

УДК 541(64+515)

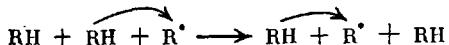
**ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ МИКРОДИФФУЗИИ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ**

Бондарев В. В.

Рассматривается туннельный механизм микродиффузии свободных радикалов в твердых органических веществах. Предполагается, что свободная валентность локализована в окрестности какого-либо нарушения трансляционной симметрии кристаллической решетки или полимерной цепи. Показано, что объем области, в которой локализована свободная валентность, экспоненциально зависит от температуры, что обусловлено тепловыми колебаниями молекул. Теория согласуется с результатами экспериментального исследования кинетики радикальных реакций.

Среднее расстояние между радикалами или другими химически активными частицами, стабилизованными в твердофазной матрице, обычно не бывает меньше 50–100 Å. Исключение составляют радикальные пары, в которых радикалы располагаются на расстоянии 3–10 Å друг от друга. Независимо от конкретного механизма химического взаимодействия между частицами А и В расстояние r_0 , на котором оно проявляется заметным образом, составляет величину ~ 1 Å. Поэтому для осуществления реакции $A+B \rightarrow$ частицы предварительно должны сблизиться до этого расстояния. Иначе говоря, частицы А и В, участвующие в твердофазной бимолекулярной реакции должны иметь возможность перемещаться на расстояния ~ 50 –100 Å.

Для изотермических бимолекулярных реакций, протекающих в твердых телах и при низких температурах, характерна «ступенчатая» кинетика [1–5], когда в реакции участвует только некоторая доля частиц, а концентрация оставшихся практически не изменяется в течение времени, во много раз превышающего длительность реакции. Перемещения частиц, участвующих в этих реакциях, нельзя объяснить обычной трансляционной диффузией. Несомненно, что движение каждой из этих частиц происходит в ограниченной области пространства, размеры которой увеличиваются с температурой. Возможны два механизма, объясняющие такие локализованные микродиффузационные движения радикала в твердой матрице. Движения свободной валентности, во-первых, могут быть обусловлены пространственными перемещениями макромолекулы, которая ее содержит; во-вторых, микродиффузия может быть следствием миграции радикала, которую в случае органических веществ можно рассматривать как последовательность надбарьерных или туннельных переходов атома водорода H к свободной валентности от ближайшей молекулы RH [6–9]



В последнем случае возникает вопрос, почему миграция свободного радикала происходит не во всем объеме матрицы, а в ограниченной микрообласти. Обсуждению этого вопроса и посвящена данная работа.

Оба механизма микродиффузии в некоторых случаях могут действовать одновременно. При низких температурах преобладает миграция радикального состояния вследствие туннельных переходов атома водорода [10]. При более высоких температурах «размораживаются» различные

молекулярные движения, которые вносят свой вклад в увеличение микродиффузионной подвижности радикалов. По-видимому, термоактивационные надбарьерные переходы не влияют существенным образом на миграцию свободной валентности в твердых телах, по крайней мере, в интервале температур, при которых кинетика реакции имеет «ступенчатый» характер.

Как известно, константа скорости бимолекулярных реакций в жидкой и газовой фазах подчиняется закону Аррениуса: $k(T) = k_0 e^{-E/kT}$. При этом значения предэкспоненциального множителя k_0 заключены в интервале $10^{-8} - 10^{-15}$ см³/с [11]. Очевидно, что для твердофазных бимолекулярных реакций величина k_0 должна быть еще меньше. Полученные в ряде работ аномально большие значения предэкспоненциального множителя и наблюдаемые отклонения от закона Аррениуса [11, 12] являются следствием необоснованного применения к описанию твердофазных реакций расчетных формул, справедливых только для реакций первого или второго порядка.

В работах [13, 14] развита корреляционная теория бимолекулярных реакций A+B → в конденсированной фазе. Эта теория основана на предположении, что микродиффузионные движения частиц А и В происходят в ограниченных областях, размеры которых увеличиваются с температурой. Вследствие того, что подвижность частиц, участвующих в реакции, ограничена, их пространственные распределения не являются статистически независимыми. Поэтому кинетика реакций в конденсированной фазе описывается более сложными уравнениями, чем кинетика газофазных реакций.

