

مفهوم انرژی فعال سازی متغیر و ارتباط آن با دمای شروع واکنش در سینتیک

واکنش‌های حالت جامد

منوچهر فتح‌اللهی^۱، حسن به نژاد^{۲*}

^۱ پژوهشکده مواد پرانرژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
^۲ گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۳/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۱۵

چکیده

ارزیابی و تعیین دقیق و بدون ابهام انرژی فعال سازی ترکیبات پرانرژی یکی از چالش‌های اساسی در مطالعه پارامترهای ایمنی و عملکردی اینگونه ترکیبات است. در این پژوهش تغییرات انرژی فعال سازی تعدادی از ترکیبات پرانرژی با استفاده از داده‌های تجربی دستگاه گرماسنجی روشی دیفرانسیلی (DSC) و با روش غیرهمدمما و بهره‌جستن از روش محاسباتی هم‌تبدیل، محاسبه، مقایسه و تحلیل گردید. نتایج نشان داد که تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به کسر تبدیل واکنش، برای نمونه‌های حاوی نانو ذرات و نمونه‌های تک‌ملکولی نسبت به بقیه کمتر است. همچنین مشاهده شد که بر خلاف مفهوم فیزیکی انرژی فعال سازی هیچ ارتباط منطقی بین انرژی فعال سازی و دمای شروع واکنش بر مبنای داده‌های DSC وجود ندارد. این نتایج داده‌های مورد نیاز برای طراحی و فرمولاسیون‌های بهینه در مراحل تولید، ساخت و حمل و نقل و ذخیره سازی اینگونه ترکیبات قابل بهره‌برداری است.

واژگان کلیدی: واکنش حالت جامد، انرژی فعال سازی متغیر، دمای شروع واکنش، مواد پرانرژی

۱- مقدمه:

بسیاری از واکنش‌ها اعم از شیمیایی و فیزیکی زمانی رخ می‌دهند که به یک یا چند گونه‌ی جامد گرما داده شود و یا گرفته شود. چنین واکنش‌هایی را واکنش‌های حالت جامد می‌گویند. واکنش‌های حالت جامد شکل‌های متنوعی دارند که شامل تجزیه یا تخریب، انتقالات فازی، تغییر شکل‌های چند ریختی^۱، واکنش‌های جامد-جامد، واکنش‌های جامد-مایع، واکنش‌های جامد-گاز، کریستالیزاسیون، نفوذ، همجوشی^۲ و نقص‌ها^۳ می‌باشد. سینتیک واکنش‌های حالت جامد با واکنش‌های همگن (محلول‌ها و گازها) شباهت‌هایی دارند زیرا اصول پایه ریاضی مشترکی دارند با این وجود، مکانیزم واکنش‌های حالت جامد بطور قابل ملاحظه‌ای از واکنش‌های فاز همگن متفاوت می‌باشد. این اختلافات شامل روش‌های تجربی بکار گرفته شده برای مطالعه‌ی آن‌ها و روش‌های محاسباتی برای تجزیه و تحلیل داده‌ها می‌باشد [۱-۳]. با وجود اختلافات پایه‌ای

behnejad@gmail.com

^۱ Polymorphic

^۲ Sintering

^۳ Defects

* نویسنده مسوول: دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

بین مبانی واکنش‌های حالت جامد و واکنش‌های همگن، اصول سینتیکی واکنش‌های حالت جامد از روش‌های مربوط به واکنش‌های همگن استخراج شده است. در حالت کلی یک واکنش حالت جامد می‌تواند به شکل معادله (۱) بیان گردد.



قانون سرعت برای اینگونه واکنش‌ها بصورت زیر بیان می‌شود.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

که در آن α کسر تبدیل، k ثابت سرعت وابسته به دما، t زمان و $f(\alpha)$ فرم دیفرانسیلی مدل واکنش است. ثابت سرعت $k(T)$ را می‌توان توسط معادله آرنیوس بیان کرد.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

که A فاکتور فرکانس، E انرژی فعال‌سازی، T دمای مطلق و R ثابت جهانی گازها است.

با جایگذاری معادله (۳) در معادله (۲)، می‌دهد:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

به معادله (۴) شکل دیفرانسیلی قانون سرعت گفته می‌شود. با انتگرال‌گیری از این معادله نسبت به زمان فرم انتگرالی قانون سرعت حاصل می‌گردد:

$$g(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (5)$$

بطور کلی برای به دست آوردن داده‌های سینتیکی واکنش‌های حالت جامد دو روش تجربی و محاسباتی وجود دارد. روش‌های تجربی هم در دو دسته روش‌های هم‌دما و روش‌های غیر هم‌دما طبقه‌بندی می‌شوند. در روش هم‌دما واکنش طی چند دمای ثابت مورد ارزیابی قرار می‌گیرد در حالی که در روش غیر هم‌دما نمونه‌ها طی یک یا چند سرعت گرمادهی ثابت (معمولاً خطی) مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۴, ۵]. معادله (۵) بطور مستقیم برای روش هم‌دما برای محاسبه پارامترهای سینتیکی قابل استفاده است. در روش‌های غیرهم‌دما، نرخ‌های گرمادهی معمولاً خطی می‌باشند و از رابطه‌ی خطی زیر پیروی می‌کنند.

$$T = T_0 + \beta t \quad (6)$$

که T_0 دمای آغازین و β سرعت گرمادهی با بعد $K \cdot \text{min}^{-1}$ و T نیز دمای مطلق در زمان t می‌باشد.

رابطه‌ی زیر، در روش‌های غیرهم‌دما تعریف می‌گردد:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (7)$$

که در آن $\frac{d\alpha}{dT}$ سرعت واکنش غیرهم‌دما، $\frac{d\alpha}{dt}$ سرعت واکنش هم‌دما و $\frac{dT}{dt}$ سرعت گرمادهی (β) می‌باشد.

با جایگزین کردن رابطه (۷) در (۴) می‌دهد:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

که رابطه‌ی (۸) فرم دیفرانسیلی قانون سرعت غیرهمدمما را نشان می‌دهد. انتگرال‌گیری از رابطه‌ی بالا، فرم انتگرالی قانون سرعت غیرهمدمما را می‌دهد:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

سمت راست معادله (۹)، با تغییر متغیر $X = \frac{E_a}{RT}$ و با فرض $p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2}$ (انتگرال دمایی) به دست آمده است. انتگرال دمایی $\left(\int_0^T \exp(-E_a/RT) dT\right)$ یا $I(E, T)$ در معادله (۹) حل تحلیلی دقیقی ندارد [۶-۸]. برای حل انتگرال دمایی و به دنبال آن حل معادله (۹)، یا باید از روش‌های حل عددی استفاده کرد و یا اینکه تقریب درستی را برای حل آن به کار برد. در تحقیقاتی مجزا گزارش شده است که استفاده از سرعت گرمایش غیرخطی مثلاً هیپربولیک و سهموی [۹] و یا استفاده از مدل‌های غیرآرنیوسی [۱۰، ۱۱] برای ثابت سرعت واکنش، امکان حل تحلیلی انتگرال موجود در معادله (۳۲) را به دست می‌دهد اما این روش‌ها هنوز کامل نشده‌اند.

