

УДК 541.15

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ
В ТОМСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

В.В. Болдырев

Новосибирский государственный университет

E-mail: boldyrev@solid.nsc.ru

Болдырев Владимир Вячеславович, д-р хим. наук, академик Российской академии наук, профессор Новосибирского государственного университета, главный научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

E-mail: boldyrev@solid.nsc.ru

Область научных интересов: химия твердого состояния, реакционная способность твердых веществ, механохимия, радиолиз твердых веществ, физическая фармация

В статье дан обзор исследований по радиационной химии ионных кристаллов, проведенных в Томском политехническом институте в середине прошлого века, когда эта наука еще делала свои первые шаги. Показан вклад ученых политехнического института в развитие представлений о механизме радиолиза и влиянии предварительного облучения на реакционную способность твердых веществ на примере термического разложения ионных кристаллов, а также попытки научиться управлять этими процессами.

Ключевые слова:

Радиационная химия, радиационное ускорение термического разложения, радиолиз ионных со-кристаллов.

Свою статью я хотел бы предварить причиной, которая побудила меня написать ее. То, что мы стали просто и легко забывать старое, нас не красит. Особенно тогда, когда мы были лидерами в каком-то направлении советской науки в прошлые годы и наши работы, как показал опыт прошедших лет, оказали влияние на развитие мировой науки и были признаны.

Я не ошибусь, если скажу, что в 50-е годы именно политехнический институт лидировал в области радиационной химии и физики ионных кристаллов. Вдохновителем этих работ, человеком, сумевшим не только нащупать наше место в бурно развивающейся работе по применению излучения высоких энергий и существующих в трудных условиях провинций (а Сибирь, хотим мы этого или нет, долгое время, по крайней мере до создания Сибирского отделения, всегда считалась научной провинцией, призванной в основном осваивать громадные природные богатства, которыми она обладала), был профессор Александр Акимович Воробьев. Наука фундаментальная была уделом центра, прежде всего Москвы, Академии наук. Я не ошибусь, если стану утверждать, что, будучи не только крупным ученым физиком, но и блестящим организатором, А.А. Воробьев сумел пробить этот лед и организовать в политехническом институте исследования, которые не уступали академическим. Этому способствовало и усиление материальной базы института. А.А. Воробьев принял институт, когда становился ректором, с четырьмя корпусами, а уходил с этого поста, оставив свыше 20 корпусов, ядерный реактор, первый в Сибири циклотрон, ускоритель и другое научное оборудование, которому мог бы позавидовать любой вуз.

Всех тех, кто так или иначе имел дело с ионными кристаллами, объединяла проблемная лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников, которой руководил сам А.А. Воробьев [1–3] и в которой радиационно-химическую часть представлял автор этих строк. До этого я начинал работать с влиянием облучения на топохимические реакции – нового направления, которое в Томске возродил мой учитель профессор А.П. Бунтин. Но бедность нашей кафедры, как и вообще университета, тогда не позволяли реализовать все задуманное, что хотелось бы сделать. А задумано было много. Первой работой, в которой мы участвовали со студентами, была работа по влиянию облучения на термический распад оксалата серебра, которая служила модельной системой в нескольких зарубежных лабораториях. Эти опыты, имея источник ультрафиолетового облучения – кварцевую лампу, неизбежно ставили вопрос о переходе к

более жесткому излучению. В университете его не было, и я, правда, с трудом и с чувством вины перед моим учителем А.П. Бунтиным, принял приглашение А.А. Воробьева перейти в его институт и организовать на физико-техническом факультете кафедру радиационной химии. Я был тогда молод, мне казалось, что я смогу сочетать преподавательскую работу с научной, да еще в такой интересной, новой тогда области. Не буду дальше писать о том, как организовывалась кафедра, откуда пришли на нее сотрудники, а затем и студенты. Ограничусь в этой статье только вопросами науки, там, где нам удалось быть первопроходцами.

