

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
В ДЕФОРМИРУЕМЫХ СРЕДАХ ПРИ РЕЛАКСАЦИИ  
ПОСЛЕДНИХ ИЗ ДЕФОРМИРОВАННО-НАПРЯЖЕННОГО  
СОСТОЯНИЯ

А. А. ШАГИНЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Показано, что под воздействием одноосного сжатия за счет упругой деформации вещества и наковальни возможна накачка в вещество потенциальной энергии, соизмеримой по величине с энергией решетки или химических связей в молекуле с переходом последних в деформированно-напряженное состояние, создающим условия для протекания химических реакций в упругой волне разгрузки.

Рис. 3, библиографических ссылок 8.

Имеющиеся представления по теории химических реакций показывают, что, независимо от агрегатного состояния вещества, необходимым условием для протекания химической реакции является накачка потенциальной энергии в решетку или молекулу с переходом их в потенциально-напряженное состояние и дальнейшая релаксация.

Рассмотрим нетрадиционные способы накачки потенциальной энергии в вещество (в том числе в молекулу).

Потенциальную энергию кристаллической решетки или молекулы можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}} &= f(a_1, a_2, \dots, a_i; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i) \\ E_{\text{мол}} &= f(r_1, r_2, \dots, r_i; \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a_1, a_2, \dots, a_i$  — межузловые расстояния и  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$  — углы между ними;  $r_1, r_2, \dots, r_i$  — расстояния между центрами атомов молекулы, соединенных химическими связями и  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i$  — валентные углы в молекуле.

Равновесному состоянию соответствуют значения:  $a_{01}, a_{02}, \dots, a_{0i}$ ;  $\theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0i}$  и  $r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0i}$ ;  $\varphi_{01}, \varphi_{02}, \dots, \varphi_{0i}$ . Естественно полагать, что переход вещества или молекулы из равновесного в потенциально-напряженное состояние возможен при стационарном или динамическом изменении величин  $a_i, \theta_i, r_i, \varphi_i$ . При этом потенциальная энергия, приобретаемая кристаллической решеткой или молекулой, будет иметь вид:

$$\Delta E_{\text{кр}} = f(a_1, a_2, \dots, a_i; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i) - f(a_{01}, a_{02}, \dots, a_{0i}; \theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0i})$$

$$\Delta E_{\text{мол}} = f(r_1, r_2, \dots, r_i; \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i) - f(r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0i}; \varphi_{01}, \varphi_{02}, \dots, \varphi_{0i}). \quad (2)$$

Известно, что потенциальная энергия взаимодействия между парой незаряженных атомов или молекул в зависимости от межатомных или межмолекулярных расстояний описывается кривой (рис.1). Левая, крутая часть кривой обусловлена силами отталкивания частиц на малых расстояниях, а правая, пологая часть — силами притяжения. Любые отклонения межатомного

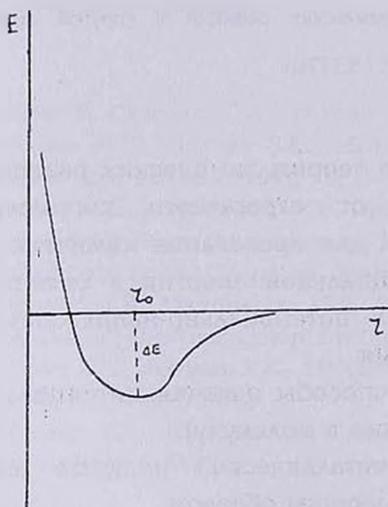


Рис.1. Общий вид зависимости энергии взаимодействия атомов (или молекул) в веществе.

(или межмолекулярного) расстояния от равновесного ( $a_0$  или  $r_0$ ) приведут к увеличению потенциальной энергии вещества. При этом энергия, необходимая для разрушения решетки или молекулы, соответствует энергетическому барьеру ( $\Delta E$ ).

Известно, что малое отклонение атомов или молекул от положения равновесия при дальнейшей их релаксации приводят к возникновению малых гармонических колебаний.

Как видно из рисунка,

значительные отклонения атомов и молекул от положения равновесия должны вызвать следующие эффекты:

а) увеличение  $r$  в конечном счете приведет к отрыву атомов или молекул, к разрушению решетки, а при релаксации — к возникновению упругой волны сжатия;

б) уменьшение  $r$  приведет к накоплению в веществе упругой энергии, которая при релаксации должна приводить к возникновению упругой волны расширения вещества.