روش‌های متعددی برای حل انتگرال دمایی توسط محققین مختلف بر پایه انواع تقریب‌ها (تقریب دوپل^۱ یا تقریب سنوم-یانگ^۲) و بسط‌ها (بسط اشلومیلچ^۳) ارائه شده است که این روش‌های محاسباتی در حالت کلی به دو دسته روش‌های برازش مدل و روش‌های مستقل از مدل تقسیم می‌گردند [۱۲-۱۴]. دو روش محاسباتی برازش مدل و مستقل از مدل، می‌تواند برای داده‌های تجربی همدمما و غیرهمدمما مورد استفاده قرار گیرد. در روش برازش مدل، داده‌های تجربی در انواع مدل‌ها برازش می‌شود مدلی که بالاترین رگرسیون را بدهد بعنوان مدل واکنش انتخاب شده و داده‌های انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس مطابق رابطه (۵) استخراج می‌گردد. در روش‌های مستقل از مدل انرژی فعال‌سازی بدون فرض مدلی برای واکنش محاسبه می‌شود؛ در این روش‌ها انرژی فعال‌سازی از شیب و فاکتور فرکانس از عرض از مبدأ معادله خطی ایجاد شده حاصل می‌شود اما با توجه به این که محاسبه فاکتور فرکانس معمولاً نیازمند تعیین مدل واکنش است لذا این روش‌ها غالباً تنها به محاسبه انرژی فعال‌سازی می‌پردازند [۱۵]. این روش‌ها که گاهی روش‌های تبدیل ثابت نیز نامیده می‌شوند غالباً انرژی فعال‌سازی را بر حسب پیشرفت واکنش (α) به دست می‌دهند. البته همه روش‌های مستقل از مدل، تبدیل ثابت نبوده به عبارتی انرژی فعال‌سازی را بر حسب کسر تبدیل نمی‌دهند. به طور مثال روش کیسینجر^۴ [۱۶] که روشی مستقل از مدل است اما تبدیل ثابت نیست. در روش‌های وابسته به مدل می‌توان تنها از یک آزمایش برای محاسبه پارامترهای سینتیکی استفاده کرد ولی در روش‌های مستقل از مدل حداقل سه آزمایش برای اینکار نیاز است. هر چند روش وابسته به مدل هر سه پارامتر سه گانه سینتیکی شامل مدل واکنش، انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس همچنین مرتبه واکنش که با برازش کردن داده‌های تجربی روی مدل‌های مختلف (جدول ۱) را بدست می‌دهد ولی داده‌ای این روش دارای خطای بیشتری نسبت به روش

¹Doyle

²Senhum - Yang

³Schlomilch

⁴Kissinger

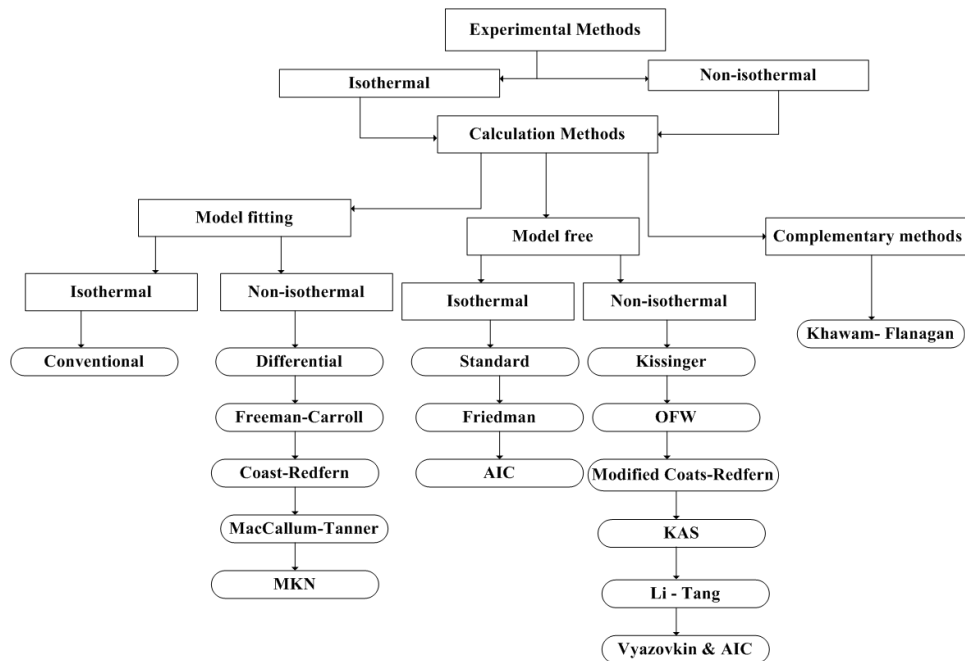
مستقل از مدل هستند. از طرف دیگر هرچند داده های روش مستقل از مدل دارای اعتبار بیشتری است ولی قادر به ارائه مدل و محاسبه فاکتور فرکانس نیست بنابراین در سال های اخیر [۱۷] روشی تحت عنوان روش مکمل^۱ ارائه شده است. در این روش یک E_a با استفاده از روش مستقل از مدل تعیین و با نتایج مربوط به روش برازش مدل مقایسه می گردد. مدلی که نزدیک ترین مقدار انرژی فعال سازی به مقدار محاسبه شده از روش مستقل از مدل را به دست دهد به عنوان بهترین مدل انتخاب می شود و از این طریق فاکتور فرکانس نیز قابل محاسبه خواهد بود. این روش از قدرت هر دو روش مستقل از مدل و وابسته به مدل بهره برداری می کند و نقص هیچ یک از دو روش را ندارد. در شکل ۱ برای اولین بار کلیه روش های محاسباتی و تجربی تعیین داده های سینتیکی واکنش های حالت جامد بصورت شماتیک و یکجا ارائه شده است. همچنین در جدول ۱ انواع مدل های مرسوم در واکنش های حالت جامد لیست شده است.

