии цепной реакции экспериментально не установлены.

На основании проведенных нами квантово-химических расчетов и качественного рассмотрения возможных путей реакции диспропорционирования азид радикалов показано, что в АТМ возможны два типа разветвленных цепных реакций, основанных на различных механизмах образования молекулярного азота. С одной стороны в АТМ возможна автолокализация двух дырок, образовавшихся в соседних узлах кристаллической решетки, приводящая к образованию N_6 , с последующим его распадом до молекулярного азота, этот механизм лег в основу бимолекулярной модели разветвленной цепной реакции. С другой стороны в АТМ энергетически выгодна локализация двух дырок на катионной вакансии с дальнейшим распадом полученного комплекса до молекулярного азота, этот механизм лег в основу собственно-дефектной модели разветвленной цепной реакции. Таким образом, в АТМ возможны цепные реакции двух типов: «медленные» - протекающие при распаде локализованных на катионной вакансии комплексов N_6 , и «быстрые» - идущие при бимолекулярном взаимодействии азид радикалов.

«Медленные» цепные реакции имеют эффективный первый порядок и протекают при сравнительно небольших интенсивностях внешнего воздействия. Критические условия инициирования взрывного разложения за счет этих реакций определяются полной концентрацией катионных вакансий в различных зарядовых состояниях. Эти реакции ответственны за инициирование взрыва нагреванием, ударом, трением и за спонтанный переход

медленного разложения во взрывное. Локальное концентрирование катионных вакансий в окрестности макродефектов приводит к микрогетерогенному развитию процесса и такие области могут играть роль «горячих» точек инициирования разложения АТМ.

При высоких плотностях возбуждения, реализующихся при импульсном ионизирующем воздействии, инициирование взрывного разложения АТМ является итогом развития «быстрых» цепных реакций. Величина критической плотности энергии инициирования взрывного разложения определяется конкуренцией бимолекулярной реакции развития цепи и реакции обрыва цепи первого порядка. Рассчитаны: критические параметры инициирования и кинетика развития реакции в зависимости от длительности, длины волны инициирующего импульса и размеров образца.

Экспериментально показано, что малые кластеры серебра являются центрами рекомбинации электрон-дырочных пар при медленном и взрывном разложении АС. Экспериментально показано, что создание дополнительного количества центров рекомбинации предварительным освещением позволяет регулировать пороговую энергию перехода реакции в самоускоряющийся режим. Все рассчитанные закономерности импульсного разложения АТМ находятся в хорошем качественном и количественном согласии с экспериментальными данными.

Экспериментальное и теоретическое исследование зависимости плотности энергии инициирования от диаметра зоны облучения позволило определить пространственно-временные характеристики процесса передачи энергии реакции кристаллической решетке АС и показать существование механизма быстрой передачи энергии химической реакции по кристаллу. Показано, что скорость этого процесса на два порядка превышает скорости диффузии электронных носителей и процессов теплопереноса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и программы «Университеты России».

[1] Кригер В.Г., Каленский А.В.// *Хим. Физика*. 1995, № 4. - С.152-160.

[2] Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Захаров Ю.А., Кречетов А.Г.

Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов. М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002, с.116.