Пусть $n_A = n_A(r_A, t)$ и $n_B = n_B(r_B, t)$ — концентрации центров, около которых стабилизируются частицы А и В. Кинетика реакции A+B → в конденсированной фазе описывается системой уравнений [13]

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n_A}{\partial t} &= - \int_V F(n_A n_B - g) dV_B \\ \frac{\partial n_B}{\partial t} &= - \int_V F(n_A n_B - g) dV_A \\ \frac{\partial g}{\partial t} &= F(n_A n_B - g) \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где $F = F(r_A, r_B, t)$ — вероятность того, что две частицы А и В, центры стабилизации которых находятся в точках r_A и r_B , за единицу времени вступят в реакцию; $g = g(r_A, r_B, t)$ — корреляционная функция, определяемая равенством $g = n_A n_B - n_{AB}$, n_{AB} — двухчастичная функция распределения, V — объем матрицы. Уравнения (1) получены в приближении парных взаимодействий.

Константа скорости k связана с вероятностью реакции соотношениями

$$k = \int_V F dV_A = \int_V F dV_B$$

Константа скорости является, вообще говоря, функцией времени. Например, если рассматривать частицы А и В, участвующие в реакции, контролируемой диффузией, как склеивающиеся при соприкосновении твердые шары, эта функция будет иметь вид [15]

$$k(t, T) = 4\pi r_0 D \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right),$$

где D — коэффициент взаимной диффузии. При $t \rightarrow \infty$ эта функция стремится к значению

$$k(T) = 4\pi r_0 D \quad (2)$$

Обобщением выражения (2) на случай произвольного сферически сим-

метричного взаимодействия между частицами является формула [16]

$$k(T) = 4\pi D \int_{r_0}^{\infty} e^{U(r)/RT} \frac{dr}{r^2}, \quad (3)$$

где $U(r)$ – потенциальная энергия. Из этой формулы следует, что температурная зависимость константы скорости определяется не только зависимостью коэффициента диффузии от температуры, но и характером химического взаимодействия частиц. Определенную роль при этом должен играть стерический фактор.

Вероятность реакции F убывает при увеличении расстояния между центрами стабилизации частиц. Будем приближенно считать, что

$$F(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \begin{cases} k/v & \text{при } \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \in G \\ 0 & \text{при } \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \notin G, \end{cases} \quad (4)$$

где $v=v(t, T)$ – объем области G . Зависимость объема v от времени описывает его релаксацию к равновесному значению, соответствующему температуре T . Это значение является монотонно возрастающей функцией температуры: $v=v(T)$.

Для случая однородного распределения частиц по объему матрицы формула (4) позволяет вывести из системы (1) уравнение

$$\frac{dn_A}{dt} = -k(n_A^2 + bn_A - a), \quad (5)$$

где $a=n_{A_0}(1+n_{B_0}v(T_0))/v$, $b=n_{B_0}-n_{A_0}+1/v$, n_{A_0} , n_{B_0} и T_0 – начальные значения концентраций и температуры. Изотермическая реакция описывается решением уравнения (5) вида

$$n_A(t) = \frac{n_2 - n_1 \mu e^{-\lambda(t)}}{1 - \mu e^{-\lambda(t)}}, \quad (6)$$

где $\lambda(t) = \int_0^t k(n_2 - n_1) dt$, $\mu = (n_{A_0} - n_2)/(n_{A_0} - n_1)$, $n_{1,2}$ – корни уравнения

$$n^2 + bn - a = 0 \quad (7)$$

Из формулы (6) следует, что $\lim_{t \rightarrow \infty} n_A(t) = n_2$. Это означает, что при достаточно больших значениях времени после начала реакции происходит ее кинетическая остановка: каждая из непрореагировавших частиц локализована в своей микрообласти; эти области не пересекаются, и поэтому частицы не могут сблизиться и взаимодействовать. При повышении температуры объемы областей микродиффузии увеличиваются, некоторые из них перекрываются друг с другом и частицы вновь получают возможность сблизиться и вступить в реакцию.