انرژی فعال سازی از پارامترهای بسیار مهم در طراحی فرمولاسیون ترکیبات پرانرژی برای مقاصد عملکردی، ایمنی و پایداری آنها محسوب می شود. از طرف دیگر دمای شروع واکنش های احتراقی ترکیبات پرانرژی که به نوعی دمای آغازگری آنها هم است مبنایی برای واکنش پذیری این ترکیبات محسوب می شود. بنابراین اندازه گیری، تعیین و ارزیابی دقیق و بدون ابهام این دو پارامتر دارای اهمیت حیاتی است [۱۸، ۱۹]. در کارهای قبلی و اخیرمان [۲۵-۲۰] رفتار حرارتی و داده های سینتیکی تعدادی از ترکیبات پرانرژی از روش غیر هم تبدیل^۲ کسینجر [۱۶] بررسی گردید. با آنکه روش کسینجر غیرهمدمما است ولی غیر هم تبدیل است یعنی انرژی فعال سازی را در طول مسیر واکنش ثابت فرض می کند. هر چند از این روش و روش های مشابه بطور گسترده در متون معتبر علمی استفاده می شود ولی فرض ثابت بودن انرژی فعال سازی در مسیر واکنش اعتبار داده های سینتیکی آن را برای تصمیم گیری های مهم در خصوص ایمنی و پتانسیل خطر مواد پرانرژی دچار نقص می کند. در این کار تحقیقاتی انرژی فعال سازی تعدادی از ترکیبات پرانرژی با استفاده از روش متفاوت و جدیدتر^۳ VYZ [۲۶، ۲۷]، که یک روش غیر هم دما و هم تبدیل است بر پایه داده های تجربی DSC محاسبه شده است و ارتباط و همبستگی آن با داده های دمای آغازگری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

¹ Complementary

² Isoconventional

³ Vyazovkin



شکل ۱- روش‌های محاسبه پارامترهای سینتیکی واکنش‌های حالت جامد

جدول ۱- تعدادی از مدل‌های مربوط به سینتیک واکنش‌های حالت جامد

مدل	فرم دیفرانسیلی	فرم انتگرالی	
هسته زایی	P2	$2 \alpha^{(1/2)}$	$\alpha^{(1/2)}$
	P3	$3 \alpha^{(2/3)}$	$\alpha^{(1/3)}$
	P4	$4 \alpha^{(3/4)}$	$\alpha^{(1/4)}$
	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
	B1	$\alpha (1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]+c$
انقباض هندسی	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
نفوذ	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
	D3	$[3(1-\alpha)^{2/3}] / [2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
	D4	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
واکنش مرتبه ای	F0-R1	1	α
	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
	F3	$(1-\alpha)^3$	$0.5 [(1-\alpha)^{-2}-1]$

۲- مواد و روش‌ها:

مشخصات مواد اولیه بکار رفته در ساخت نمونه‌ها در جدول (۲) خلاصه شده است و در جدول ۳ فرمولاسیون‌های مورد استفاده آورده شده است. برای کاهش اندازه ذره و دست‌یابی به اندازه ذرات مقیاس نانو برای ترکیب انفجاری تک مولکولی RDX، از روش آسیاب گلوله‌ای و سوسپانسیون هگزان نرمال استفاده شد [۲۰]. برای اختلاط و فرمولاسیون نمونه‌ها از

روش شاک ژل^۱ استفاده شد [۲۸]. در این روش ابتدا پلیمر پودری شکل PTFE^۲ و یا ورقه ای Viton در حلال بوتیل استات با نسبت وزنی ۱ به ۱۵ به مدت یک شبانه غوطه ور شد تا به حالت ژل روان در آمد (ورقه Viton بطور کلی حل می گردد). سپس در یک مخلوط کن آزمایشگاهی و با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه، پودر فلز به آن اضافه گردید در ادامه پودر اکسید کننده هم به تدریج به آن افزوده شد. (برای جلوگیری از تجمع ذرات نانو، نمونه های حاوی پودر نانو در این مرحله به مدت ۲ ساعت در حمام التراسونیک قرارداد شدند). بعد از ۳۰ دقیقه اختلاط و تشکیل یک سوسپانسیون کاملا همگن، شروع به اضافه کردن تدریجی و آرام (دبی ۱۰ ml/min) حلال هگزان نرمال به مخلوط در حال همزدن شد. وقتی که میزان هگزان نرمال در حال افزودن به بیش از ۲ برابر بوتیل استات اضافه شده رسید محلول سوسپانسیونی شروع به انعقاد کرده و ژل چگال شکل گرفت و ته نشین شد. سپس حلال بالای ژل شکل گرفته، جدا شد و ترکیب ژل مانند توسط هگزان نرمال در دو مرحله شستشو گردید. ترکیب حاصل شده در هوای معمولی زیر هود به مدت حداقل ۴ ساعت خشک شد. نمونه های خشک شده برای انجام آزمایش های آنالیز حرارتی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۲- مواد اولیه بکار رفته در ساخت نمونه های پیرولانیت

اندازه ذره	خلوص	تولید کننده	ترکیب
۱-۳ میکرون	۹۹/۷	Henan Jin Kai	Al _μ
۴۵ میکرون (متوسط)	۹۸	Metal Powder	Mg
۴۵ میکرون (متوسط)	۹۹	Metal Powder	Mg/Al*
۵۰ نانومتر	٪۷۵ (آلومینیوم فعال)	APT	Al _{nano}
۴۵ میکرون	۹۹/۸	Merck	KClO ₄
۴۰ میکرون (متوسط)	۹۹/۹	Merck	MnO ₂
۴۰ میکرون (متوسط)	۹۹/۹	Merck	NiO
۱-۲۰ میکرون	۹۹/۵	Farchemia	PTFE
ورقه	-	DuPont	Viton A
۸۰ میکرون (متوسط)	۹۸	صنایع شیمیایی اصفهان	RDX
۸۰ میکرون (متوسط)	۹۸	صنایع شیمیایی اصفهان	HMX

*آلیاژ ۵۰/۵۰ از Al و Mg

^۱ Shock gel^۲ Polytetrafluoroethylene

جدول ۲- ترکیب درصد نمونه های پیروولانت ساخته شده

نمونه	فرمولاسیون	سوخت فلزی (wt%)	اکسید کننده (wt%)	پلیمر (wt%)
A	Viton + KClO ₄ + Al _μ	۳۳	۶۴	۳
B	Viton + KClO ₄ + Mg	۴۰	۵۷	۳
C	Viton + KClO ₄ + Mg/Al	۳۶	۶۱	۳
D	PTFE + MnO ₂ + Al _μ	۵۰	۳۸	۱۲
E	PTFE + MnO ₂ + Al _{nano}	۵۰	۳۸	۱۲
F	NiO + Al _μ	۴۰	۶۰	-
G	NiO + Al _{nano}	۴۰	۶۰	-
H	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX _μ) (۵۰ میکرون)			
I	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX _{nano}) (۱۸۰ نانو)			
J	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) (۸۰ میکرون)			

۳- آنالیز حرارتی:

برای بررسی خواص حرارتی نمونه ها از روش گرماسنجی دیفرانسیلی روبشی در مد گرمادهی غیر همدم با دستگاه DSC (Mettler Toledo, DSC1) در محدوده دمایی °C ۲۵ الی °C ۱۲۰۰ استفاده گردید. کلیه نمونه ها در سه سرعت گرما دهی خطی ۱۰، ۱۵، و ۲۰°C/min در کروزه^۱ آلومینیومی ۴۰ μg با شرایط آزمایش باز و در اتمسفر آرگون مورد آزمایش قرار گرفتند.

