

УДК 541.64.532.59

НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЛНЫ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ¹

© 1994 г. Л. И. Маневич, В. В. Смирнов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования предлагается принципиально новый волновой механизм элементарного акта твердофазных реакций, не лимитируемых диффузией. В этом случае кооперативность движения частиц проявляется на микроскопическом (атомно-молекулярном) уровне. Фронт реакции соответствует движению локализованного элементарного возбуждения типа топологического солитона (кинка), который в некотором смысле соответствует границе раздела фаз при структурном переходе. На примере одномерной модели молекулярного кристалла обсуждаются условия существования подобного механизма и его следствия с точки зрения макроскопической кинетики.

ВВЕДЕНИЕ

Твердофазные химические реакции уже многие годы являются объектом пристального внимания исследователей. Причина заключается не только в том, что они служат основой многих технологических процессов, в ряде случаев более эффективных, нежели газо- или жидкофазные, но и в существовании ряда аномалий, которые не укладываются в рамки традиционной химической кинетики и термодинамики [1]. Разумеется, далеко не все твердофазные процессы таковы. Речь идет о некоторых быстрых, не контролируемых диффузией реакциях, анализ которых вызывает ряд вопросов как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения.

Различие в детонации газообразных и твердых взрывчатых веществ проявляется прежде всего в пространственном и временном масштабах процесса. Недавние исследования [2] показали, что ширина фронта ударной волны в конденсированных средах составляет величину порядка нескольких межатомных расстояний, а характерные времена процессов – порядка долей пикосекунд. Такой масштаб хорошо согласуется с анализом структуры ударной волны в атомной решетке [3]. Таким образом, для существования локального термодинамического равновесия необходима термализация энергии за еще меньшие времена. Однако известно, что в конденсированных средах процессы перераспределения энергии, приводящие к ее термализации, затруднены, так как ангармонизм межатомных взаимодействий в сочетании с дисперсионными эффектами

может приводить к концентрации и сохранению энергии на нескольких модах атомного движения [4]. С этой точки зрения вполне очевидным становится отсутствие термодинамического равновесия вблизи фронта ударной волны, наблюдавшееся в компьютерных экспериментах на двух- [5] и трехмерных [6, 7] моделях кристаллов, а также отклонение ударных адиабат от равновесных [8]. К подобному же выводу пришел Эйринг, измеряя константы скорости высокотемпературного разложения твердых взрывчатых веществ и некоторых гидрокарбонатов [9, 10]. Кроме того, можно показать, что суммарный разогрев твердых взрывчатых веществ не превышает 300 - 400 К при давлении во фронте ударной волны менее или порядка 10 ГПа [8], что, вообще говоря, недостаточно для инициирования процесса взрывного разложения.

В связи с этим можно сформулировать два принципиальных вопроса, относящихся к протеканию реакции во фронте детонационной волны.

1. Каков механизм реакции в отсутствие перераспределения энергии по различным степеням свободы и равновесной температуры?

2. Каким образом энергия ударной волны передается на внутренние, реакционные степени свободы молекул?

Частично ответы на поставленные вопросы дают результаты компьютерных экспериментов. Компьютерное моделирование распространения детонационной волны в молекулярных кристаллах, выполненное под общим руководством Пейра [5, 11, 12], показало, что существуют определенные ограничения как на геометрию решетки, так и на потенциалы взаимодействия, которые должны выполняться для поддержания

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-93-18086).

стационарной детонации. Из полученных результатов следует, что энергия, выделяемая в ходе реакции, передается ударной волне через когерентное возбуждение кристаллической решетки, а фронт реакции движется, если взаимодействие диссоциативного типа связывает две неэквивалентные подрешетки кристалла. Если в работе [11] стационарность движения фронта детонационной волны достигалась благодаря введению диссипативного слагаемого в уравнения динамики решетки, то в работе [5] было показано, что роль резервуара для сброса избыточной энергии могут играть поперечные (по отношению к направлению распространения волны) степени свободы системы. При этом структура фронта детонационной волны формируется из серии нелинейных локализованных возбуждений солитонного типа, движущихся с постоянной скоростью, что хорошо согласуется со структурой ударной волны в нереагирующих твердых телах [3]. Результаты работы Каро с сотр. [13] показывают, что энергия ударного фронта может в значительной степени передаваться непосредственно на внутренние степени свободы молекулы.