В работе [14] проведена математическая обработка по формулам теории [13] экспериментальных кинетических кривых реакций гибели [1, 3] и окисления [4] радикалов и реакции превращения алкильных радикалов в аллильные [5]. Показано, что кинетика этих реакций удовлетворительно описывается функцией (6), а температурная зависимость константы скорости подчиняется закону Аррениуса. Найденные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя приведены в таблице.

Для сравнения заметим, что реакции рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов в газовой фазе характеризуются значениями предэкспоненциального множителя $k_0 = 10^{-9} - 10^{-13}$ см³/с и энергии активации $E = 0 - 2$ ккал/моль [17]. Жидкофазная реакция $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$ окисления радикала происходит с константой скорости $10^{-13} - 10^{-14}$ см³/с и практически без энергии активации [18]. Из таблицы видно, что исследованные твердофазные реакции радикалов протекают с такими же низкими значениями энергии активации, как и реакции в жидкой и газовой

фазах, а значения предэкспоненциального множителя оказываются как и следовало ожидать, на несколько порядков меньше.

Низкие значения энергии активации твердофазных реакций свидетельствуют в пользу туннельного механизма миграции свободной валентности. Если бы миграция происходила путем отрыва атома водорода от углерода с последующим присоединением его к ближайшему свободному радикалу, то энергия активации реакции была бы больше энергии активации отрыва атома водорода, которая равна 10–15 ккал/моль [19].

Как предполагается в теории работы [13], миграция свободного радикала происходит в ограниченной микрообласти, размеры которой зависят от температуры. Количественно это предположение выражается формулой

Энергия активации, предэкспоненциальные множители и значения характеристической температуры для некоторых реакций

Вещество	Реакция	E , ккал/моль	k_0 , см ³ /с	T^* , К	Литера- тура
ПЭ Марлекс-50	$R^\cdot + R^\cdot \rightarrow$	2,5	10^{-20}	30	[1]
ПП атактический	$R^\cdot + R^\cdot \rightarrow$	—	—	24	[2]
Фенол	$R^\cdot + R^\cdot \rightarrow$	3	10^{-17}	20	[3]
ПС	$R^\cdot + O_2 \rightarrow$	1	10^{-20}	30	[4]
ПП 80%-ной степени кристалличности	$R^\cdot + (C=C) \rightarrow$	1,8	$7 \cdot 10^{-20}$	30	[5]
ПП 50%-ной степени кристалличности	$R^\cdot + (C=C) \rightarrow$	1,8	$7 \cdot 10^{-20}$	17	[5]

Входящие в эту формулу величины k и v определяют кинетику твердофазной реакции. В свою очередь из экспериментальных данных можно извлечь информацию об этих величинах. Например, температурная зависимость $v=v(T)$ объема области G может быть найдена по экспериментальным кривым «размораживания» реакции.

Запишем уравнение (7) в виде

$$n_{A_0}v(T)\gamma^2 + [1 + (n_{B_0} - n_{A_0})v(T)]\gamma - 1 - n_{B_0}v(T_0) = 0,$$

где $\gamma = \gamma(T) = n_2/n_{A_0}$ — глубина реакции. Это уравнение нетрудно разрешить относительно объема $v(T)$

$$v(T) = \frac{1 - \gamma + n_{B_0}v(T_0)}{[n_{B_0} - (1 - \gamma)n_{A_0}]\gamma} \quad (8)$$

Выражение (8) упрощается в случае, когда частицы А и В тождественны

$$n_{A_0}v(T) = \frac{1 - \gamma + n_{A_0}v(T_0)}{\gamma^2} \quad (9)$$

Если концентрация частиц В много больше концентрации частиц А ($n_{B_0} \gg n_{A_0}$), то формула (8) принимает вид

$$n_{B_0}v(T) = \frac{1 - \gamma + n_{B_0}v(T_0)}{\gamma} \quad (10)$$

Обработка по формуле (9) кривых «размораживания» реакций гибели радикалов в облученном ПЭ [1], атактическом ПП [2] и феноле [3] приводит к линейной зависимости $\ln([R]_0 v)$ от температуры (рис. 1). Это означает, что температурная зависимость объема $v(T)$ имеет экспоненциальный характер

$$v(T) \sim e^{T/T^*}, \quad (11)$$

где T^* — характеристическая температура.

