

Спиновая динамика в парах реагентов под влиянием магнитных взаимодействий приводит к ряду замечательных последствий. В продуктах радикальных реакций наблюдается неравновесная заселенность ядерных спиновых состояний — явления химической поляризации ядер (ХПЯ) и стимулированной поляризации ядер (СПЯ). В процессе ХПЯ в ходе реакции создается преимущественная ориентация ядерных спинов относительно внешнего магнитного поля и взаимная упорядоченность ядерных спинов. В СПЯ под влиянием радиочастотной накачки возникает обогащение или обеднение в заселенности совершенно определенных конфигураций ядерных спинов. Одновременно возникает поляризация электронных спинов. Поляризация спинов в радикальных реакциях находит применение, например, для установления детального механизма реакций, для регистрации спектров ЭПР короткоживущих промежуточных состояний — радикальных пар и др.

Благодаря тому что скорость изменения мультиплетности пар парамагнитных реагентов зависит от напряженности внешнего магнитного поля, в обсуждаемых физико-химических процессах проявляется магнитный эффект: выход продуктов и скорость реакций изменяются с ростом напряженности магнитного поля. Влияние магнитного поля установлено для фотопроводимости молекулярных кристаллов, для радикальных жидкофазных реакций, для рекомбинации электронов и дырок в полупроводниках, для разделения заряда в первичной стадии фотосинтеза, для рекомбинационной люминесценции в ходе радиоллиза и др.

Магнитные эффекты дают уникальную информацию о спиновой, молекулярной и химической динамике в промежуточных состояниях — парах парамагнитных реагентов. Убедительной демонстрацией спиновой динамики радикальных пар явилось наблюдение осцилляций в рекомбинационной люминесценции. Влияние переменных магнитных полей на выход продуктов реакций носит резонансный характер, и это позволило развить новые, исключительно чувствительные методы детектирования спектров магнитного резонанса короткоживущих пар парамагнитных частиц. Важным и интересным проявлением спиновой динамики радикальных пар является магнитный изотопный эффект. Эффективность синглет-триплетных переходов в радикальных парах зависит от сверхтонкого взаимодействия и поэтому изменяется при изотопном замещении. Магнитный изотопный эффект наблюдается для водорода (H и D), углерода (^{12}C и ^{13}C), азота (^{14}N и ^{15}N), кислорода (^{16}O , ^{17}O и ^{18}O). Ведутся исследования с тяжелыми элементами. Магнитный изотопный эффект означает существование нового принципа фракционирования изотопов в природе.

Обсуждаемые магнитные и спиновые эффекты в элементарных физико-химических процессах демонстрируют роль квантовых запретов в этих реакциях и возможность управлять этими реакциями с помощью магнитных взаимодействий. Полученные в этой области результаты существенным образом изменили наши представления о роли сравнительно слабых магнитных взаимодействий в химических реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соколик И. А., Франкевич Е. Л. // УФН. 1973. Т. 111. С. 261.
 Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / Под ред. Ю. Н. Молина. — Новосибирск: Наука, 1978.
 Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions / K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko. Ed. Yu. N. Molin. — Amsterdam: Elsevier; Budapest: Akadémiai Kiadó, 1984.

538.951(048)

И. М. Баркалов, В. И. Гольданский. Автоволновое распространение криохимических реакций в твердой фазе. Еще совсем недавно сама возможность спонтанного протекания хими-

ческой реакции, (т. е. превращения, сопровождающегося изменением длин и углов валентных межатомных связей с соответствующей перегруппировкой атомов) в твердом теле вблизи абсолютного нуля ставилась под сомнение. Сложившиеся представления были пересмотрены вследствие открытия явления низкотемпературного предела скорости химической реакции на примере роста цепей при полимеризации формальдегида¹. Как известно, концепция туннельных переходов в химической кинетике получила широкое развитие в последующих работах².