۴- نتایج و بحث:

رفتار حرارتی ترکیبات و واکنش های آنها در کارهای اخیرمان به تفصیل بحث و بررسی گردید [۲۵-۲۰]. در اینجا انرژی فعال سازی متغیر با استفاده از روش هم تبدیل VYZ ارزیابی و تعیین می گردد. برای این کار کسر تبدیل (α) برای تمام نمونه ها در هر سه سرعت گرمادهی از معادله (۱۰) استفاده می شود.

$$\alpha = \frac{AUC_0^T}{AUC_0^\infty} \quad (10)$$

AUC_0^T مساحت زیر پیک گرمای DSC برای هر نمونه و در هر سرعت گرمادهی مجزا از دمای شروع پیک تا دمای T و AUC_0^∞ و کل مساحت زیر پیک است.

برای تعیین کسر تبدیل (α) از روی داده های DSC نمونه ها باید سطح زیر منحنی (AUC_0^T) را همان گرمای خروجی در مسیر واکنش به دست آورد. با توجه به داده های موجود، اگر فرمول منحنی توسط روش های برازش قابل استخراج باشد به راحتی می توان با انتگرال گیری از آن، مساحت زیر نمودار را محاسبه کرد ولی با توجه به وابستگی شدید این معادله به دما یا زمان این کار معمولاً ممکن نیست و باید از روش های حل انتگرال عددی استفاده کرد. در این کار، ابتدا سطح زیر منحنی DSC نمونه ها به چندین قسمت تقسیم شد، سپس با استفاده از قانون ذوزنقه سطح زیر منحنی محاسبه گردید و با جاگذاری در رابطه (۱۰) کسر تبدیل برای کلیه نمونه ها بدست آمد.

¹ Crucible

در شکل ۲ (a-d) نحوه تبدیل پارامتر قابل اندازه گیری شار گرما از داده های DSC به کسر تبدیل برای نمونه های F و G نشان داده شده است. انرژی فعال سازی برای هر α از داده های α -T با استفاده روش VYZ [۲۶-۳۰] توسط برنامه نویسی در نرم افزار متلب محاسبه گردید. این روش پیشرفته برای حل عددی انتگرال دمایی در رابطه (۹)، از یک اصولی متفاوت از روش های ترسیمی معمول و روشی مبتنی بر حداقل سازی خطا استفاده می کند. در روش VYZ ابتدا فرض می شود که مدل واکنش مستقل از سرعت گرمادهی است یعنی $g(\alpha)$ در سرعت گرمادهی β_1 با $g(\alpha)$ در سرعت گرمادهی β_2 برابر است. بنابراین برای یک مقدار α مشخص، در دو سرعت گرمادهی مختلف، رابطه زیر برقرار است.

$$g(\alpha) = \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{\beta_1 R} I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1}) = \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{\beta_2 R} I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2}) \quad (11)$$

که $T_{1\alpha}$ و $T_{2\alpha}$ به ترتیب دمای واکنش در سرعت گرمادهی β_1 و β_2 به ازای α مشخص هستند. A_{α} و E_{α} هم به ترتیب انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس واکنش در α مورد نظر است. با تقسیم طرفین رابطه (۱۱) به $\frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{\beta_2 R}$ می دهد:

$$\sigma = \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1} = \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2} \quad (12)$$

که σ مقداری ثابت و برابر $\frac{g(\alpha)}{A_{\alpha} E_{\alpha}}$ می باشد. با تقسیم کردن رابطه (۱۲) به $\frac{I(E_{\alpha 1}, T_{1\alpha})}{\beta_1}$ و $\frac{I(E_{\alpha 2}, T_{2\alpha})}{\beta_2}$ می دهد:

$$\frac{\beta_2 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})} = \frac{\sigma}{\sigma} = 1 \quad (13)$$

و

$$\frac{\beta_1 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})} = \frac{\sigma}{\sigma} = 1 \quad (14)$$

حاصل جمع دو رابطه ی (۱۳) و (۱۴) می دهد:

$$\frac{\beta_2 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})} + \frac{\beta_1 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2 I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})} = 2 \quad (15)$$

در صورتی که n سرعت گرمادهی مختلف باشد، روابط (۱۴) و (۱۵) به ترتیب به شکل زیر درمی آیند:

$$\sigma = \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1} = \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2} = \dots = \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha n})}{\beta_n} \quad (16)$$

و

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{\alpha}, T_{\alpha i})}{\beta_i I(E_{\alpha}, T_{\alpha j})} = n(n-1) \quad (17)$$

عبارت بالا با نوآرایی به صورت زیر در می آید:

$$n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{\alpha}, T_{\alpha i})}{\beta_i I(E_{\alpha}, T_{\alpha j})} = 0 \quad (18)$$

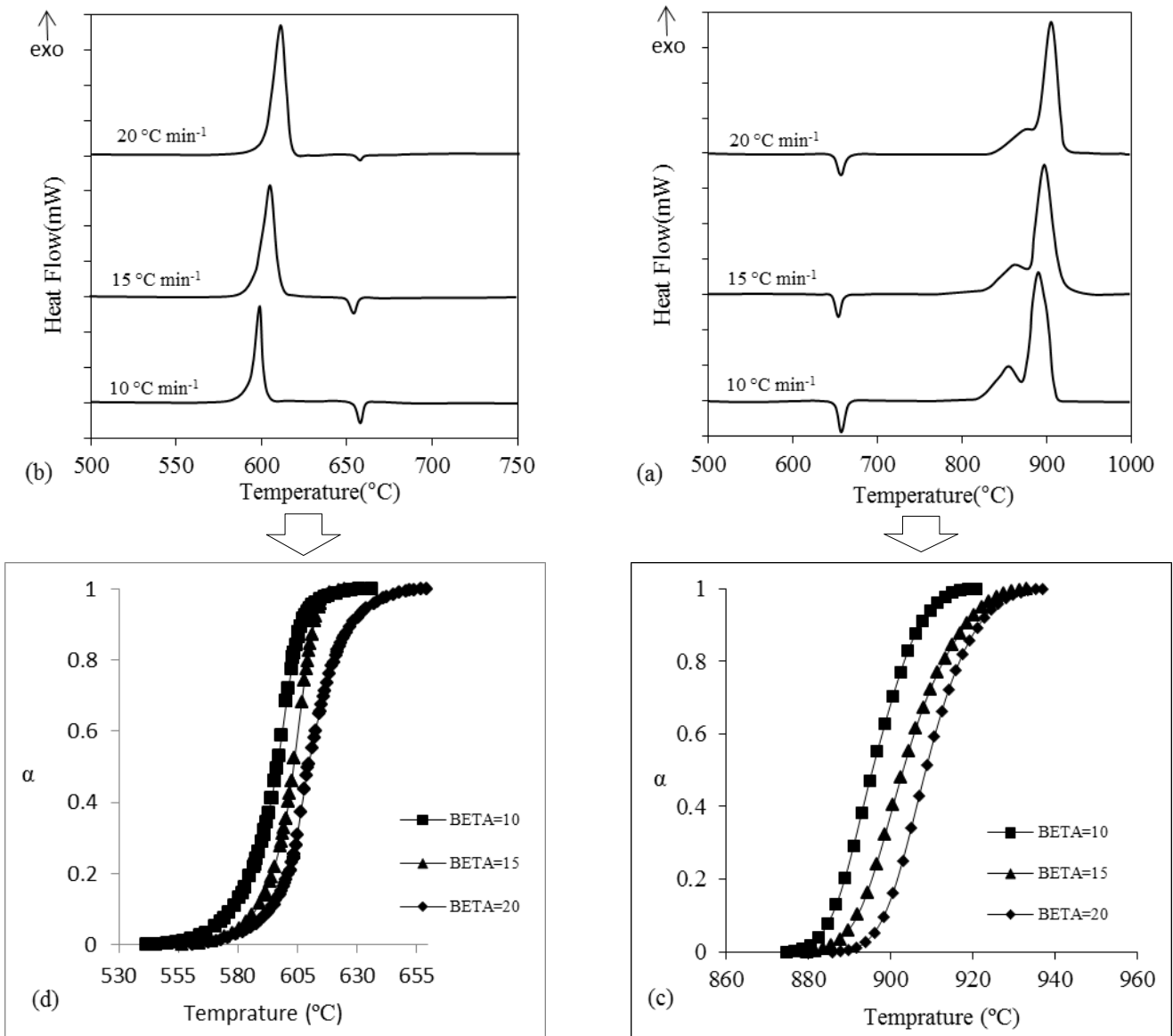
برای داده های تجربی، معادله ی (۱۸) به صفر همگرا نیست، ولی یک E_{α} وجود دارد که سمت چپ معادله را کمینه می کند و می توان مقدار آن را از رابطه (۱۹) به دست آورد.