В работе [4] исследуется «ступенчатая» кинетика низкотемпературного окисления макрорадикалов в ПС. Расчет по формуле (10) вновь приводит к линейной зависимости $\ln([O_2]_0 v)$ от температуры (рис. 2). Реакция превращения алкильных радикалов в аллильные в ПП различной степени кристалличности [5] также характеризуется линейной зависимостью $\ln([C=C]_0 v)$ от температуры (рис. 3). Найденные по наклону пря-

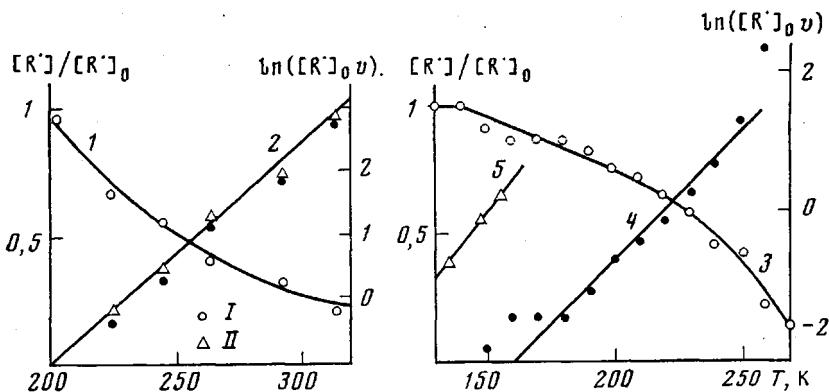


Рис. 1. Кривые «размораживания» (1, 3) и температурные зависимости величины $\ln([R']_0 v)$ (2, 4, 5) для облученного ПЭ (1, 2) [1], ПП (3, 4) [2] и фенола (5) [3] при различных значениях параметра $v=[R']_0 v(T_0)=0$ (I) и $0,1$ (II)

мых на рис. 1–3 значения характеристической температуры T^* приведены в таблице.

Теперь рассмотрим вопрос, почему свободная валентность мигрирует только в ограниченной микрообласти пространства матрицы. Согласно законам квантовой механики, частица в периодическом потенциальном поле не является локализованной в том смысле, что вероятность ее нахождения во всех трансляционно симметричных точках пространства одинакова. Однако нарушения трансляционной симметрии приводят к появлению связанных состояний, локализованных в окрестностях нерегулярной кристаллической решетки [20]. Аналогично свободная валентность, возникшая в идеальном кристалле (или в идеальной полимерной цепи) после отрыва атома водорода от одной из молекул, может быть с равной вероятностью обнаружена в любом из узлов решетки. Разумеется, это справедливо при условии, что с момента образования свободной валентности прошло время, во много раз превышающее время перехода атома водорода от молекулы к радикалу, так что за это время было совершено множество таких переходов. В реальных твердых телах всегда существуют различного рода нерегулярности структуры матрицы: дислокации, точечные дефекты и т. п. Действие ионизирующего излучения на твердое тело приводит к появлению новых нерегулярностей. В окрестностях этих нерегулярностей, нарушений трансляционной симметрии и возникают связанные состояния свободного радикала.

Пусть энергия связи E_{cb}^* атома водорода в молекуле $(RH)^*$, расположенной в непосредственной близости к какой-либо нерегулярности, меньше энергии связи E_{cb} атома водорода в других молекулах RH . Если радикальное состояние образуется недалеко от связи $(RH)^*$, то может произойти его «захват» при миграции свободной валентности к этой ослабленной связи. Однако вследствие туннельного эффекта «захваченный» свободный радикал может быть обнаружен на достаточном удалении от связи $(RH)^*$. Таким образом, ослабленная связь $(RH)^*$ служит тем центром, около которого стабилизируется свободный радикал в твердофазной матрице [21].