В данном докладе рассматривается другой класс криохимических реакций в твердой фазе — реакции, происходящие за счет преобразования механической энергии в химическую и развивающиеся за счет положительной обратной связи между хрупким разрушением твердого тела и химической реакцией в поверхностных (и приповерхностных) слоях свежих трещин. Эта обратная связь обусловлена тем, что химическая реакция приводит к дальнейшему хрупкому разрушению образца из-за обусловленных плотностных или температурных градиентов, создающих разрушающие образцы напряжения. Системам с обратной связью, описываемым соответствующей нелинейной моделью, присущи автоволновые явления, возникающие в образце достаточной протяженности в ответ на локально внесенное возмущение.

Для всех изученных систем (цепные реакции хлорирования, гидробромирования олефинов и полимеризации в стеклообразных и полукристаллических образцах), химически инертных при 4,2 и 77 К, локальным хрупким разрушением удалось инициировать самопроизвольное распространение волны реакции. Эта волна хорошо регистрировалась с помощью кино съемки. Волна реакции пробегала по образцу со скоростью 10—12 мм/с, слабо изменяющейся при изменении температуры термостата от 77 до 4,2 К. Характерный профиль бегущей температурной волны (рис. 1, кривая 1) содержит элементы, совершенно нетипичные для классического теплового самораспространения, — отсутствие стадии инертного прогрева и скачкообразное включение и выключение реакции в точках с и d.

Для установления роли теплового фактора в механизме изучаемых явлений выяснилось, существует ли критический диаметр образца. При переходе от опытов в трубках диаметром 8 мм к капиллярам диаметром 0,5 — 1,0 мм (увеличение более чем на порядок параметра, характеризующего интенсивность теплоотдачи) ни в одной из исследованных систем не происходило подавления автоволнового процесса (рис. 2). Переход к пленочным образцам толщиной 100 мкм, непосредственно погруженным в жидкий азот, также не привел к исчезновению автоволнового процесса.

Качественная картина распространения фронта реакции в виде автоволны представляется как перемещение по твердому образцу узкой зоны, сильно иссеченной развитой сетью свежееобразованных трещин. Как сказано выше, химическая реакция возникает в этой зоне в процессе хрупкого разрушения и, в свою очередь, создает условия для активирующего разрушения соседнего слоя. Такое послойное диспергирование вызывается бегущим полем напряжений, которое может быть обусловлено: 1) различием плотностей исходных и конечных продуктов (возникновением плотностных градиентов) и 2) наведением за счет экзотермики реакции больших температурных градиентов. Предложена модель, описывающая второй из названных механизмов

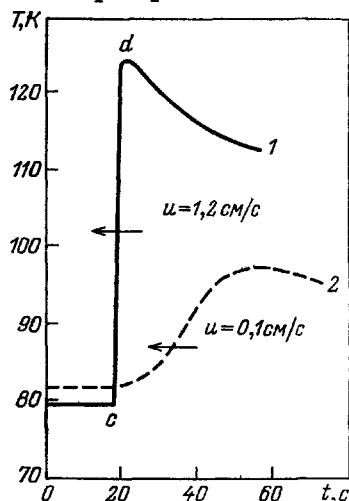


Рис. 1. Температурные профили автоволнового распространения реакции $C_4H_9Cl + Cl_2$. 1 — запуск волны локальным разрушением; 2 — запуск волны медленным локальным прогревом

автоволнового процесса. Принципиальное отличие этой модели от уравнения горения³ состоит в том, что тепловой источник Q является здесь функцией не самой температуры, а ее градиента. Поскольку тепловыделение реакции включается только в ответ на хрупкое разрушение образца термическими напряжениями, превосходящими предел прочности материала, то величина Q была представлена в виде функции, изменяющейся скачком от 0 до Q^* при некотором критическом $dt/dx = (dt/dx)^*$ и сохраняющей это значение неизменным в течение времени достижения максимальной температуры во фронте