Низкотемпературное протекание экзотермических реакций при интенсивных механических воздействиях известно еще из работ Бриджмена [14]. Некоторые вещества, в обычных условиях не являющиеся взрывчатыми, под действием высокого давления и деформации сдвига взрываются подобно хорошим взрывчатым веществам, однако без заметного повышения температуры образца [15]. В ряде случаев реакции протекают по иному каналу, с выходом иных продуктов, нежели аналогичные процессы в растворах [16]. Кроме того, отсутствие температурной зависимости констант скорости реакций наводит на мысль о нетрадиционном механизме элементарного акта.

Твердофазная полимеризация диацетиленов является примером истинно топохимической реакции, протекающей без нарушения сплошности образца и в отсутствие внешних деформаций [17]. При таком виде полимеризации, инициируемой термически, УФ- или γ -излучением, монокристалл мономера переходит в монокристалл полимера, причем последний оказывается практически бездефектным, а длина макромолекул сравнима с размерами образца. Исследования кинетики полимеризации показали аномально низкую энергию активации роста полимерной цепи (≤ 1 эВ), тогда как энергия первого возбужденного состояния имеет величину порядка 3 эВ [18]. Скорость полимеризации контролируется в основном упаковкой мономерных единиц, а не химической природой боковых заместителей. Акустические исследования процесса полимеризации приводят к выводу, что скорость роста макромолекулы очень высока и составляет несколько процентов от скорости звука [19]. Эти факты так

же, как и в случае детонации твердых взрывчатых веществ, указывают на возможность существования нетрадиционного механизма реакции, который в данном случае, однако, не приводит к формированию макроскопически наблюдаемого фронта. Предварительные аналитические исследования и результаты компьютерного моделирования доказывают возможность существования волнового механизма распространения реакции на атомном уровне [20].

Процессы механодеструкции полимерных материалов также являются примерами твердофазных химических реакций, проявляющих аномальное поведение [21]. Отсутствие тяжелых фрагментов в масс-спектрах продуктов механодеструкции (в отличие от продуктов термодеструкции [22]) указывает на существенные различия в элементарных актах этих двух процессов. Об этом же свидетельствуют высокие кинетические энергии продуктов механодеструкции, соответствующие температурам $\sim 2500 - 5500^\circ\text{C}$. Компьютерное моделирование высокоскоростного растяжения полимерных молекул показало, что в процессе разрушения цепи определяющими являются локализованные моды солитонного типа [23].

Таким образом, результаты как натурных, так и компьютерных экспериментов указывают на то, что в рассматриваемых случаях может существовать специфический механизм распространения твердофазной реакции, связанный с кооперативным движением атомов [1].

ВОЛНОВОЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Традиционно элементарный акт химической реакции ассоциируется с локальным (на уровне одной молекулы или узла решетки) переходом между двумя равновесными состояниями (метастабильным и стабильным), одно из которых соответствует реагентам, а второе – продуктам реакции (или некоторым промежуточным веществам, если реакция носит многоступенчатый характер). Последовательность таких переходов, более или менее однородно распределенных в пространстве, приводит к макроскопически наблюдаемому течению реакции. Оно может быть стационарным и независящим от пространственно-временных переменных, если выполняются условия детального равновесия. Стационарное, но зависящее от пространственно-временных координат макроскопическое протекание реакции, в частности распространение реакционной волны, требует существования механизма обратной связи (диссипативные структуры [24, 25]). При этом, даже если на макроуровне мы имеем некоторую упорядоченную структуру – волну реак-