Пусть ослабленная связь $(RH)^*$ имеется где-то в середине полимерной цепи. Тогда вероятность нахождения неспаренного электрона около молекулы с номером α по счету от связи $(RH)^*$ равна [22]

$$W_\alpha = th(qd) \cdot \exp(-2qd|\alpha|), \quad (12)$$

где $\alpha=0, \pm 1, \pm 2, \dots$; d – расстояние между молекулами RH ; параметр q удовлетворяет уравнению

$$e^{qd} - e^{-qd} = (E_{cb} - E_{cb}^*)/\langle U \rangle, \quad (13)$$

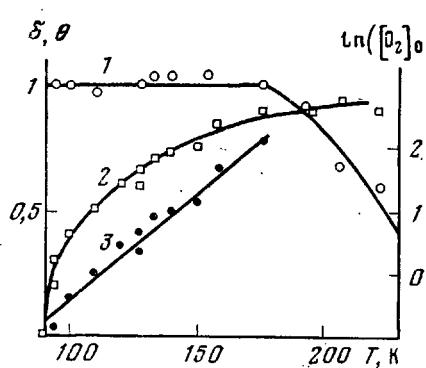


Рис. 2

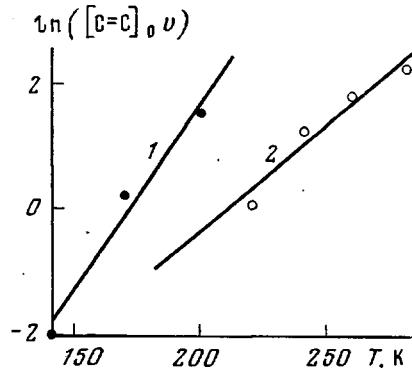


Рис. 3

Рис. 2. Кривая «размораживания» для суммарной концентрации радикалов $\delta = ([R^\cdot] + [RO_2^\cdot])/[R^\cdot]_0$ (1) и степени окисления $\theta = [RO_2^\cdot]/([R^\cdot] + [RO_2^\cdot])$ (2) при низкотемпературном окислении макрорадикалов в ПС [4], а также температурная зависимость $\ln([O_2]_0 v)$ (3)

Рис. 3. Зависимость $\ln([C=C]_0 v)$ от температуры для реакции превращения алкильных радикалов в аллильные в ПП со степенью кристалличности 50 (1) и 80% (2) [5]

где $\langle U \rangle$ — среднее значение матричного элемента взаимодействия между радикалом R^\cdot и атомом водорода ближайшей связи RH.

Из формулы (12) видно, что вероятность обнаружить радикал на расстоянии $l=1/q$ от связи (RH)^{*} убывает в e^2 раз. Поэтому можно считать, что миграция свободной валентности практически ограничена участком цепи длиной $2l$. Найдем температурную зависимость длины l . Для этого разрешим уравнение (13) относительно этой величины

$$l \approx 2\langle U \rangle d / (E_{cb} - E_{cb}^*) \quad (14)$$

Из этого равенства следует, что температурная зависимость l определяется зависимостью от температуры величины $\langle U \rangle$.

По определению матричный элемент U равен [20]

$$U = - \int \Phi_{a\pm 1}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a\pm 1}) \sum_{\beta \neq a} U_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) \Phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) dV, \quad (15)$$

где $\Phi_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$ — волновая функция основного состояния атома водорода в связи RH; $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_a(t)$ — радиус-вектор, определяющий положение молекулы RH; $U_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta)$ — потенциальная энергия взаимодействия атома водорода, находящегося в точке \mathbf{r} , с радикалом, радиус-вектор которого равен \mathbf{r}_β . Величина (15) определяется взаимным расположением связи RH и радикала R^\cdot . При температурах

$$T < \hbar \sqrt{2E_{cb}/m_H} / \pi k_B d, \quad (16)$$

когда туннельный переход преобладает над термоактивационным, тепловым возбуждением колебательных состояний связи R—H можно пренебречь [10]. В формуле (16) m_H — масса атома водорода, k_B — постоянная Больцмана.