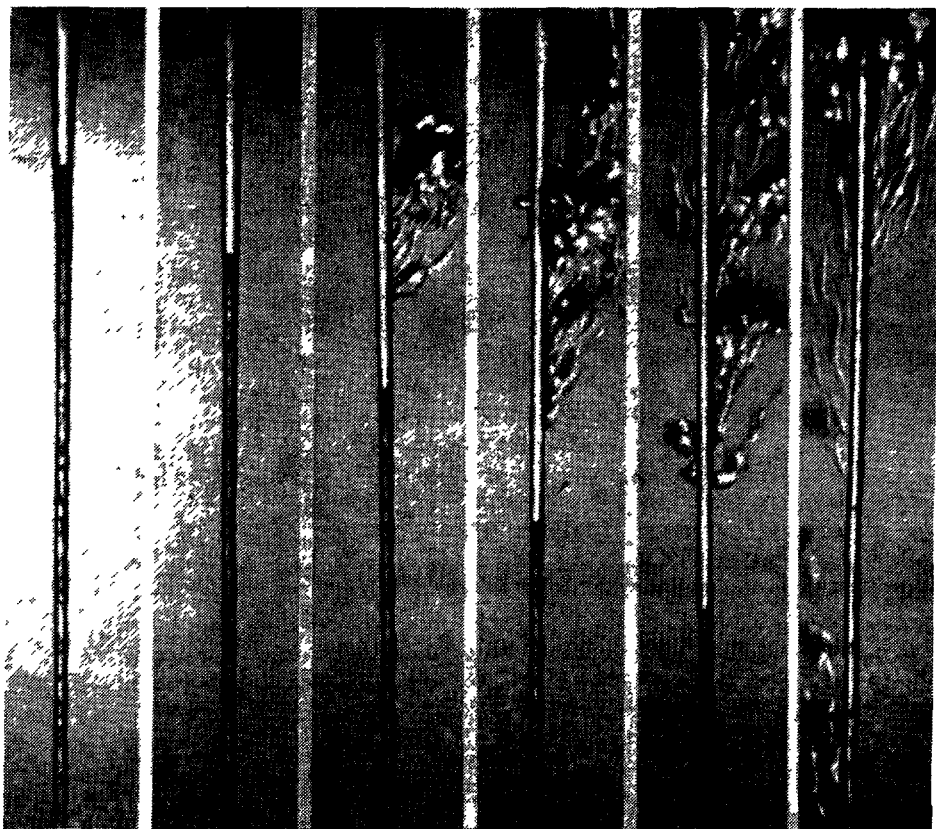


Рис. 2. Кинограмма распространения автоволны реакции хлорирования в капилляре диаметром 0,5 — 1,0 мм, погруженном в жидкий гелий

волны. Существенной особенностью решения такого уравнения оказалась его неединственность. Было предсказано существование двух стационарных режимов бегущей волны, различающихся по скорости распространения фронта и его структуре. Обе эти волны удалось наблюдать на опыте, что свидетельствует в пользу развиваемых представлений (см. рис. 1).

В качественном соответствии с этими представлениями находится также и тот факт, что всестороннее сжатие образца (приводящее к его упрочнению) имело своим следствием почти трехкратное снижение скорости волны. Структура волны, как и следовало ожидать, с ростом давления меняется: максимальный градиент в температурном профиле волны смещается в сторону максимального разогрева.

Вопрос о возможном влиянии пластических деформаций исследовался посредством изменения динамики нагружения образцов. Хрупкое разрушение пленки, вызванное ударом бойка, приводило к возникновению автоволны, медленное нагружение того же бойка ($\sim 10^3$ Па/с) приводило к пластической

деформации образца в зоне бойка, однако автоволны при этом не возникало (см. также ⁴).

Обнаруженные автоволновые режимы распространения криохимических реакций демонстрируют своеобразную механохимическую энергетическую цепь: упругое деформирование — хрупкое разрушение — химическая реакция — упругое деформирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольданский В. И., Франк-Каменецкий М. Д., Баркалов И. М. // ДАН СССР. 1973. Т. 241. С. 133.
2. Goldanskii V. I. // Nature. 1979. V. 279. P. 109.
3. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
4. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 33. С. 336.
Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Хим. физ. 1982. № 2. С. 265.
Барелко В. В., Баркалов И. М., Ваганов Д. А., Занин А. М., Кирюхин Д. П. // Ibidem. 1983. № 7. С. 980.
Barkalov I. M., Goldanskii V. I., Kiryukhin D. P., Zanin A. M. // Intern. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 3. P. 247.
Кирюхин Д. П., Занин А. М., Барелко В. В., Баркалов И. М. // Хим. физ. 1986. Т. 5. С. 1137.