Во втором случае, если энергия упругой деформации ( $E_{уд}$ ) больше энергии решетки ( $\Delta E_{реш}$ ):  $E_{уд} > \Delta E_{реш}$ , то можно полагать, что при релаксации произойдет разрушение решетки. Если  $E_{уд}$  больше энергии активации химической реакции, то, по всей вероятности, при релаксации будет иметь место химическое превращение вещества.

Попробуем выяснить возможные значения накачиваемой в вещество энергии при одноосном сжатии последнего.

Энергию взаимодействия частиц (атомов или молекул) в одном моле вещества можно представить следующим образом:

$$U = U_- + U_+ \\ U = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{A}{r^\alpha} - \frac{B}{r^\beta} \right) \quad (3)$$

где  $U_- = N_A B / 2r^\beta$  — энергия отталкивания,  $U_+ = -N_A A / 2r^\alpha$  — энергия притяжения между атомами или молекулами,  $A$  и  $B$  — постоянные, характеризующие данное вещество, а  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\beta > \alpha$ ) — типы взаимодействия,  $N_A$  — число Авогадро,  $r$  — межатомное или межмолекулярное расстояние в веществе. При ван-дерваальсовых взаимодействиях  $\alpha = 6$ ;  $\beta = 12$ . При ионных взаимодействиях  $\alpha = 1$ ;  $\beta = 9$  [1].

При минимизации функции (3) по  $r$  для точки минимума с  $r = r_0$  получим:

$$\frac{dU}{dr} = 0; \quad \frac{B}{A} = \frac{\alpha}{\beta} r_0^{\beta-\alpha} \quad (4)$$

Подставив  $B$  из (4) в (3), будем иметь:

$$U = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{1}{r^\alpha} - \frac{\alpha}{\beta} \frac{r_0^{\beta-\alpha}}{r^\beta} \right) \quad (5)$$

Для сил взаимодействия между атомами или молекулами из (5) получим:

$$F = -\frac{dU}{dr} = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{1}{r^{\alpha+1}} - \frac{r_0^{\beta-\alpha}}{r^{\beta+1}} \right) \quad (6)$$

Работа, выполняемая внутренними силами  $F$  при сжатии одного моля вещества, будет:

$$W = \int_{r_0}^r F dr = U(r) - U(r_0) \quad (7)$$

Подставляя значения  $U$  из уравнения (5) в (7), получим:

$$W = N_A / 2A \left( \frac{\alpha r_0^{\beta-\alpha}}{\beta r^\beta} - \frac{1}{r^\alpha} + \frac{\beta-\alpha}{\beta} \frac{1}{r_0^\alpha} \right) \quad (8)$$

С другой стороны, из закона сохранения энергии следует, что при сжатии вещества работа, выполняемая внутренними силами, должна равняться работе, выполняемой внешним давлением ( $P$ ):

$$W = \int_{V_0}^V P dV, \quad (9)$$

где  $V_0$  и  $V$  — объем вещества при отсутствии ( $P=0$ ) и при наличии давления  $P$ .

Так как в начале процесса внешнее давление отсутствует ( $P=0$ ), а в конце равняется  $-P$ , то в среднем из (9) получим:

$$W = \frac{P}{2} \Delta V, \quad (10)$$

где  $\Delta V = V_0 - V$  — уменьшение объема вещества под воздействием среднего давления  $P/2$ .

Так как внешнее давление одноосное, то для кристалла будем иметь:

$$\Delta V = N_A / 2r_0^2 (r_0 - r) \quad (11)$$

Подставляя  $\Delta V$  из (11) в (10), получим:

$$W = N_A \frac{P}{4} r_0^2 (r_0 - r) \quad (12)$$

Приравнивая (8) и (12), получим алгебраическое трансцендентное уравнение, связывающее изменение расстояния между атомами или молекулами в кристалле (от  $r_0$  до  $r$ ) с внешним давлением:

$$\frac{P}{2} r_0^2 (r_0 - r) = A \left( \frac{\alpha r_0^{\beta-\alpha}}{\beta r^\beta} - \frac{1}{r^\alpha} + \frac{\beta - \alpha}{\beta} \frac{1}{r_0^\alpha} \right) \quad (13)$$