Дискуссия о механизме влияния облучения на скорость термического разложения ионных кристаллов

Когда мы начали заниматься влиянием на термическое разложение рентгеновского облучения и γ -излучения Co^{60} , в литературе существовала точка зрения, высказанная сотрудниками Имперского колледжа Лондонского университета Проутом и Томпкинсом [4, 5], о признаках ускорения термического разложения солей после предварительного облучения. Первым признаком они обозначили цепной характер термического разложения, о котором они судили по применимости для описания экспериментальных данных выведенного ими уравнения.

Вторым признаком чувствительности процесса термического разложения к облучению считалось смещение ионов из нормальных узлов в междоузлия, вызванные одним из механизмов смещения под действием ионизирующего излучения ионов (эффекты Варли, Оже и др.). При нагревании, приводящем к термическому разложению, происходит не только разложение, но и отжиг дефектов. Междоузельные ионы возвращаются в свои узлы. При этом выделяется добавочная энергия к той, которая вызывает термическое разложение, и поэтому процесс ускоряется.

Нам удалось показать несостоятельность как первого, так и второго критерия, и мы предложили иной механизм влияния предварительного облучения на термическое разложение. В-первых, мы указали на общеизвестный факт, что применимость или неприменимость того или иного кинетического уравнения для описания экспериментальных данных не может быть обоснована без использования дополнительной информации для каких-либо выводов о механизме гетерогенных процессов, степень гетерогенности которых по ходу реакции изменяется [6, 7].

Во-вторых, если принять вслед за Проутом, что в результате облучения в солях происходит выбивание одного из ионов (в данном конкретном случае перманганата серебра иона серебра), и учесть, что энергия выбивания иона серебра в междоузлие равна 25 эВ [8], то простой расчет показывает, какое должно быть минимальное количество энергии у электрона, чтобы вызвать процесс смещения. Если воспользоваться формулой Зейца для наших условий, то значение критической энергии будет равно $E_p = 0,68$ МэВ. Это означает, что энергия γ -кванта выбивающего фотоэлектрон, приводящая к смещению, должна быть не меньше 0,68 МэВ. А у комптоновского электрона даже больше, т. к. часть энергии γ -квант уносит с собой.

Мы показали, что эффект предварительного облучения сохраняется, если даже энергия γ -кванта гораздо меньше 0,68 МэВ (порядок 0,2 МэВ, т. е. более чем в три раза) для рентгеновского облучения [9, 10]. Если даже допустить, что теория Проута правильна, а ошибочны расчеты, то все равно она вступает в противоречие с имеющимися экспериментальными данными по влиянию облучения на термический распад. В ряду различных перманганатов А.Н. Обливанцевым [11] в нашей лаборатории было изучено действие одной и той же дозы рентгеновского облучения на ряд щелочных перманганатов. Если бы теория смещения была бы верна, то наиболее чувствительным к действию радиации был бы перманганат лития, поскольку более легкий литий легче выбить из узла решетки, чем более тяжелые калий, рубидий и цезий. В действительности же более чувствительными к облучению оказались как раз перманганат рубидия и цезия.

Нами было предложена другая модель действия предварительного облучения [10]. При облучении происходит радиолит перманганата. Одним из продуктов является двуокись марганца, которая, по данным наших специальных исследований, является катализатором термического разложения перманганата. Такое объяснение влияния предварительного облучения на термический распад за счет каталитического действия продукта согласуется с ранее высказанными нами предположениями о катализе твердым продуктом при топочимических реакциях [12, 13].

Были поставлены опыты с целью выяснить, а не больше ли будет эффект облучения, если его проводить не предварительно, а в момент самой реакции, т. е. сразу и облучать, и разлагать? Была сконструирована специальная установка [14], позволяющая изучать термическое разложение в момент облучения. Было показано, что облучение в момент разложения ускоряет распад перхлората аммония с добавкой оксидов никеля и меди – известных катализаторов процесса термического разложения перхлората, но слабо влияет на распад чистого перхлората аммония [15]. То же самое мы наблюдали и при попытках облучения в момент разложения азидов серебра и бария [16].