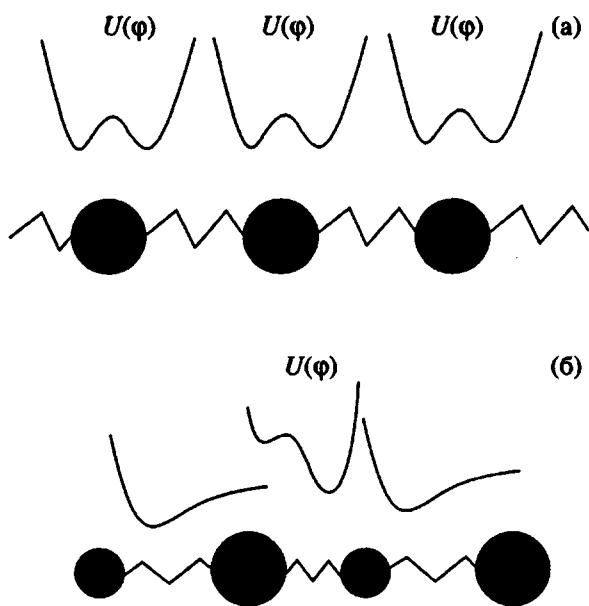


Рис. 1. Профиль потенциала U и одномерная модель решетки: а – для кристалла, испытывающего структурный фазовый переход, левый и правый минимумы потенциала, соответствующие различным фазам, энергетически эквивалентны, при этом потенциал U зависит от смещения частиц, т.е. является потенциалом типа внешнего поля [27]; б – для случая экзотермической реакции левый минимум потенциала U соответствует метастабильному состоянию с более высокой энергией, причем аргументом U является высокомолекулярное расстояние [28].

ции, которая перемещается в пространстве, то на атомно-молекулярном уровне процесс остается неупорядоченным, хаотическим.

Обратная связь требует открытости системы, т.е. ее энергетического взаимодействия с окружением, что само по себе снимает проблему стока или источника энергии при распространении экзо- или эндотермических реакций соответственно. Хаос на атомно-молекулярном уровне и макроскопический порядок при наличии локального термодинамического равновесия – характерные черты диссипативных структур в открытых системах, равно как и механизма обратной связи, понимаемого в обычном смысле и определенного через термодинамические средние. Можно сказать, что данный тип упорядоченности имеет макроскопическое происхождение и не связан с наличием устойчивых волновых мод на атомном уровне.

В то же время существует пример процесса, в известном смысле аналогичного химической реакции, элементарный акт которого реализуется через упорядоченное волновое движение атомов. Речь идет о движении микроскопической границы раздела фаз в случае структурного пере-

хода определенного типа. Каждой из фаз соответствует один из равных по энергии минимумов двухъяймного потенциала $U(\phi)$ (рис. 1а), где ϕ – переменная, характеризующая фазу. Граница раздела фаз описывается так называемым топологическим солитоном или кинком, который есть локализованное волновое решение динамических уравнений решетки [26]. Заметим, что подобное стационарное волновое решение может быть получено в рамках гамильтоновой динамики и не требует существования обратной связи. Существование стационарного решения является следствием того, что энергии обеих фаз равны (можно сказать, что состояния, соответствующие различным фазам, энергетически вырождены).

В отличие от упомянутого структурного перехода потенциальные энергии реагентов и продуктов химической реакции, вообще говоря, не равны; иначе говоря, состояния реагентов и продуктов реакции энергетически невырождены (рис. 1б). Поэтому существование стационарного волнового решения, подобного топологическому солитону, в случае, например, экзотермической реакции, представляется невозможным. Однако, как уже обсуждалось во введении, результаты компьютерных экспериментов [11, 12, 27] показывают, что фронт детонационной волны имеет упорядоченную солитоноподобную структуру.

Это кажущееся противоречие разрешено в работе [28], где была построена модель распространения экзотермической реакции в квазидвумерном двухатомном молекулярном кристалле. Основным результатом исследования этой модели является обнаружение нового локализованного элементарного возбуждения солитонного типа. Тем самым доказано, что даже в рамках гамильтоновой динамики одномерного кристалла может существовать решение типа топологического солитона, описывающего переход из состояния реагентов в некоторое промежуточное динамическое состояние, близкое к продуктам реакции. Отличие от топологического солитона, реализующегося в случае структурного перехода [27], заключается в том, что упомянутое промежуточное состояние не существует как положение статического равновесия. Оно соответствует стационарной точке на гиперповерхности, характеризуемой постоянной скоростью в фазовом пространстве системы. Второй важнейшей особенностью такого решения является то, что его скорость единственным образом определяется параметрами межатомного взаимодействия в отличие от топологического солитона, скорость которого может принимать любые значения от нуля до скорости звука [27]. Полученное в работе [28] решение является двухкомпонентным и описывает связанную динамику двух степеней свободы – координаты реакции ϕ , которой в модели [28] соответствует внутримолекулярное расстоя-