Для получения аналитического вида зависимости  $r_0 - r$  от  $P$ , силу межатомного или межмолекулярного взаимодействия ( $F$ ) разложим в ряд Тейлора по  $r_0 - r$ :

$$E(r) = F(r_0) + \left( \frac{dF}{dr} \right)_{r_0} (r_0 - r) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 F}{dr^2} \right)_{r_0} (r_0 - r)^2 + \dots \quad (14)$$

Из уравнения (6) для  $F(r_0)$ ,  $(dF/dr)_{r_0}$  и  $(d^2 F/dr^2)_{r_0}$  получим:

$$F(r_0) = 0$$

$$\left( \frac{dF}{dr} \right)_{r_0} = -\alpha A \frac{\beta - \alpha}{r_0^{\alpha+2}} \frac{N_A}{2} \quad (15)$$

$$\left( \frac{d^2 F}{dr^2} \right)_{r_0} = \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)] N_A / 2$$

Подставляя значения  $F(r_0)$ ,  $(dF/dr)_{r_0}$  и  $(d^2 F/dr^2)_{r_0}$  из (15) в (14), будем иметь:

$$F(r) = 0 + \alpha(\beta - \alpha) \frac{N_A}{2} \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} \frac{N_A}{2} \times$$

$$\times [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)] (r_0 - r)^2 + \dots \quad (16)$$

В первых двух приближениях при малых и больших отклонениях  $r$  от  $r_0$  получим:

$$F(r) = \alpha(\beta - \alpha) \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} \frac{N_A}{2} A \quad (17)$$

$$F(r) = \alpha(\beta - \alpha)A \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} \times \\ \times [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)](r_0 - r)^2 \quad (18)$$

Подставляя  $F(r)$  из (17) и (18) в (7) и приравнявая к (12) для зависимости  $r_0 - r$  от  $P$  в первых двух приближениях, получим соответственно:

$$r_0 - r = \frac{Pr_0^{\alpha+4}}{\alpha(\beta - \alpha)A} \quad (19)$$

$$r_0 - r = \frac{3r_0(\beta - \alpha)}{(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)} \times \\ \times \left\{ \sqrt{1 + \frac{4r_0^{\alpha+3}P}{3A\alpha(\beta - \alpha)} [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)]} - 1 \right\} \quad (20)$$

Подставляя значения  $r$  из (19) и (20) в (5), получим зависимость накачиваемой в вещество потенциальной энергии от давления одноосного сжатия вещества.

Как известно [2], при сильном сжатии конденсированных тел в них, даже в отсутствие нагрева, развивается колоссальное внутреннее давление только за счет отталкивания атомов или молекул. Такое давление нетеплового происхождения, совершенно не свойственно газам, и должно определять основные особенности протекания химических процессов в сильно сжатых твердых и жидких телах при их релаксации. В этом смысле процессы, протекающие при релаксации предварительно сжатых конденсированных тел, должны быть схожими с процессами, протекающими в них при их сжатии и разгрузке ударными волнами.

Известно, что при сжатии конденсированных тел ударными волнами [2] с амплитудой в сотни тысяч баров и ниже происходит упругое "холодное" сжатие вещества, т.е. изменение температуры тела не происходит, в то время как при сжатии ударными волнами с очень большой амплитудой (миллионы бар) происходит сильный разогрев вещества.

В первом случае внутренняя энергия, приобретаемая веществом, затрачивается на преодоление сил отталкивания

атомов или молекул и сосредотачивается в виде потенциальной упругой энергии.

Рассмотрим случай давлений, приводящих к упругому холодному сжатию вещества.

В качестве примера рассмотрим вещества, в которых имеют место ван-дерваальсовы взаимодействия атомов типа  $C...C$ ;  $CH_n...CH_n$ ;  $S...S$ ;  $N...N$ . Потенциальную энергию вещества вычислим при помощи формул (5), (19) и (20). Энергия межатомных (или межмолекулярных) взаимодействий в этих веществах будет характеризоваться параметрами:  $\alpha = 6$ ,  $\beta = 12$ ,  $A_{C...C} = 95$ ;  $A_{CH_n...CH_n} = 5069$ ;  $A_{S...S} = 109$ ;  $A_{N...N} = 228$  ккал $\text{\AA}^6$ /моль;  $r_{0C...C} = 4,1$ ;  $r_{0CH_n...CH_n} = 4,2$ ;  $r_{0S...S} = 3,8$ ;  $r_{0N...N} = 3,3$   $\text{\AA}$  [3].