$$\left| n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{\alpha}, T_{\alpha i})}{\beta_i I(E_{\alpha}, T_{\alpha j})} \right| = \Omega \quad (19)$$

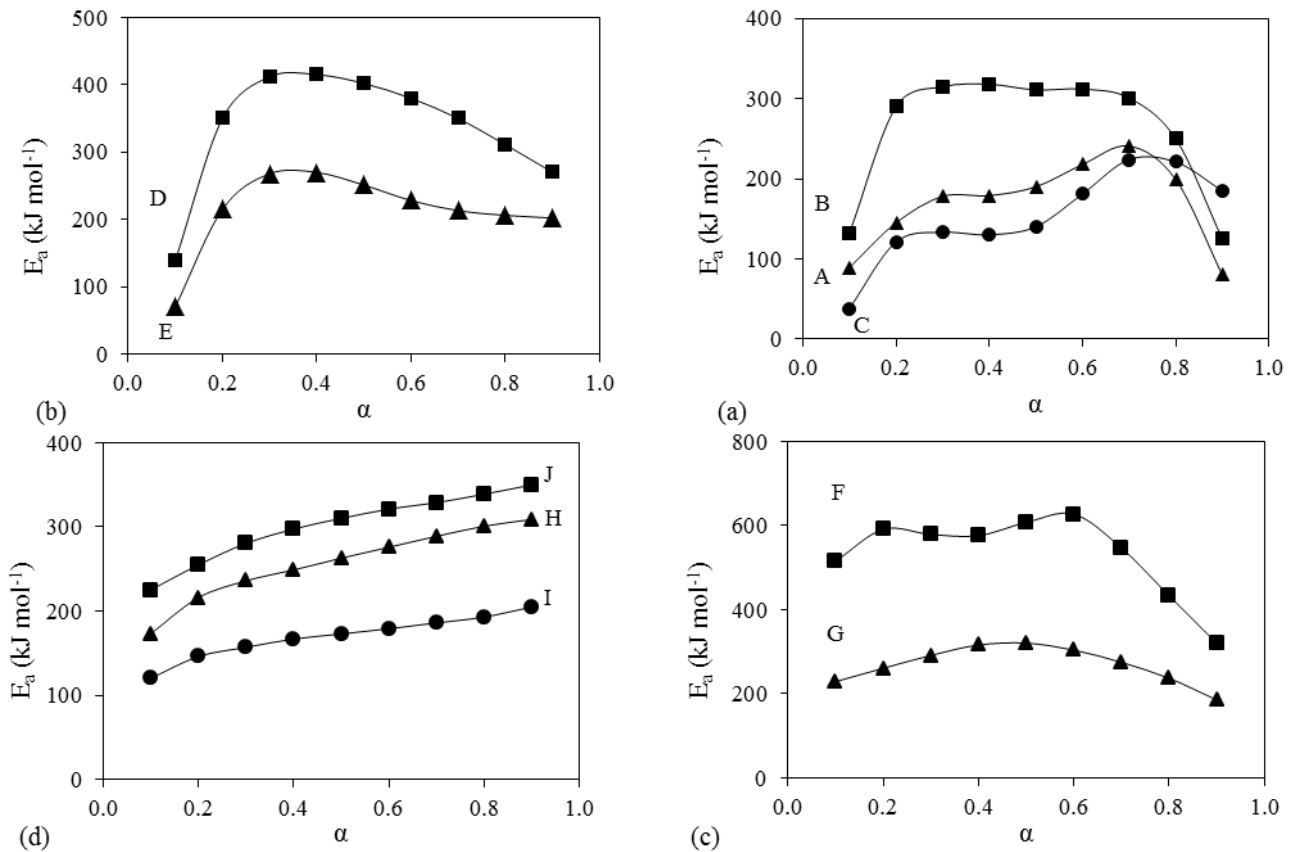
که Ω یک ثابت غیر صفر می باشد. کمینه کردن رابطه ی (۱۹)، با کمینه کردن رابطه (۲۰) هم ارز است:

$$\left| \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\beta_j I(E_a, \alpha, T_{a,i})}{\beta_i I(E_a, \alpha, T_{a,j})} \right| = \Omega \quad (20)$$

با استفاده از تقریب سنوم-یانگ با $n=3$ و $n=4$ مقداری از E_a که Ω کمینه می‌کند را به عنوان انرژی فعالسازی متناظر با α مورد نظر بدست می‌دهد. در این کار کلیه مراحل ذکر شده با کد نویسی در برنامه مطلب انجام و داده های انرژی فعال سازی متناظر با α برای کلیه نمونه ها محاسبه گردید و داده های آن در شکل ۳ (a-d) آورده شده است.