ние, и деформации решетки, образованной центрами масс молекул. Именно благодаря обмену энергией между этими степенями свободы становится возможным "выравнивание" энергий начального и промежуточного состояний. При этом скорость топологического солитона, описывающего движение фронта реакции, определяется единственным образом. В рассмотренном в работе [28] примере эта скорость оказывается сверхзвуковой. Кроме того, условие существования стационарного решения в виде топологического солитона накладывает определенные ограничения на взаимные значения параметров взаимодействия частиц в решетке. Это означает, что не для всякой экзотермической реакции в твердом теле возможен волновой механизм распространения ее фронта. Иными словами, не все горючие вещества взрываются.

Рассмотрим модель [28] подробнее. Все качественные стороны волнового механизма распространения реакции в молекулярном кристалле могут быть продемонстрированы на примере предельно упрощенной модели решетки, показанной на рис. 1б. Такая решетка может служить достаточно хорошим приближением для анализа, например, процесса экзотермической изомеризации, твердофазной полимеризации, подобной полимеризации монокристалла диацетилена [20], или конформационного перехода в твердом полимере. Внутримолекулярный потенциал $U(\phi)$ имеет вид двухъямного потенциала с неэквивалентными (энергетически невырожденными) минимумами (подобно потенциальному на рис. 1б), тогда как межмолекулярное взаимодействие учитывается в гармоническом приближении. В континуальном пределе, переход к которому предполагает, что ширина фронта составляет несколько постоянных решетки, динамическое поведение рассматриваемой модели описывается уравнением движения нелинейного осциллятора

$$\chi_{\xi\xi} + \left(\omega_0^2 + \frac{\alpha^2}{v^2 - v_0^2} \right) \phi + U'(\phi) = 0, \quad (1)$$

где $\xi = x - vt$ – координата бегущей волны, v – ее скорость, v_0 – характерная скорость порядка скорости звука; α и ω_0 – параметры, определяемые константами межатомного взаимодействия; нижний индекс определяет дифференцирование по координате ξ и $U'(\phi) = dU(\phi)/d\phi$. При этом деформация решетки χ_{ξ} определяется через "координату реакции" ϕ

$$\chi_{\xi} = \frac{-1}{v^2 - v_0^2} (\alpha\phi - \beta\phi_{\xi}).$$

Анализ решений уравнения (1) удобно проводить, рассматривая фазовую плоскость нелинейного осциллятора. При этом оказывается, что для бистабильного (т.е. имеющего два положения

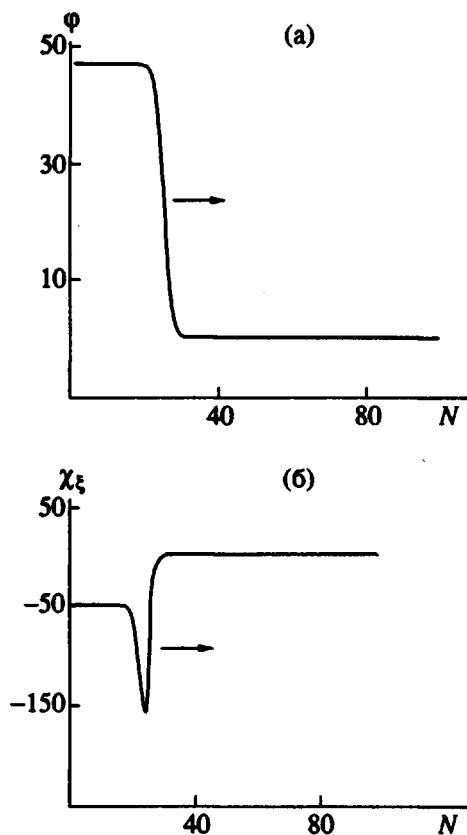


Рис. 2. Профиль координаты реакции ϕ (а) и деформации решетки, образованной центрами масс молекул χ_{ξ} (б), соответствующие аналитическому решению в виде топологического солитона [28]; N – номер молекулы в решетке. Реагенты находятся справа, стрелкой показано направление движения фронта реакции. Все величины приведены в относительных безразмерных единицах.