Однако эффект то появлялся, то исчезал. Когда он наблюдался, он был гораздо слабее ожидаемого. Опробование на других солях, также чувствующих влияние предварительного облучения показало, что он чрезвычайно слаб или вообще отсутствует. Мы долго думали о причинах неудач. Решение вопроса и ясность пришли позже, уже тогда, когда мы стали работать в Новосибирске. Как известно, и не только нам, наряду с облучением происходит отжиг части дефектов или свободных радикалов, образующихся при радиолизе. Если отжиг происходит раньше, чем происходит реакция (например, рекомбинация выбитых излучением свободных электронов и дырок, залечивание дефектов, молекул или атомов, не успевающих перейти в устойчивый продукт, который мог бы катализировать дальнейшее термическое разложение), то, естественно, эффекта не будет или он будет очень слаб.

Очевидно, в Томске те источники изучения, которые мы использовали, не обеспечивали достаточную интенсивность изучения. Кроме того, мы сделали и вторую ошибку: реакции, которые собирались ускорять излучением, были термическим разложением, и, нагревая образец, мы помогали процессу отжига. Если бы мы взяли реакции, идущие при низких (даже комнатных) температурах, мы, возможно, достигли бы желаемого. Другим путем достижения цели было использование источника излучения с большей интенсивностью, что мы сделали уже в Новосибирске на более мощных ускорителях, и эффект, который мы ожидали, был достигнут. Действительно, в момент облучения реакция пошла гораздо быстрее [17–30], чем при предварительном облучении, и, таким образом, наш сизифов труд в конце концов закончился благополучно, что было отмечено полученным нами дипломом об открытии нового явления [31].

Влияние облучения протонами на радиолиз ионных кристаллов

Поскольку вопрос о влиянии смещения на радиолиз ионных кристаллов оставался открытым, и за рубежом появились работы, которые прямо указывали, что смещение имеет место при облучении нейтронами, тяжелыми частицами – продуктами радиоактивного распада, мы решили провести облучение тех же объектов, которые ранее подвергали γ -излучению от установки РУП (0,2) и Co^{60} МэВ протонами, используя имевшийся в то время, в ТПИ циклотрон [32]. В то же время появились работы [33], в которых утверждалось, что облучение тяжелым излучением α -частицами приводит к уменьшению температурной зависимости радиолиза вследствие отжига в треке, который тяжелая частица оставляет, проходя через решетку кристалла.

На примере влияния облучения на термический распад перманганата калия было показано, что это не так. Облучение протонами (4,5 МэВ) при той же самой поглощенной дозе оказывает не меньшее, а даже еще более сильное влияние, чем γ -излучение, на процесс термического разложения при предварительном облучении препарата [34]. Мы предположили, и это потом подтвердилось, что тепловые клинья, сопровождающие треки тяжелых частиц, могут быть дополнительными источниками термического разложения, а следовательно, и появления нового количества продуктов разложения, катализирующих последующее термическое разложение.

Аналогичные результаты были получены при радиолизе нитратов под действием протонов [35, 36]. Было убедительно показано, что уменьшения выхода нитрит-ионов – главного продукта радиолиза нитратов – не происходит. Наоборот, радиационно-химический выход возрастает. Был изучен радиолиз нитрата натрия в интервале температур 25–180 °С при облучении протонами различных энергий. Было установлено, что в зависимости от величины линейной передачи энергии протонами (ЛПЭ) радиационный выход NO_2 продукта радиолиза проходит через максимум. Радиолиз нитратов щелочных металлов был подробно исследован также в наших работах [37–43], которые подтвердили ранее полученные результаты.