Рассмотрим также вещества с взаимодействиями типа:  $N...O$ ;  $CH_n...O$ ;  $S...O$ ;  $N...H$ ;  $H...S$ .

Значения параметра  $A$  для указанных взаимодействий определяли при помощи используемого при таких случаях правила:

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad (21)$$

где  $A_i$  и  $A_j$  — параметры, характеризующие ван-дерваальсовые взаимодействия между одинаковыми частицами  $i \dots i$ ;  $j \dots j$ .

Из (21), используя соответствующие значения  $A$  для взаимодействий для  $N...N$ ;  $CH_n...CH_n$ ;  $O...O$ ;  $S...S$ ;  $H...H$ , получим:  $A_{CH_n...O} = 911,8$ ;  $A_{CH_n...S} = 743,3$ ;  $A_{N...H} = 84$ ;  $A_{N...O} = 193,4$ ;  $A_{H...S} = 58,5$ ;  $A_{S...O} = 133,4$  ккал $\text{\AA}^6$ /моль.

Из условия минимума функции  $U(r)$  (5) получим также равновесные значения расстояний между указанными атомами или группами атомов:  $r_{0CH_n...O} = 3,5$ ;  $r_{0CH_n...S} = 4,8$ ;  $r_{0N...H} = 2,8$ ;  $r_{0N...O} = 3,5$ ;  $r_{0H...S} = 3,7$ ;  $r_{0S...O} = 4,1$   $\text{\AA}$ .

Рассмотрим также ионный кристалл  $NaCl$ , для которого:  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 9$ ,  $A = 0,2905 e^2$ ,  $r_0 = 2,2$   $\text{\AA}$  [1].

С использованием указанных параметров из формул (5); (19); (20) получим зависимость накачиваемой в вещество потенциальной энергии от давления одноосного сжатия (рис.2).

Как видим, эта энергия недостаточна для разрыва химических связей.

С другой стороны, потенциальная энергия упругой деформации наковальни объема  $V$  имеет вид [4]:

$$U_{\text{нак}} = 3(1-2\mu)P^2V/2E \quad (22)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $E$  — коэффициент упругости наковальни. Для стали:  $\mu = 0,28$ ;  $E = 21 \cdot 10^5 \text{ кгс/см}^2$ .

Естественно полагать, что при разгрузке потенциальная энергия деформации наковальни перейдет в вещество через упругую волну расширения. Следовательно, полная потенциальная энергия вещества станет равной  $U = U_{\text{мол}} + U_{\text{нак}}$ .

На рис.2 представлена также зависимость полной потенциальной энергии вещества ( $U$ ) от давления при объеме наковальни, равной  $V = 200 \text{ см}^3$ , и количестве вещества 0,1 моля.