شکل ۲- تبدیل پارامتر قابل اندازه گیری شار گرما در منحنی های DSC (a) و (b) به کسر تبدیل (c) و (d) برای نمونه های به ترتیب F و G



شکل ۳- تغییرات انرژی فعال سازی بر حسب کسر تبدیل برای کلیه نمونه ها محاسبه شده توسط روش هم تبدیل پیشرفته

همانطور که در شکل ۲ (a تا d) دیده می شود نمونه های A، B و C دارای بیشترین تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به α را نشان می دهند همچنین در نمونه های D و F هم این تغییرات قابل ملاحظه است. در حالیکه نمونه های E، G، H و I دارای تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به α نسبتاً کمتری دارند. با بررسی فرمولاسیون و ترکیبات این نمونه ها (جدول ۲) و با مراجعه به مراجع [۲۰-۲۵]، مشخص می شود که واکنش های نمونه های سری اول یعنی A، B و C و همچنین D و F دارای مراحل واکنشی متعددی مثل ذوب، تشکیل اوتکتیک، تجزیه حرارتی اکسید کننده، واکنش گاز-مایع است. از طرف دیگر در نمونه های سری دوم دو دسته ترکیب است دسته اول ترکیبات حاوی ذرات اندازه نانو هستند. همانطور که در کارهای قبلی گزارش گردید [۲۰-۲۵]، ترکیبات حاوی ذرات اندازه نانو تعداد مراحل واکنشی کمتری نسبت به ذرات اندازه میکرون نشان دادند آنها از مراحل ذوب و تجزیه حرارتی اکسید کننده برای واکنش گرمایی عبور نمی کنند و واکنش احتراقی مستقیماً از مکانیزم نفوذ همرفتی جامد-جامد شروع و پیش می روند. سری دوم (نمونه های H، I و J) هم ترکیبات انفجاری تک ملکولی آلی هستند که تجزیه حرارتی آنها عمدتاً از مراحل واکنشی ساده تری عبور می کند. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که به احتمال زیاد ترکیباتی که انرژی فعال سازی آنها نسبت به کسر تبدیل زیاد است واکنش های پیچیده تری دارند. به عبارت دیگر هر واکنش بنیادی که وابسته به مسیر واکنش و پیشرفت واکنش است دارای انرژی فعال سازی ثابت

منحصر بخود می باشد. بنابراین انرژی فعال سازی ثابت فقط برای واکنش های بنیادی مفهوم پیدا می کنند در صورتی که یک واکنش پیچیده باشد ارائه یک انرژی فعال سازی ثابت برای آن بی معنی و دارای ابهام خواهد بود.

بطور کلی انرژی فعال سازی مؤثر به لحاظ ریاضی می تواند از قانون سرعت واکنش غیر همدمما مشتق شود که این کار بوسیله گرفتن لگاریتم طبیعی و به دنبال آن دیفرانسیل گیری از آن انجام می پذیرد [۳۱] یک واکنش پیچیده می تواند مرکب از دو یا چند واکنش بنیادی موازی باشد. در ساده ترین حالت برای یک واکنش پیچیده متشکل از دو واکنش بنیادی موازی، سرعت واکنش عبارت است از:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 f_2(\alpha) + k_2 f_2(\alpha) = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) f_1(\alpha) + A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) f_2(\alpha) \quad (21)$$

که پس از گرفتن لگاریتم طبیعی معادله (۲۱) و سپس دیفرانسیل گیری از آن و چند مرحله بازآرایی می دهد:

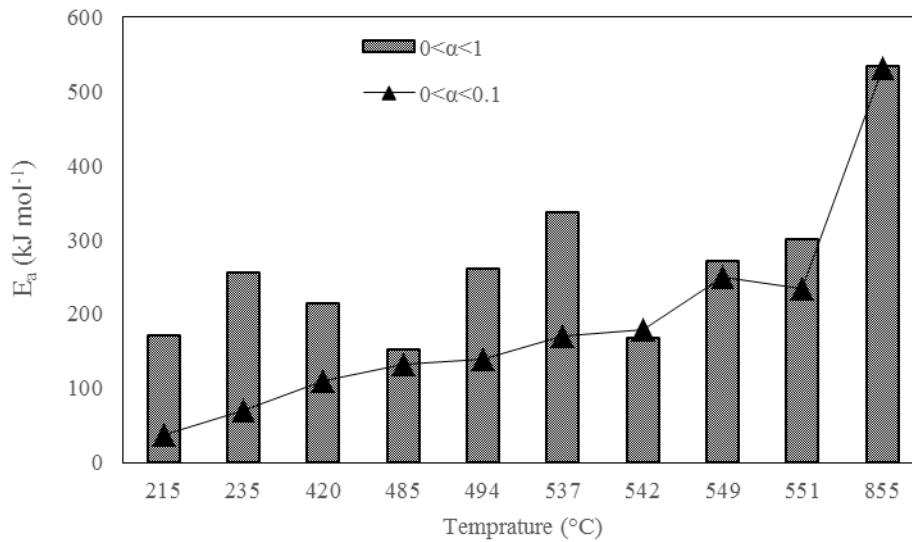
$$E_{\alpha\alpha} = \frac{E_{a1} k_1 f_2(\alpha) + E_{a2} k_2 f_2(\alpha)}{k_1 f_2(\alpha) + k_2 f_2(\alpha)} = E_{\alpha, \text{apparent}} \quad (22)$$

معادله (۲۲) نشان می دهد که انرژی فعال سازی مؤثر تابعی از E_{α} و α می باشد.

از طرف دیگر با بررسی دقیق تر شکل ۲ (a تا d) می توان مشاهده کرد که تقریباً تمامی نمونه دارای انرژی فعال سازی متغیر افزایشی مخصوصاً در مراحل اولیه مسیر واکنش دارند. این مشاهدات تایید می کند که واکنش های بنیادی تشکیل دهنده واکنش پیچیده اصلی مخصوصاً در مراحل اولیه بصورت موازی اند. در بعضی از نمونه ها مثل نمونه های حاوی ذرات فلزی (A, B و C) در مراحل پایانی واکنش، انرژی فعال سازی متغیر کاهش یافته است که این مسئله برگشت پذیری نسبی واکنش های بنیادی درگیر در مراحل انتهایی مسیر واکنش نشان می دهد که ناشی از پدیده معروف تشکیل لایه اکسیدی بر روی فلز است [۲۰-۲۵]. البته مسئله انرژی فعال سازی متغیر در سینتیک حالت جامد فقط به پیچیدگی های واکنش ها و مراحل شیمیایی متعدد محدود نمی شوند و ممکن است شامل فرآیندهای فیزیکی ای شوند که انرژی فعال سازی متفاوتی دارند مانند هسته گذاری و رشد هسته، نقص شبکه ای، تصعید، فرآیندهای جذب و دفع سطحی در واکنش دهنده ها و محصولات، نفوذ یک محصول گازی از درون نمونه، سرعت رشد هسته، اندازه ذره، زیست شناسی ذره، ذوب موضعی و تغییرات دورن شبکه ای باشد.

در شکل ۴، ارتباط بین دمای شروع واکنش (T_{E0}) و انرژی فعال سازی متغیر در کل مسیر واکنش ($0 < \alpha < 1$) و مراحل اولیه شروع واکنش ($\alpha < 0.1$) نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود بین انرژی فعال سازی متغیر در کل مسیر واکنش و T_{E0} هیچ ارتباط منطقی دیده نمی شود. در حالیکه براساس مفهوم فیزیکی انرژی فعال سازی که به عنوان انرژی جلوگیری کننده یا انرژی آستانه، که باید وارد سیستم شود تا اجازه رخ دادن مراحل مورد نیاز برای تبدیل مواد اولیه به محصولات را بدهد، ترکیباتی که در دماهای بالاتر شروع به واکنش می کنند باید دارای انرژی فعال سازی بالاتری داشته باشند. بعبارت دیگر ترکیبات دارای دمای شروع کمتر واکنش پذیری بالاتری دارند بنابراین باید انرژی فعال سازی کمتری داشته باشند. همانطور که دیده شد این واقعیت بین انرژی فعال سازی متغیر در کل مسیر واکنش و دمای شروع برای کل نمونه ها دیده نمی شود. در حالیکه برای انرژی فعال سازی در مراحل اولیه شروع واکنش این ارتباط نسبی قابل مشاهده است.

