

мым светом, облучении рентгеновским излучением и быстрыми электронами.

Рассмотренный в работе механизм твердофазного разложения АТМ базируется на трех экспериментально доказанных положениях:

молекулярный азот образуется при распаде локализованного на катионной вакансии комплекса N_6 .

образующиеся и растущие по ионным и электрон-дырочным стадиям малые кластеры серебра играют роль центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

реакции в анионной и катионной подрешетках связаны общими стадиями ионного разупорядочения и электрон-дырочных переходов.

Показано, что при малых интенсивностях облучения эффективная константа роста центров рекомбинации мала. При больших интенсивностях облучения эффективная константа скорости роста центров рекомбинации возрастает, на кинетической кривой фотопроводимости появляется максимум, величина которого растет, а его положение смещается в область коротких времен, кинетические кривые фотопроводимости сходятся к единому, не зависящему от интенсивности, стационарному значению (явление фотосталости).

Все рассчитанные закономерности:

слабо выраженный максимум фотопроводимости при малых интенсивностях освещения, максимум фототока при первичной и его отсутствие при повторной засветке при больших интенсивностях, кинетика релаксации фототока после достижения максимума, зависимость величины и времени появления первичного максимума фототока от интенсивности облучения - находятся в хорошем количественном соответствии с экспериментом.

Сравнение с экспериментом позволило определить: концентрации биографических, образующихся и растущих центров рекомбинации и эффективные константы их роста и гибели в зависимости от интенсивности облучения, а также энергетическое положение локальных уровней катионных вакансий в запрещенной зоне азидов серебра.

Показано, что величины скоростей генерации электрон-дырочных пар внешним облучением, приводящие к смене формы кинетических зависимостей фотопроводимости и скоростей внешнего газовыделения при фотолизе и радиолизе азидов серебра достаточно близки.

Предложенный механизм позволяет с единой точки зрения не только качественно, но и количественно объяснить закономерности широкого круга процессов при фото- и радиационно-химическом разложении АТМ.

Образование и рост дополнительных центров рекомбинации электрон-дырочных пар при ТФР в катионной подрешетке является реакцией системы на внешнее воздействие вследствие принципа Ле Шателье-Брауна. Механизм является достаточно общим, так как в модели роль излучения сводится только к генерации электрон-дырочных пар, а продукты образуются в результате чередования электронных и ионных стадий, как это наблюдается при разложении многих веществ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Кигер В.Г. и др *Известия Вузов. Физика*. 11, 43 (2000), С. 124.

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 квази-частиц 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 за-

рядовых 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».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [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.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ФОСФОЛИПИДОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ *ABIES SIBIRICA* LEDB В ХОДЕ ГОДОВОГО ЦИКЛА

Рубчевская Л.А., Чистякова Н.Я., Рубчевская Л.П.
- филиал Иркутского государственного университета путей сообщения в г. Красноярске
- С.-Петербургская медицинская академия им. М.М. Мечникова
- Сибирский государственный технологический университет

Древесная зелень хвойных растений является перспективным сырьем для производства биологически активных веществ. Среди последних большой интерес представляют фосфолипиды. Потребность в растительных фосфолипидах испытывают медицина, ветеринария, пищевая, парфюмерно-косметическая, химическая промышленности.

Несмотря на многолетнюю практику промышленной переработки древесной зелени хвойных до настоящего времени отсутствуют производства растительных фосфолипидов из хвойного сырья. Одной из причин является ограниченность сведений о химическом составе фосфолипидов и влияния на него эколого-биологических факторов.

Целью настоящей работы являлось определение годичной динамики содержания и состава фосфолипидов в древесной зелени *Abies sibirica*. Для исследований использовали древесную зелень, заготовленную в Емельяновском районе Красноярского края в соответствии с ГОСТ 21769-78. в период 2002-2003 г. во второй декаде каждого месяца. Фосфолипиды выделяли из суммарной липидной фракции методом колонночной хроматографии на силикагеле. Разделение фосфолипидов на отдельные группы проводили с помощью метода тонкослойной хроматографии. Состав жирных кислот фосфолипидов устанавливали методом хроматомасс - спектрометрии.

Результаты исследований показали, что содержание фосфолипидов в древесной зелени *Abies sibirica* зависит от времени отбора пробы. В ходе годового цикла обнаружено два максимума их содержания (май – 0,90%, ноябрь - 1,15%). Минимальное количество фосфолипидов присутствует в древесной зелени пихты сибирской в марте – 0,40% и в августе – 0,50%. В целом содержание фосфолипидов в древесной зелени в течение года изменяется в пределах 0,45% - 1,15%.

Групповой состав фосфолипидов представлен фосфатидилхолинами, фосфатидилэтаноламинами, фосфатидилинозитами, фосфатидилсеринами. Содержание этих групп соединений в течение года составляет: 0,12 – 0,60% фосфатидилхолинов, 0,17 – 0,29% фосфатидилэтаноламинов, 0,11 – 0,29% фосфатидилинозитов, 0,05 – 0,07% фосфатидилсеринов.

В составе жирных кислот фосфолипидов присутствуют кислоты C_{10} – C_{22} . Ненасыщенные кислоты составляют более половины всех кислот. В ходе годового цикла в изменении состава кислот прослеживается закономерность: накопление ненасыщенных кислот в осенне-зимний период и уменьшение их доли в общей массе в весенне-летний период. С июня по декабрь содержание ненасыщенных кислот возрастает с