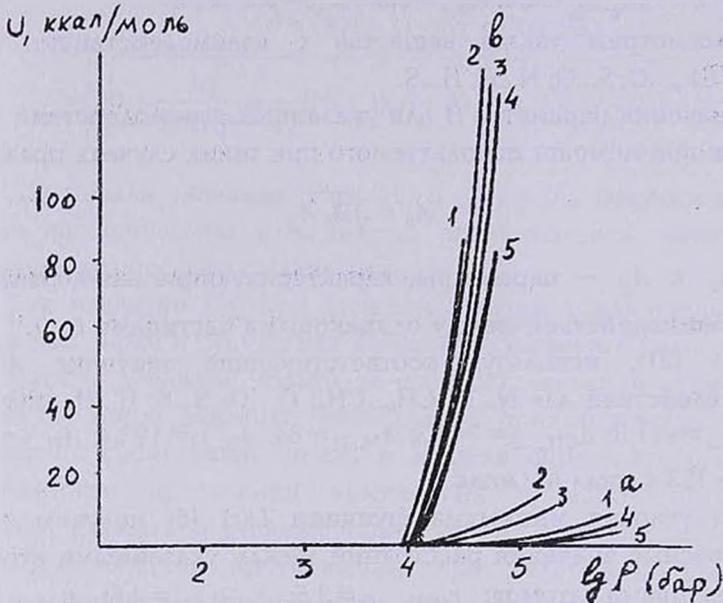


Рис.2. Зависимость потенциальной энергии вещества от логарифма давления одноосного сжатия: без (а) и с упругой потенциальной энергией деформации наковальни (б) при наличии в веществе ван-дерваальсового взаимодействия между атомами или группами атомов типа: 1 —  $C \dots C$ ; 2 —  $CH_n \dots CH_n$ ; 3 —  $NH_2 \dots NH_2$ ; 4 —  $S \dots S$ ; 5 —  $N_2Cl$ .

На кривых зависимости  $U$  от  $\lg P$  отмечены точки, соответствующие энергии разрыва ковалентных связей:  $CH_3 - CH_3$  (86 ккал/моль);  $CH_2 = CH_2$  (120 ккал/моль) и  $H_2N - NH_2$  (60 ккал/моль);  $N_2O_4$  (13 ккал/моль, при 0 К). Используем также энергии связей С-С парафина (63); С=С олефина (101,16)  $C \equiv C$  ацетилена (128,15);  $C \dots C$  бензольного кольца (116,4); С-С

альдегидов и кетонов (83,8); энергии диссоциации молекул  $N_2$  (11,85);  $S_2$  (98,5 ккал/моль).

Как следует из формулы (2), накачка потенциальной энергии в вещество должна сопровождаться или изменением параметров решетки (межузловых расстояний —  $a$ , или углов между ними —  $\theta$ ), или же межатомных (межмолекулярных) расстояний ( $r_i$ ) и валентных углов ( $\varphi_i$ ).

С помощью механической модели молекулы многими исследователями была рассчитана зависимость потенциальной энергии деформированно-напряженных молекул от валентных углов [5].

На примере молекулы воды было показано, что при изменении валентного угла  $\varphi$  от значения  $109^\circ$ , соответствующего минимуму потенциальной энергии, до  $102^\circ$  энергия молекулы возрастет на несколько ккал/моль.

Исследования зависимости энтальпии химических связей от их длины дают представления о процессах накачки потенциальной энергии в молекулу через уменьшение межатомных расстояний. Так например, при уменьшении длины связей C—C и C—H от равновесных значений (1,55 и 1,1 Å) до 1,2 и 1,06 Å потенциальная энергия связей увеличивается соответственно на ~80 и ~15 ккал/моль, т.е. при уменьшении длины связи  $H_nC-CH_n$  от 1,55 до 1,2 Å молекула приобретает потенциальную энергию, близкую по значению к энергии химической связи (86 ккал/моль).

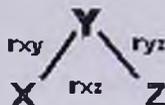
В ароматических молекулах накачка потенциальной энергии может произойти при следующих типах деформации молекул: а) изменении валентных углов; б) неплоских искажениях ароматических колец; в) поворотах многоатомных групп вокруг химических связей, соединяющих их с ароматическими ядрами.

Структура перегруженных ароматических молекул подробно обсуждена в монографии [5]. При этом показано, что потенциальная энергия напряжения молекулы может увеличиваться на десятки ккал/моль.

Примером потенциально-напряженного состояния молекулы является также переходное состояние в химических реакциях. В переходном состоянии молекула настолько деформирована, что при химической реакции имеет место распад существующих и возникновение новых химических связей.

С другой стороны, известно, что разность энергии молекулы в переходном (энергизированном) и исходном состояниях ( $\Delta E^{\#}$ ) складывается из следующих составляющих: а) индукционной, обусловленной различием энергии связей и распределения электронной плотности вдоль связей; б) резонансной, обусловленной делокализацией энергии по всей молекуле; в) пространственной, обусловленной разностью энергии напряжения переходного состояния и исходной молекулы, включая невалентные взаимодействия и деформации валентных углов.