Произведем оценку величины U . Для простоты вычислений будем считать, что атомы водорода совершают одномерные движения вдоль полимерной цепи, которую также будем рассматривать как одномерный кристалл. Взаимодействие атома водорода с радикалом будем описывать потенциальной энергией вида [20]

$$U_a(x - x_a) = -\hbar \sqrt{2E_{cb}/m_H} \delta(x - x_a) \quad (17)$$

При этом волновая функция основного состояния атома водорода будет равна

$$\Phi_a(x - x_a) = \sqrt{\kappa} \cdot e^{-\kappa|x - x_a|}, \quad (18)$$

где

$$\kappa = \sqrt{2m_H E_{cb}/\hbar}$$

Подстановка функций (17) и (18) в формулу (15) и последующее интегрирование приводят к зависимости матричного элемента U от относительного смещения ξ связи RH и радикала R

$$U = U_0 e^{-\kappa \xi}, \quad (19)$$

где

$$U_0 = 2E_{cb} e^{-\kappa d}$$

Согласно теореме Блоха, плотность вероятности для относительного смещения ξ двух частиц гармонического осциллятора равна [23]

$$w(\xi) = \sqrt{\frac{M\omega}{\pi\hbar}} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \exp \left[- \left(\frac{M\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \xi^2 \right], \quad (20)$$

где M — приведенная масса, ω частота колебаний.

Используя распределение (20), найдем среднее значение величины (19)

$$\langle U \rangle = U_0 \exp \left(\frac{\hbar\kappa^2}{4M\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (21)$$

При температурах

$$T > \hbar\omega/k_B \quad (22)$$

формула (21) принимает вид

$$\langle U \rangle = U_0 \exp(\kappa^2 k_B T / 2M\omega^2) \quad (23)$$

Подставив выражение (23) в формулу (14), получим зависимость длины l от температуры

$$l = \frac{2U_0 d}{E_{cb} - E_{cb}} \exp(m_H E_{cb} k_B T / M(\hbar\omega)^2)$$

Если пренебречь перескоком атома водорода с одной полимерной цепи на другую, то объем v можно считать пропорциональным длине l

$$v(T) \sim l \sim e^{T/T^*}, \quad (24)$$

где

$$T^* = M(\hbar\omega)^2 / m_H E_{cb} k_B \quad (25)$$

Когда перескоком атома водорода с одной цепи на другую нельзя пренебречь и для низкомолекулярных соединений, объем v следует считать пропорциональным произведению $l_1 l_2 l_3$ длин миграций вдоль различных направлений. Тогда

$$v(T) \sim l_1 l_2 l_3 \sim e^{T/T^*}, \quad (26)$$

где

$$T^* = \left(\frac{1}{T_1^*} + \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{T_3^*} \right)^{-1} \quad (27)$$

Если частоты колебаний системы радикал — молекула по всем направлениям одинаковы, то из формулы (27) будем иметь

$$T^* = M(\hbar\omega)^2 / 3m_H E_{cb} k_B \quad (28)$$

Функции (24) и (26) дают теоретическое объяснение полученной из эксперимента зависимости (11).

Используя формулы (25) и (28), оценим теоретическое значение характеристической температуры. Тепловые колебания молекул характеризуются частотами $\omega = (2-3) \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Как известно, наличие неспаренного электрона значительно ослабляет ближайшие RH связи, энергии которых можно считать равными $E_{\text{св}} = (10-40) \text{ ккал/моль}$. Положим $M/m_{\text{H}} = 6$. Подставив эти значения в формулы (25) и (28), получим $T^* = (2-54) \text{ К}$. Эти значения согласуются с экспериментальными, приведенными в таблице.

