

на быть достаточной для перевода колебательного режима во вращательный. Это достаточно широкий слой (рис. 1). Например, при  $k = 0.1$ ,  $Q = 0.05$  и начальном отклонении энергии маятника от 1, равном или меньше 0.43 ( $\Delta H = 1 - H_0 = 0.43$ ), уже возникает стохастическая компонента. Причем граница стохастичности достаточно резкая. Уже при  $\Delta H = 0.45$  колебания маятника регулярны.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Заславский Г.М., Филоненко Н.Н. - ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 1590.  
[2] Чириков Б.В. Нелинейный резонанс, Новосибирск, НГУ, 1977.

Поступило в Редакцию  
9 августа 1983 г.

Письма в ЖТФ, том 9, вып. 23

12 декабря 1983 г.

#### ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА МАССЫ В СЛОИСТЫХ СРЕДАХ. ЯВЛЕНИЕ ЭКСТЕРКАЛЯЦИИ

В.М. Кошкин, А.П. Мильнер

Явление интеркаляции (ИК) состоит в образовании равновесных соединений, представляющих собою фазы внедрения атомов и электронодонорных или электроноакцепторных органических молекул в неорганические матрицы слоистой структуры [1-4]. Интеркаляционные (ИК) соединения весьма перспективны в двух аспектах техники: в качестве энергоемких электродов в электрохимических батареях и полупроводниковых материалов с минизонным спектром электронов (см. [1, 2]). Кроме того, явление ИК создает интересные возможности для изучения процессов переноса массы в анизотропных средах.

Однако до настоящего времени этот процесс не изучен. При внедрении молекул интеркалянта происходит увеличение параметра решетки и толщины монокристалла матрицы вдоль направления, перпендикулярного слоям.

Мы изучили влияние одноосного давления на этот процесс на примере системы пиперидин (в газовой фазе) - монокристалл  $PbI_2$ .  $PbI_2$  - слоистый кристалл, состоящий из трехслойных пакетов  $I-Pb-I$ , разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками. Образование ИК соединения в этой системе было обнаружено рентгенографически ранее [4]. Образцы толщиной  $h_0 < 2 \cdot 10^{-2}$  см без приложения давления в процессе ИК разбухают (значение  $h$  растет), линейные размеры в плоскости слоев остаются практически неиз-

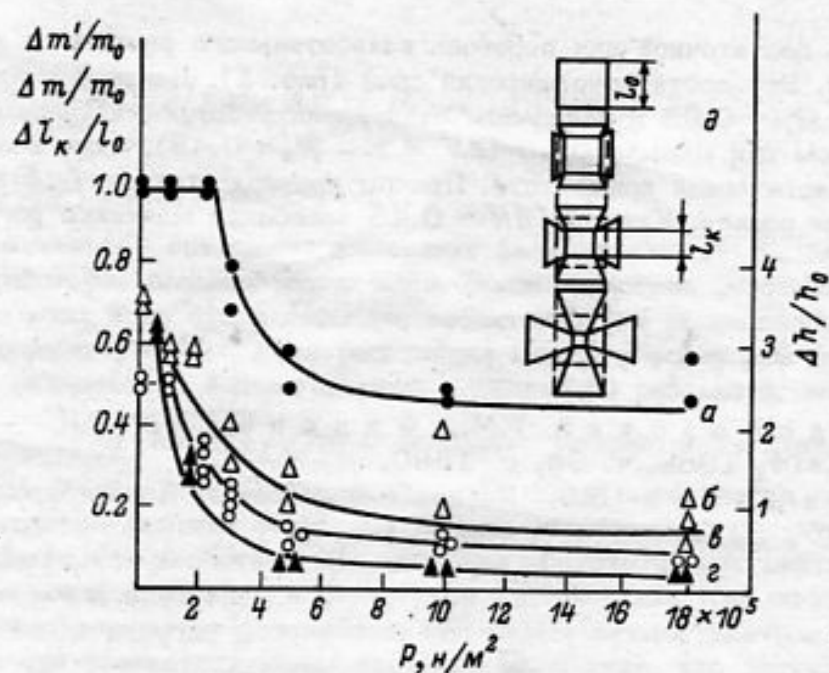


Рис. 1. Изменение  $\Delta m'$  (а),  $\Delta m$  (б),  $\Delta l_x$  (в),  $\Delta h$  (г) образцов  $PbI_2$  в зависимости от величины одноосного давления  $P$ . Схема изменения формы образцов при интеркаляции под действием одноосного давления  $P$  (д).

менными. Из этого факта следует, что процесс ИК происходит только вдоль слоев матрицы. При этом монокристаллы исходной матрицы превращаются в поликристаллический образец ИК соединения, где сохраняется выраженная текстура, диагностируемая рентгенографически (см. [4]). Измерения приращения массы  $\frac{\Delta m}{m_0}$  ненагруженных образцов в процессе ИК показали, что скорость процесса не зависит от времени вплоть до насыщения.