равновесия) невырожденного потенциала $U(\phi)$ может существовать некоторое промежуточное стационарное (динамическое) состояние $\phi = \Phi_k$, $\chi_{\xi} = \chi_{\xi}^k$ в окрестности конечного состояния с эффективной энергией, равной энергии начального состояния, если выполнены следующие условия.

Условие стационарности

$$\left(\omega_0^2 + \frac{\alpha^2}{v^2 - v_0^2} \right) \phi + U'(\phi) = 0. \quad (2)$$

Условие вырожденности энергии состояний

$$\begin{aligned} & \left(\omega_0^2 + \frac{\alpha^2}{v^2 - v_0^2} \right) \Phi_k^2 / 2 + U(\Phi_k) = \\ & = \left(\omega_0^2 + \frac{\alpha^2}{v^2 - v_0^2} \right) \Phi_0^2 / 2 + U(\Phi_0), \end{aligned} \quad (3)$$

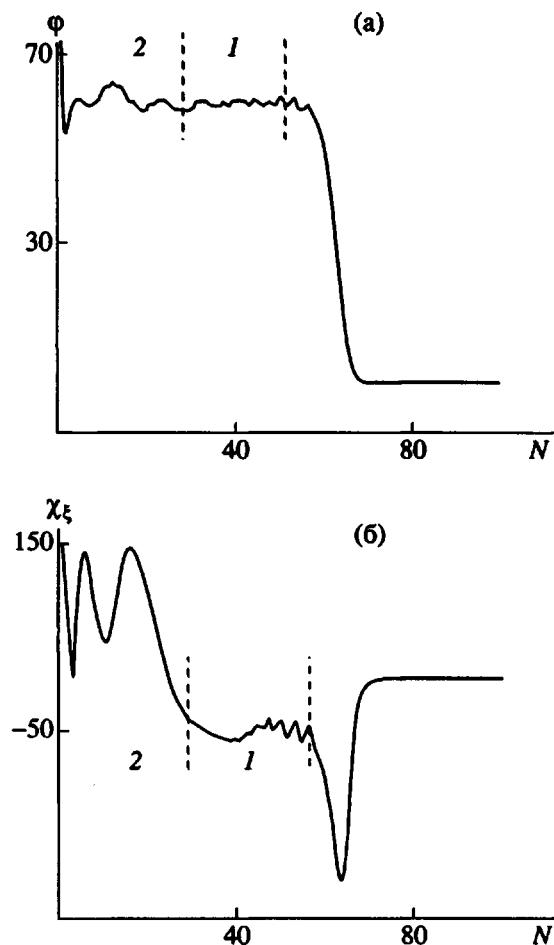


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, в процессе движения фронта реакции. 1 – область, где система находится в промежуточном динамическом состоянии, 2 – область “горячих” продуктов реакции. Видно, что процесс релаксации затрагивает в основном “внешнюю” переменную – деформацию решетки χ_ξ . Данные компьютерного моделирования [29].

где значение “координаты реакции” $\Phi = \Phi_0$ соответствует исходному состоянию (реагентам), а $\Phi = \Phi_k$ – промежуточному состоянию системы.

Если решения уравнений (2) и (3) существуют, то решением уравнения (1) с граничными условиями $\Phi(+\infty) = \Phi_0$, $\Phi(-\infty) = \Phi_k$ является локализованная нелинейная волна – топологический солитон или кинк, движущийся с единственной возможной постоянной скоростью v_k и описывающий переход из состояния реагентов в промежуточное состояние, близкое к продуктам реакции (рис. 2). (Более подробное описание свойств решения уравнения (1) с точки зрения математической физики можно найти в работе [28], а также в готовящемся к печати обзоре [29], посвященном бистабильным решеткам.)