بنابراین این مشاهدات نتایج قبلی را که بخشی از تغییرات انرژی فعال سازی در کل مسیر واکنش را به واکنش های بنیادی در هر قسمت از مسیر واکنش مرتبط می کرد را تایید می کند.



شکل ۴- ارتباط بین دمای شروع واکنش و انرژی فعال سازی متوسط ($0 < \alpha < 1$) و انرژی فعال سازی شروع ($0 < \alpha < 0.1$)

بطور کلی یکی از دلایل عدم همبستگی بین داده های انرژی فعال سازی و دمای شروع واکنش (شکل ۴) را به محدودیت های ذاتی معادله آرنیوس و یا غیرآرنیوسی بودن واکنش های درگیر نسبت داد. با این وجود تشریح مفهوم انرژی فعال سازی متغیر و توجیه دلیل عدم تطابق داده های سینتیکی واکنش های حالت جامد، بطور کلی یک نایقینی ذاتی در سینتیک واکنش های حالت جامد و صحت داده های آن نسبت به واکنش های همگن وجود دارد. بعنوان مثال اندازه ذرات، تغییرات در فصل مشترک و مورفولوژی ذرات از پارامترهایی هستند که سبب اختلاف در سینتیک واکنش های حالت جامد با واکنش های همگن می شود. بر خلاف واکنش های همگن که معادله واکنش به وسیله غلظت یا فشار بیان می شود بیان معادله واکنش حالت جامد به وسیله پارامترهای غلظت و فشار ممکن نیست چرا که محل های انجام واکنش و واکنش پذیری در سرتاسر نمونه جامد یکسان نیست و واکنش بیشتر از محل نقص های موجود در سطح یا شبکه بلور، لبه جامدات و گوشه ها آغاز می شود. یک شبکه بلوری ایده آل تمایل کمتری به فعالیت و واکنش دارد اما نکته مهم این است که بلور ایده آل در عمل وجود ندارد و بلورها تحت تأثیر عوامل مختلفی نظیر ناخالصی، تشکیل ناقص بلور به علت زمان ناکافی برای رسیدن به حداقل سطح انرژی و هر گونه ناپیوستگی که در ساختار بلور به وجود آید دچار نابجایی^۱ می شوند و این نقص ها و جابجایی ها هیچگاه حتی برای ترکیبات یکسان تکرار پذیر نیستند یعنی ترکیبات با ساختار و فرمول یکسان دارای نقص های بلوری متفاوتی هستند بنابراین داده های سینتیکی آنها از جمله انرژی فعال سازی غیر یکسانی خواهند داشت. علاوه بر این یکی از ابهامات موجود در

¹ Dislocation

سینتیک واکنش های حالت جامد به اثرات روش های ریاضی و محاسباتی و مفروضات مدل های سینتیکی این واکنش ها بر می گردد که باعث توصیف تصنعی فرآیندهای یکسان توسط مدل های واکنشی مختلف و در نتیجه حصول انرژی های فعال-سازی متفاوت و غیر قابل انتظار می شوند.

یکی دیگر از چالش های موجود در اعتبار داده های سینتیکی واکنش های حالت جامد از جمله انرژی فعال سازی، تردیدهای جدی در توجیه نظری کاربرد معادله آرنیوس (معادله (۳)) برای واکنش های حالت جامد است [۳۳-۳۵]، معادله آرنیوس با آنکه برای واکنش های همگن گازی ارائه شده است ولی بطور گسترده در تحلیل سینتیک واکنش های حالت جامد کاربرد دارد. اصلی ترین دلیل کتمان عدم کاربرد معادله آرنیوس، می تواند این باشد که توزیع انرژی در میان اجزاء غیر متحرک یک ساختار بلورین به وسیله معادله ماکسول-بولتزمن ارائه می گردد، در صورتی که معادله ماکسول-بولتزمن در سیستم های گازی همگن کاربرد دارد [۳۶].

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right)} = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (23)$$

N_i تعداد ذرات در حالت i ، E_i انرژی در حالت i ، g_i سطح هم تراز انرژی i ، μ پتانسیل شیمیایی و K ثابت بولتزمن.

اگر تمام اجزاء درون سطح مشترک، در یک ساختار کریستالی منظم محدود شده باشند، توزیع انرژی الکترونیکی^۱ بوسیله تقریب آماری فرمی^۲-دیراک^۳ که احتمال F ، برای اشغال یک حالت انرژی E_a ، توسط یک الکترون را بیان می کند، به صورت زیر بیان می شود.

$$F = \left(1 + \exp\left\{\frac{(E_a - E_f)}{k_B T}\right\}\right)^{-1} \quad (24)$$

که E_f ، سطح فرمی و k_B ، ثابت بولتزمن است.

زمانیکه $E_a - E_f$ ، چندین برابر $k_B T$ بزرگتر می شود، معادله (۹) به همان فرم معادله توزیع انرژی ماکسول-بولتزمن در می آید، ولی مدل توزیع انرژی متفاوت می باشد.

$$F = \left(\exp\left\{\frac{-(E_a - E_f)}{k_B T}\right\}\right)^1 \quad (25)$$

با فرض اینکه فونون ها^۴ که بر هم کنش لرزشی بین اتم ها، یون ها یا ملکول ها با یکدیگر با لرزش های درونی هستند در کریستال آزاد باشند، به طوری که مهاجرت بی نظم آنها گسترش یابد، و معادله بوز-اینشتین^۵ کاربرد داشته باشد، تابع توزیع انرژی $n(\omega)$ به صورت زیر بیان می شود [۳۷]:

$$n(\omega) = \left\{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T}\right) - 1\right\}^{-1} \quad (26)$$

^۱ Electronic energy

^۲ Fermi

^۳ Dirac

^۴ phonons

^۵ Bose-Einstein

که ω ، فرکانس زاویه‌ای شبکه می‌باشد.

در انرژی‌های بالاتر، که در آن $h\omega \gg 2\pi k_B T$ می‌باشد، معادله بالا به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$n(\omega) = \exp\left(\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right)^{-1} \quad (27)$$

که این رابطه مشابه با معادله ماکسول-بولتزمن می‌باشد.

معادله توزیع انرژی ماکسول-بولتزمن یک نقطه آغاز برای توضیح تئوری رفتار آرنیوس در واکنش‌های همگن است. اگر چه این مدل در جامدات، با اجزاء سازنده غیر متحرک کاربرد ندارد، ولی توابع توزیع انرژی، برای انرژی الکترون (تابع آماری فرمی-دیراک) و نیز برای انرژی فونون (تابع آماری بوس اینشتین) هر دو، فرم یکسانی با تابع ماکسول-بولتزمن دارند و در نتیجه قادر به توضیح داده‌های K-T در تابع آرنیوس می‌باشند [۳۸، ۳۳].