При приложенном одноосном давлении  $P$  измеряли общее приращение массы  $\Delta m$  образца, соответствующее количеству прореагировавшего пиперидина, массу  $\Delta m'$  вступившего в реакцию  $PbI_2$ , изменение толщины  $\Delta h$  и длины  $\Delta l_x$  образцов до границы фронта ИК фазы в монокристалле  $PbI_2$ . Все эти четыре зависимости (рис. 1, а-г) имеют одинаковый характер: быстрое уменьшение с ростом  $P$  и очень слабая зависимость от  $P$  при  $P \gg P_0 \sim 2 \div 3 \text{ кг/см}^2$ . С ростом  $P$  скорость внедрения уменьшается, а при  $P > P_0$   $\Delta h = 0$ , т.е. существует критическое давление  $P_0$ , так что при  $P > P_0$  кристалл перестает разбухать – внедрение в матрицу оказывается запрещенным, но образование ИК соединения, хотя и с меньшей скоростью, продолжается ( $\Delta m, \Delta m', \Delta l_x \neq 0$  при  $P > P_0$ )! Таким образом, кинетика гетерофазной реакции в анизотропной среде, каковой является реакция образования ИК соединения, существенно определяется внешним одноосным давлением.

Кинетический запрет внедрения молекул между слоями матрицы привел к совершенно неожиданному для нас эффекту, подобный которому, насколько нам известно, не наблюдался ранее. Оказалось, что при  $P > P_0$  линейные размеры в плоскости слоев растут, т.е. происходит перенос вещества матрицы. При этом образцы приобретают вид, напоминающий „мальтийский крест“ (рис. 1,д). Рентгенофазовый анализ вещества отростков показал, что они представляют собою обычное ИК соединение.

Таким образом, при приложении одноосного давления, запрещающего проникновение молекул в матрицу, происходит экстракция вещества матрицы с образованием того же продукта реакции. По созвучию с явлением интеркаляции этот эффект мы назвали экстеркаляцией.

Термодинамический смысл явления экстеркаляции представляется очевидным: если кинетически возможны два канала осуществления реакции, и если какие-либо внешние условия приводят к запрету наиболее быстрого из них, то термодинамическое равновесие в системе (например, отвечающее образованию ИК соединения) устанавливается за счет протекания реакции по второму, более медленному каналу.

О кинетике процесса ИК. Поскольку скорость вхождения молекул в матрицу не зависит от времени, а критическое (запирающее) давление  $P_0 \sim 2\frac{1}{3} \text{ кГ/см}^2$  слишком мало, чтобы его величина могла столь существенно изменить энергию активации диффузии, этот процесс не является диффузионным.

При ИК кристалл диспергируется. Поэтому представляется логичным представить распространение ИК молекул в матрицу как процесс аналогичный эффекту Ребиндера-Дерягина, когда введение поверхностно-активного вещества в трещину вызывает расклинивание последней. В случае ИК аналогом зародыша трещины может служить каждый ван-дер-ваальсов промежуток слоистой матрицы. Внедряющаяся молекула создает расклинивающее напряжение  $\sigma$ , и трещина с образованием на ее поверхности ИК соединения будет самопроизвольно развиваться в глубину кристалла до границы блока. Длина трещины удовлетворяет условию Гриффита [5].

$$L > L_{rp}; \quad L_{rp} = \frac{2\gamma G}{\alpha \sigma^2}, \quad (1)$$

где  $G$  — модуль сдвига матрицы,  $\gamma$  — величина ее поверхностной энергии,  $\alpha \sim 1$ . Приложенное внешнее одноосное давление направлено противоположно  $\sigma$ . Поэтому критерий Гриффита нужно модифицировать следующим образом (для  $P < \sigma$ )

$$L'_{rp} = \frac{2\gamma G}{\alpha (\sigma - P)^2}. \quad (2)$$

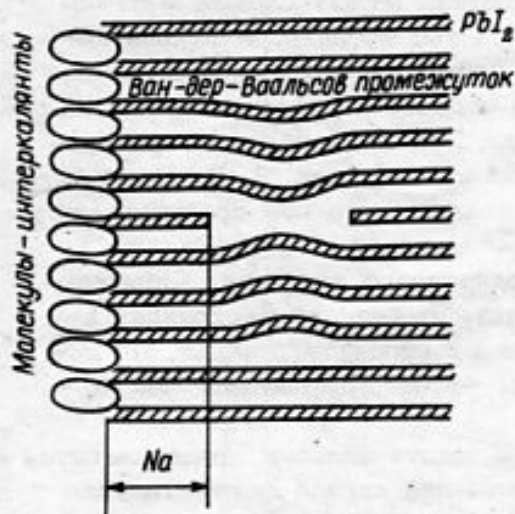


Рис. 2. К объяснению явления экстеркаляции.