Для бесконечной решетки решение в виде топологического солитона является трансляционно

инвариантным, что физически означает безактивационное движение границы раздела между реагентами и “продуктами”, т.е. перемещение фронта реакции. В конечных системах трансляционная инвариантность кинка нарушается и, следовательно, его движение должно сопровождаться изменением энергии системы. Однако, поскольку состояние $\Phi = \Phi_k$ является промежуточным и стационарным только в системе отсчета, связанной с бегущей волной, должен существовать некоторый релаксационный процесс, переводящий систему из промежуточного состояния в состояние, соответствующее продуктам реакции $\Phi = \Phi_p$, $\chi_\xi = \chi_\xi^p$. Очевидно, этот процесс не может быть описан в классе бегущих волн постоянного профиля. Результаты компьютерного моделирования показывают, что в действительности такая релаксация имеет место и приводит к образованию “горячих” продуктов (рис. 3) [29].

Важным вопросом является анализ устойчивости реакционного фронта и его времени жизни. К сожалению, этот вопрос крайне труден для аналитического исследования и в настоящее время мы можем опираться только на данные компьютерного моделирования. Последние показывают, что в ряде случаев время жизни топологического солитона оказывается конечным (порядка нескольких пикосекунд), а его пробег по решетке составляет несколько десятков молекул, после чего следует остановка и формирование границы раздела фаз реагенты–продукты реакции (рис. 4) [29]. Такое поведение означает, что движение кинка с конечным временем жизни является новым типом элементарного акта реакции, охватывающего малую, но конечную часть образца, в отличие от традиционно рассматриваемого перехода, происходящего на уровне одной молекулы (узла решетки). При этом энергия активации такого элементарного акта определяется собственной энергией кинка, и хотя эта величина превышает энергию барьера E_b одной молекулы, но с учетом длины пробега она может оказаться заметно меньше E_b . Следует заметить, что в случае конечного времени жизни топологического солитона и флукутационном механизме его инициирования (тепловым или каким-либо другим способом) макроскопически реакция может протекать однородно, т.е. никакого макроскопически наблюдаемого фронта реакции не будет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования приводят к заключению, что при определенных условиях для некоторых твердофазных химических реакций существует принципиально новый, кооперативный механизм элементарного акта, отличный от локального перехода, обусловленного однократ-

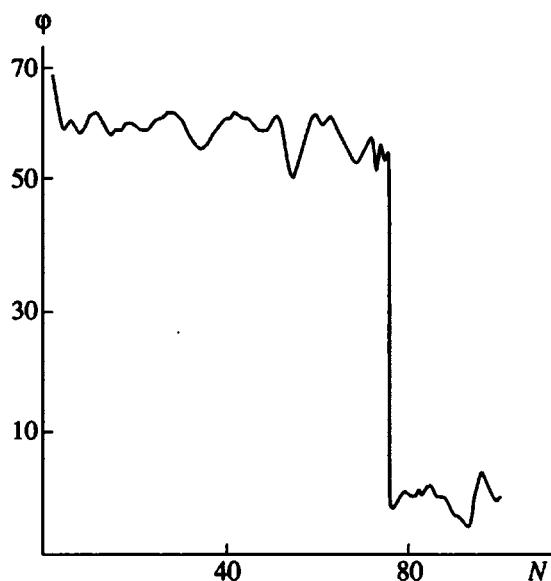


Рис. 4. Профиль координаты реакции ϕ после остановки фронта; N – номер молекулы в решетке. Граница раздела между реагентами и продуктами реакции имеет малую протяженность (порядка нескольких постоянных решеток) и устойчива по отношению к тепловым возмущениям [29].