Для молекулы типа



потенциальная энергия напряжения молекулы при ее деформации будет иметь вид:

$$\Delta E_{\text{мол}} = \Delta U[r_{xz}; r_{xz}(0)] + C(\varphi - \varphi_0)^2 + \Delta U[r_{xy}(0) - r_{xy}] + K_{xy}[r_{xy}(0) - r_{xy}]^2 + \Delta U_{yz}[r_{yz}(0) - r_{yz}] + K_{yz}[r_{yz}(0) - r_{yz}]^2 \quad (23)$$

где  $\Delta U[r_{xz}; r_{xz}(0)]$  — изменение энергии взаимодействия валентно-несвязанных атомов X и Z при изменении расстояния между ними,  $C(\varphi - \varphi_0)^2$  — изменение энергии молекулы при изменении валентного угла;  $K_{xy}[r_{xy}(0) - r_{xy}]^2$ ,  $K_{yz}[r_{yz}(0) - r_{yz}]^2$  — изменения энергии молекулы при изменении расстояний валентносвязанных атомов в пределах потенциальной ямы (рис.1);  $\Delta U[r_{xy}(0) - r_{xy}]$  и  $\Delta U[r_{yz}(0) - r_{yz}]$  — изменение энергии межатомного отталкивания валентно связанных атомов при их сближении на малые расстояния;  $C$ ,  $K_{xy}$ ,  $K_{yz}$  — соответствующие упругие постоянные.  $\Delta U[r_{xz}, r_{xz}(0)]$  описывается функцией (8).

Аналогичную с (23) формулу можно получить и для более сложных молекул:

$$\Delta E = \sum_i \sum_j \Delta U(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_x C_x [\varphi_x - \varphi_x(0)]^2 + \frac{1}{2} \sum_m K_m [r_m(0) - r_m]^2 + \frac{1}{2} \sum_m \Delta U_m^- [r_m(0) - r_m] \quad (24)$$

где  $\chi$  — номер валентных углов,  $m$  — номер валентно-связанной

пары атомов в молекуле;  $\sum_x$  — общее число валентных углов и

$\sum_m$  — число химических связей в молекуле.

Лифсон и Варшель [6] для алканов и циклоалканов определяли параметры  $C$  и  $K$ . Для сложных молекул в формулу энергии напряжения (22) включается и торсионная энергия.

Таким образом, при накачке потенциальная энергия должна накапливаться в разных элементах молекулы. Примерно такие же процессы должны протекать и в кристаллической решетке. При этом потенциальная энергия может быть потрачена на фазовые переходы. Так например, Бриджменом [7] было исследовано поведение 57 элементов и 250 неорганических веществ при давлениях 50-100 кбар и показано, что под воздействием давления в однокомпонентных твердых телах имеют место полиморфные переходы.

Используя упругие константы, приведенные в работе [6], попробуем при помощи формулы (23) определить величину энергии деформации простейших молекул типа  $n$ -алканов. При этом длина невозмущенных С-С и Н-Н связей равна соответственно  $r_{C-C} = 1,53 \text{ \AA}$ ;  $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$ , невозмущенные углы соответственно —  $\varphi_{CCC}^0 = 112,2^\circ$ ;  $\varphi_{HCH}^0 = 106,3^\circ$ ; упругие константы валентных связей и валентных углов соответственно:

$$K_{C-C} = 222 \text{ ккал/моль \AA}, K_{C-H} = 573,8 \text{ ккал/моль \AA};$$

$$C_{CCC} = 44 \text{ ккал/моль рад}^2, C_{HCH} = 76,28 \text{ ккал/моль рад}^2.$$

Расчетные данные зависимости потенциальной энергии молекулы от изменения длины химических связей и валентных углов представлены на рис.3.

Сравнивая величины накачиваемой потенциальной энергии (включая энергию упругой волны) при одноосном сжатии вещества и энергии деформации молекулы (рис.2 и 3), видим, что при помощи сжатия и разгрузки в принципе возможно деформирование молекулы с их переходом в потенциально-напряженное состояние.

Если сделанное предположение верно, то следовало бы ожидать изменение внутримолекулярного электронного распределения при одноосном сжатии органического вещества.