Найдем интервал температур, для которых справедливы формулы (24) и (26). Этот интервал определяется неравенствами (16) и (22). Для длины связи $d = 1,3 \text{ \AA}$ и принятых ранее значений частоты и энергии связи эти неравенства принимают вид $(140-210) < T < (170-330) \text{ К}$. Именно в этом интервале температур обычно протекают твердофазные реакции, обладающие «ступенчатой» кинетикой.

Время туннельного перехода атома водорода к радикалу от ближайшей связи RH можно вычислить по формуле $\tau = \pi \hbar / \langle U \rangle$. Используя зависимость (23), получим

$$\tau = \tau_0 e^{-T/T^*}, \quad (29)$$

где $\tau_0 = \pi \hbar e^{kd} / 2E_{\text{св}}$. Оценивая значения времени туннелирования по формуле (29) для принятых ранее значений входящих в эту формулу величин, придем к неравенствам $10^{-10} < \tau < 10 \text{ с}$. Эти оценки показывают, что время туннельного перехода атома водорода к радикалу от связи RH в целом во много раз меньше времени протекания реакций, которое обычно равно нескольким минутам или даже десяткам минут. С другой стороны, время туннелирования много больше периода тепловых колебаний молекул. Это позволяет производить усреднение матричного элемента U , считая, что за время усреднения состояние атома водорода практически не меняется.

Приближенная формула $D \approx d^2/\tau$ для коэффициента микродиффузии приводит к значениям $D = (10^{-6}-10^{-17}) \text{ см}^2/\text{с}$. При этом из формулы (2) для $r_0 = d$ находим, что константа скорости равна $k = (10^{-13}-10^{-24}) \text{ см}^3/\text{с}$. Эти значения также согласуются с экспериментальными, приведенными в таблице. Детальное исследование температурной зависимости константы скорости, определяемой формулой (3), является темой следующего сообщения.

Проведенные вычисления не претендуют на высокую точность. Однако они достаточно полно описывают механизм микродиффузии свободных радикалов в твердых органических веществах и дают правильную оценку количественных характеристик этого явления.

Автор благодарит П. Ю. Бутягина и В. А. Радцига за интерес к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cracco F., Arvia A. J., Dole M. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 10, p. 2449.
2. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 6, с. 1395.
3. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 6, с. 1020.
4. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский А. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 383.
5. Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1509.
6. Горицкий А. Т., Молин Ю. Н., Шамшиев В. Н., Бубен Н. Я., Воеводский В. В. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 8, с. 1182.
7. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев В. Н., Сеч Ф., Смейтек П. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 2, с. 675.
8. Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 666.
9. Михайлов А. И., Гапонова И. С., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 1, с. 140.
10. Ключихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2792.
11. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 4, с. 496.

12. Пшежеекий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 340.
13. Бондарев Б. В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 2, с. 334.
14. Бондарев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1901.
15. Waite T. R. Phys. Rev., 1957, v. 107, № 2, с. 463.
16. Debye P. Trans. Electrochem. Soc., 1942, v. 82, № 2, p. 265.
17. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 98, 101.
18. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 24.
19. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Фомичев В. Н. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 5, с. 820.
20. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981, с. 205.
21. Бондарев Б. В. О механизме радикальных реакций в твердых органических веществах. Рукопись дел. в ВИНИТИ, М., Деп. № 2791-82.
22. Стоукэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978, т. 1, с. 102.
23. Ландau Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, с. 108.

Московский авиационный институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию
23.VI.1982

TUNNEL MECHANISM OF MICRODIFFUSION OF FREE RADICALS IN SOLID ORGANIC COMPOUNDS

Bondarev B. V.

Summary

The tunnel mechanism of microdiffusion of free radicals in solid organic compounds is discussed. The free valency is assumed to be localized in the vicinity of some distortion of translational symmetry of crystalline lattice or polymer chain. The volume of the region of this localization is shown to depend on the temperature as an exponent. This dependence is due to the heat vibrations of molecules. The theory is in agreement with results of experimental studies of kinetics of radical reactions.