ным преодолением энергетического барьера за счет тепловых флуктуаций. Этот механизм связан с безактивационным движением локализованного элементарного возбуждения кристаллической решетки – топологического солитона, описывающего переход “молекул” из исходного стационарного состояния в некоторое промежуточное стационарное состояние, близкое к продуктам реакции. В ряде случаев большие времена жизни подобного возбуждения могут приводить к возникновению макроскопически наблюдаемого фронта реакции, скорость которого совпадает со скоростью солитона и является характеристикой вещества. При этом для экзотермических реакций данная скорость оказывается сверхзвуковой, а стационарность движения фронта не связана с диссипативными эффектами и наличием обратной связи. Топологические солитоны, обладающие конечными временами жизни, соответствуют элементарному акту реакции и, вообще говоря, могут не приводить к возникновению макроскопически наблюдаемого фронта. В связи с тем, что топологический солитон описывает переход в некоторое промежуточное состояние, в зафронтовой области происходит релаксация системы с образованием горячих продуктов реакции. Однако в отличие от традиционно рассматриваемого механизма распространения движение самого фронта не связано обычным образом с энергией, выделяемой в процессе релаксации. С математической точки зрения соответствую-

щее решение может существовать без какого-либо релаксационного процесса позади фронта реакции, но учет последнего необходим при реалистичной постановке задачи.

Обсуждаемая модель твердофазной реакции открывает новые возможности в описании твердофазных процессов и позволяет дать качественную интерпретацию ряда аномалий в химии твердого тела.

Авторы благодарят за полезное обсуждение работы Ал.Ал. Берлина, В.А. Савина и Л.С. Зархина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопов Н.С., Маневич Л.И., Смирнов В.В. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 3. С. 389.
2. Presles H.N., Hallouin M., Harris P. // J. phys. Paris. 1987. Colloquium C 4. P. 127.
3. Беттхех Дж., Пауэлл Дж. // Солитоны в действии. М.: Мир, 1980. С. 269.
4. Ферми Э. Избранные труды. М.: Наука, 1977. Т. 2. С. 643.
5. Peyrard M., Odier S., Oran E., Boris J., Schnur J. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 2350.
6. Tsai D.H., Trevino S.F. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5636.
7. Trevino S.F., Tsai D.H. // Proc. 8th Intern. Symp. on Detonations. Albuquerque. 1985.
8. Селиванов В.В., Соловьев В.С., Сысоев Н.Н. Ударные и детонационные волны. Методы исследования. М.: МГУ, 1990.
9. Eiring X. // Chem. Eng. News. 1975. V. 53. P. 27.
10. Eiring X. // Science. 1978. V. 199. P. 740.
11. Peyrard M., Odier S., Lavenir E., Schnur J. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2626.
12. Lambrakos S.G., Peyrard M., Oran E.S., Boris J.P. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 2. P. 993.
13. Karo A.M., Hardy J.R., DeBoni T.M., Walker F.E. // Progr. in Aeronautics and Astronautics, New York: AIAA Inc. 1984. V. 94. P. 405.
14. Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
15. Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 657; 1989. Т. 309. С. 384.
16. Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 68. С. 2289.
17. Wegner G. // Naturforsch. 1969. B. 24. S. 824.
18. Bertault T.M., Fave J.L., Schott M. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. P. 161.
19. Chance R.R., Shand M.L. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 948.
20. Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Маневич Л.И., Смирнов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 114.
21. Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 2291.

22. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
23. Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 644.
24. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
25. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983.
26. Krumhansl J.A., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 3535.
27. Громов Л.А., Смирнов В.В., Маневич Л.И., Ениколовян Н.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. С. 350.
28. Manevitch L.I., Smirnov V.V. // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. P. 365.
29. Маневич Л.И., Смирнов В.В., Савин А.В. // Успехи физ. наук (готовится к печати).

Nonlinear Waves and Elementary Acts of Solid-State Chemical Reactions

L. I. Manevich and V. V. Smirnov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – A new wave mechanism of elementary step of solid-state reactions which are not diffusion-controlled is proposed based on experimental data analysis and computer simulation. In the case under consideration the cooperative motion of the particles exhibits itself on a microscopic (molecular) level. Reaction front corresponds to the motion of localized elementary excitation of the type of topological soliton (kink) which corresponds in some respect to phase boundary in the case of structural transition. The conditions for such a mechanism to exist and its consequences for macroscopic kinetics are discussed for one-dimensional model of molecular crystal.