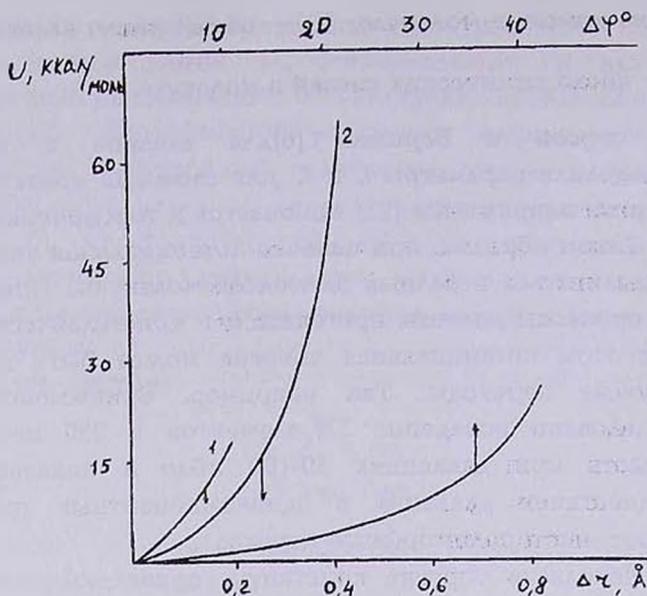


Рис.3. Зависимость потенциальной энергии молекулы алкана при уменьшении длины химических связей ( $\Delta r$ ): 1 – C-H; 2 – C-C и валентного угла ( $\Delta \varphi$ ) молекулы.

И действительно, в работе [8] показано, что при давлении до 40 кбар имеет место многократное увеличение диэлектрической проницаемости многих органических веществ (например, малеиновой и фумаровой кислот, акриламида, пентаэритрита, триэтилендиамина и ферроцена), что авторы объясняют искажениями распределения электронной плотности в молекулах и возрастанием эффективных дипольных моментов молекул.

Таким образом, под воздействием одноосного сжатия вещества и разгрузки в наковальнях в принципе возможна накачка потенциальной энергии по величине, соизмеримой с энергией решетки кристаллического вещества или химической связи молекулы. При этом, как следует из данных рис.2, по величине эта энергия может быть даже больше энергии переходного комплекса.

Следовательно, можно полагать, что при релаксации вещества, находящегося в потенциально-напряженном состоянии, под воздействием упругой волны расширения наковальни должно иметь место химическое превращение молекул, что и наблюдается в действительности.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՐԱԿԱՆԱՅՄԱՆ  
ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ  
ՎԵՐՁԻՆՆԵՐԻՍ ԼԱՐՎԱԾ-ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿԻՑ ՌԵԼԱԿՍԱՑԻԱՅԻ  
ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մեկ ուղղությամբ գործող ճնշման ազդեցության տակ, նյութի և սալիկի առաձգական դեֆորմացիայի հաշվին նյութում կարող է տեղի է ունենալ պոտենցիալ էներգիայի կուտակում: Նա իր մեծությամբ մոտ է ցանցի կամ մոլեկուլում քիմիական կապի էներգիային, որի պատճառով նրանցում տեղի է ունենում անցում լարված-դեֆորմացված վիճակի: Դա իր հերթին պայմաններ է ստեղծում նյութի ընդարձակման ժամանակ առաջացող առաձգական ալիքում քիմիական ռեակցիաների իրականացման համար:

ON THE POSSIBILITY OF CHEMICAL REACTIONS  
IN DEFORMABLE MEDIUM DURING ITS RELAXATION  
FROM STRAIN-DEFORMED STATE

A. A. SHAHINYAN

It was shown, that under the action of one-axial compression and consequently by the elastic deformation of matter and anvil (including), it may be possible to inflate potential energy of matter lattice or that of chemical bonds in molecules, with their transition into strain-deformed state, thus conditions for chemical reaction being created to proceed in the elastic wave of deformation, arising during the relaxation of matter.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Georg Joos*. Theoretical Physics, London, Glasgow, Blackie & Son Limited, 1959,
- [2] *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М., Наука, 1966.
- [3] *Никифорович Г.В.* Б. сб. "Конформационные расчеты сложных молекул", Минск, Наука и техника, 1970.
- [4] *Безухов Н.И.* Основы теории упругости, пластичности и ползучести, М., Высшая школа, 1968.
- [5] *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул, М., Химия, 1982.
- [6] *Lifson S., Warshel.* // J.Chem.Phys., 1968, v.49, p.5116.
- [7] *Бриджмен П.В.* Новейшие работы в области высоких давлений, М., ИЛ, 1948.
- [8] *Максимячев А.В., Жорин В.А., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1978, т.241, с.141.