Из (2) ясно, что с ростом  $P$  значение  $L'_{gr}$  растет и возможность образования спонтанно развивающихся трещин уменьшается, так что при  $P = P_0$  такие трещины в кристалле запрещены. Естественно полагать, что эта величина давления отвечает  $P_0$ , при котором прекращается интеркаляционное внедрение в матрицу (рис. 1).

При  $P > P_0$  образование ИК соединения идет путем

экстеркаляции. О механизме экстеркаляции можно высказать пока лишь предварительные соображения. Энергия связи интеркалянт-слой матрицы  $\sim 10$  ккал/моль, что соответствует  $\sim 1$  эв/связь и, следовательно, поверхностной энергии  $\sim 600$  дж/см. Оценки показывают, что такое поверхностное натяжение, приложенное к краю ненарушенного слоя кристалла, не может разорвать сильные связи внутри слоя. Поэтому ясно, что возможна экстракция лишь таких фрагментов матрицы, сильные связи которых с основным кристаллом разорваны. Это может быть пара дислокаций или дислокационный диполь [5]. Судя по тому, что при ИК образцы диспергируются, подобные сломы плоскостей происходят и вследствие перпендикулярных слоев напряжений, возникающих при внедрении молекул. Пусть длина „отломанного” фрагмента  $Na$ , где  $a$  — параметр решетки, а  $N$  — целое число. Поверхностное натяжение интеркалянта действует на две крайние поверхности фрагмента. Для того, чтобы фрагмент экстрагировался из матрицы, необходимо одновременно разорвать  $N$  ван-дер-ваальсовых связей с энергией  $U_{cb} \sim 10^{-1}$  эв (10–13 эрг/связь). Величина силы, которую необходимо приложить для этого, по порядку величины  $U_{cb}/a$ . Сила поверхностного натяжения на длине  $a$  есть  $\gamma \cdot a$ . Для экстракции фрагмента необходимо, чтобы  $\gamma a \gg \frac{U_{cb}}{a} N$ . Отсюда при  $a = 4.5 \cdot 10^{-8}$  см  $N \leq 10$  (рис. 2).

Таким образом, представляется вероятным, что за счет сил поверхностного натяжения могут быть экстрагированы фрагменты матрицы в несколько десятков ангстрем. При этом толщина их может быть любой.

Изложенные здесь качественные соображения о причинах влияния одноосного давления на внедрение молекул и причинах явления экстеркаляции представляют собою лишь указания на возможное происхождение эффектов. Сами же по себе оба обнаруженных экспериментальных факта представляются важными для физики явлений переноса в анизотропных средах.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Yoffe A.D. - Ann. Chim.: Chem. and Phys. Sulfides, Selenides and Telluride Solids, 1982, v. 7, n 2-3, 215-238.
- [2] Кошкин В.М., Ягубский Э.Б., Мильнер А.П., Забродский Ю.Р. - Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, № 3, с. 129-132.
- [3] Кошкин В.М. - Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1981, № 6, с. 90-98.
- [4] Мильнер А.П., Кошкин В.М., Куколь В.В. - Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 6, с. 351-354.
- [5] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967.

Харьковский политехнический  
институт им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию  
23 июля 1983 г.

Письма в ЖТФ, том 9, вып. 23

12 декабря 1983 г.

### ПРИМЕНЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ИМПУЛЬСОВ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.А. Бурцев, Н.И. Зайцев,  
Н.Ф. Ковалев, И.С. Кулагин,  
А.Г. Никонов, М.И. Петелин,  
И.М. Ройфе, Ю.М. Савельев,  
В.И. Энгелько

В последнее десятилетие релятивистские электронные пучки (РЭП), получаемые на основе взрывной эмиссии в коаксиальных диодах с магнитной изоляцией, позволили создать высокочастотные генераторы с выходной мощностью от нескольких десятков мегаватт в миллиметровом диапазоне волн до нескольких гигаватт в сантиметровом, однако длительность импульсов не превышала, как правило, нескольких десятков наносекунд [1-3] и только в [4] были получены импульсы микросекундной длительности. Одним из главных препятствий на пути увеличения длительности высокочастотных импульсов является быстрое ( $\sim 10^6$  см/с) расширение эффективной эмиттирующей поверхности прикатодной плазмы и внешней границы РЭП. Расширение пучка сопровождается электронной бомбардировкой поверхности канала транспортировки и образованием на ней плазмы, не прозрачной для высокочастотного излучения.

Существенного уменьшения концентрации катодной плазмы и, следовательно, скорости расширения пучка можно добиться, применяя вместо кромочных многоострийные взрывоэмиссионные катоды (МВК) [5]. Эксперименты по формированию магнитными полями