۵- نتیجه گیری:

دلایل زیادی وجود دارد که چرا پارامترهای سینتیکی واکنش‌های حرارتی مواد پر انرژی از جمله انرژی فعال سازی از اهمیت بالایی برخوردار است. از نقطه نظر عملی، مهمترین دلیل این است که انرژی فعال سازی واکنش‌های احتراقی به همان اندازه که بر کیفیت مواد پر انرژی و زمان نگهداری آن تاثیر گذار است، بر پتانسیل خطر این گونه مواد نیز تاثیر می‌گذارد. به منظور پیش بینی دقیق زمان نگهداری و پتانسیل خطر یک ماده پرانرژی، باید ابتدا انرژی فعال سازی آنها بطور دقیق ارزیابی گردد. روش‌های زیادی برای تعیین انرژی فعال سازی واکنش‌های جامد وجود دارد که بهترین آنها روش‌های مبتنی بر غیر همدمای هم تبدیل است که انرژی فعال سازی را تابعی از مسیر واکنش بدست می‌دهد. در این کار تحقیقاتی تعداد ۱۰ نمونه ترکیب پرانرژی با استفاده از داده‌های آنالیز حرارتی DSC و استفاده از روش هم تبدیل VYZ، تغییرات انرژی فعال سازی آنها بصورت تابعی از کسر تبدیل محاسبه گردید. نتایج طیف گسترده‌ای از تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به کسر تبدیل را نشان داد که برای ترکیبات تک مولکولی و ترکیبات اندازه ذره مقیاس نانو تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به کسر تبدیل در مقایسه با سایر ترکیبات کمتر نشان داد. بنابراین نتیجه گیری شد که بخش عمده‌ای از علت تغییرات واقعی انرژی فعال سازی ترکیبات ناشی از میزان پیچیدگی واکنش‌ها و چند مرحله‌ای بودن آنهاست و تشریح شد که این پیچیدگی فقط به دلیل فرایند‌های شیمیایی نیست بلکه فرایندهای فیزیکی مثل اندازه ذره ترکیبات، انواع نقص‌ها در کریستال این گونه از مواد، ذوب موضعی، ناکاملی ذاتی شبکه‌ای ترکیبات سازنده و همچنین تغییرات تصنعی نیز ناشی از روش‌های محاسباتی و ریاضی در تعیین انرژی فعال سازی مؤثر می‌باشد. از طرف دیگر نتایج حاصل از بررسی ارتباط بین دمای شروع واکنش که مبنایی برای واکنش‌پذیری محسوب می‌شود و انرژی فعال سازی در کل تغییرات مسیر واکنش نشان داد علی‌رغم انتظار، هیچ ارتباط منطقی در این خصوص وجود ندارد در حالیکه بین دمای شروع واکنش و انرژی فعال سازی مراحل اولیه مسیر واکنش رابطه نسبی مستقیم دیده شد و فرضیه ارتباط تغییرات انرژی فعال سازی به چند مرحله‌ای بودن واکنش را تایید کرد.

۶- مراجع:

- [1] A. Khawam, D.R. Flanagan, *J. Physical Chem. B*, **110** (2006) 17315-17328.
- [2] A. Khawam, D.R. Flanagan, *Thermochim. Acta*, **436** (2005) 101-112.
- [3] M.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey, *Reactions in the solid state*, Elsevier, (1980) 45.
- [4] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Inter. Rev. Phys. Chem.*, **17** (1998) 407-433.
- [5] H. Tanaka, *Thermochim. Acta*, **267** (1995) 29-44.
- [6] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis*, Springer Science & Business Media, (2001) 125.
- [7] J.H. Flynn, *Thermochim. Acta*, **300** (1997) 83-92.
- [8] J. Cai, F. Yao, W. Yi, F. He, *AIChE J.*, **52** (2006) 1554-1557.
- [9] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.*, **18** (1997) 393-402.
- [10] Y.M. Cheng, M. Stavola, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 3419.
- [11] P. Šimon, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **79** (2005) 703-708.
- [12] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochim. Acta*, **340** (1999) 53-68.
- [13] S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83** (2006) 45-51.
- [14] B. Saha, A. Maiti, A. Ghoshal, *Thermochim. Acta*, **444** (2006) 46-52.
- [15] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, *Thermochim. Acta*, **520** (2011) 1-19.
- [16] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29** (1957) 1702-1706.
- [17] A. Khawam, D.R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 10073-10080.
- [18] A. Keller, D. Stark, H. Fierz, E. Heinzle, K. Hungerbühler, *J. Loss Prevent. Proc.*, **10** (1997) 31-41.
- [19] D. Townsend, J. Tou, *Thermochim. Acta*, **37** (1980) 1-30.
- [20] M. Fathollahi, B. Mohammadi, J. Mohammadi, *Fuel*, **104** (2013) 95-100.
- [21] M. Fathollahi, S. Pourmortazavi, S. Hosseini, *J. Energ. Mater.*, **26** (2007) 52-69.
- [22] M. Fathollahi, S. Pourmortazavi, S. Hosseini, *Combust. Flame*, **138** (2004) 304-306.
- [23] M. Fathollahi, H. Behnejad, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **120** (2015) 1483-1492.
- [24] M. Fathollahi, H. Behnejad, *J. Energ. Mater., In Press* (2015).
- [25] M. Shamsipur, S. Pourmortazavi, M. Fathollahi, *J. Energ. Mater.*, **30** (2012) 97-106.
- [26] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.*, **22** (2001) 178-183.
- [27] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Macrom. Rapid Comm.*, **27** (2006) 1515-1532.
- [28] E.-C. Koch, *Metal-Fluorocarbon Based Energetic Materials*, John Wiley & Sons, 2012, 23,254-6.
- [29] A.L. Sanati, H. Karimi, M. Abbasghorbani, *J. APPL. CHEM.*, **9** (2015) 35-40.
- [30] M. Shamsipur, A. Yeganeh faal, M. J. Chaichi, M. Bordbar, **7** (2013) 11-22.
- [31] I. Prigogine, *Chemical kinetics and dynamics*, *Ann. NY. Acad. Sci.*, **988** (2003) 128-132.
- [32] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*, **36** (1996) 42-45.
- [33] A.K. Galwey, M.E. Brown, *Thermochim. Acta*, **386** (2002) 91-98.
- [34] M. Schwaab, J.C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.*, **62** (2007) 2750-2764.
- [35] A.K. Galwey, M.E. Brown, *Proc. Roy. Soc. A*, **450** (1995) 501-512.
- [36] H. Ehrenreich, F. Spaepen, *Solid state physics*, Academic Press, (2001) 243.

[37] S. Rice, Diffusion-Limited Reactions, Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 25, Elsevier, New York, (1985).

[38] A.K. Galwey, M.E. Brown, *Thermochim. Acta*, **300** (1997) 107-115.