Исследование механизма радиолиза ионных кристаллов

Кроме перечисленных выше были изучены еще ряд факторов влияния предварительного облучения на скорость термического разложения, а также проведен цикл исследований, направленных на понимание механизма радиолиза ионных солей [44–48]. Эти исследования показали, что механизм реакции при радиолизе определяется двумя основными факторами. Если в твердом веществе существуют ловушки выбитых излучением электронов, то может происходить захват электронов этими ловушками. В одних случаях, когда ловушка неглубокая, например при образовании F-центров, легко происходит отжиг, и система возвращается в исходное состояние. В случае более глубоких ловушек отжига не происходит, но происходит кластеризация центров захвата, которые могут быть катализаторами последующих химических превращений. Пример, действие излучения на галогениды серебра и аналогичные соединения.

Вторым важным фактором является свободный объем, т. е. разность между объемом кристаллической ячейки и объемом, который занимают находящиеся в ячейке ионы. Смысл значения свободного объема можно понять, если учесть, что энергия выбитых электронов гораздо больше энергии химических связей, что приводит к разрыву самых прочных связей, и дальнейшая судьба процесса определяется рекомбинацией продуктов радиолиза, а она, в свою очередь, находится в зависимости от того, насколько далеко отлетели радикал, атом, молекула или другие продукты радиолиза от того места, где произошел разрыв. Естественно, чем больше свободного места в решетке, тем меньше вероятен процесс рекомбинации. Это впервые обнаружил Канингхэм [49, 50] при радиолизе нитратов. Мы подтвердили роль «эффекта клетки» при радиолизе азидов, щелочных металлов [47], перхлоратов щелочных металлов [45]. Наряду с этим было проведено более детальное исследование роли свободного объема при радиолизе и термическом разложении [51].

В отличие от термического разложения, где флуктуация вибрионов приводит к разрыву наиболее слабой связи (например, C–C в оксалатах N–O в нитратах), γ -квант и выбитые им электроны способны порвать не только более слабую связь, но и более сильную, и радиационный выход зависит от вероятности восстановления разорванной связи. А эта вероятность зависит от величины свободного объема в решетке (свободный объем – разность между объемом решетки и объемом атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки). Другими словами, чем теснее расположены ионы, тем больше вероятность рекомбинации частиц, образующихся при радиолизе.

Исключение составляют простые ионные кристаллы, радиолиз которых состоит в переносе электрона от аниона к катиону (например, радиолизе галогенидов серебра).

Кроме того, было показано, что влияние свободного объема на радиационный выход имеет место и при облучении тяжелыми частицами ионных солей, но степень проявления этого эффекта значительно меньше [34].

Влияние допирования на радиолиз

Особое значение имели тогда наши опыты по радиолизу допированных различными ионами ионных кристаллов и влиянию допирования на последующее термическое разложение ионных солей. Эти опыты были проведены нами первыми в мире, и сослаться на кого-то было невозможно. В какой-то мере эти исследования были логическим продолжением эффекта влияния допирования на термическое разложение ионных кристаллов, обнаруженное нами, еще когда мы работали в Томском университете [48]. Однако в новых условиях проведения реакции в момент и после предварительного облучения было важно узнать, на что в большей степени может влиять допирование – на радиолиз или термическое разложение, которое изменяется под действием облучения.

Имея в виду различие в механизме радиолиза и термического разложения, о котором мы говорим (напомним, в первом случае величина свободного объема определяла глубину процесса, во втором – поляризующее действие одного из ионов, обычно катиона), мы ожидали, что влияние допантов должно быть различным.

Было показано, что радиационную устойчивость ионных кристаллов можно изменять, вводя в решетку ионы-добавки – допанты. Основные функции допантов заключаются в захвате или, наоборот, эмиссии в решетку электронов, что оказывает влияние на окислительно-восстановительные процессы, сопровождающие радиолиз и его последствия. Примером таких добавок могут служить ионы трехвалентных редкоземельных элементов, вводимые в решетку нитратов щелочных металлов. Добавки могут изменять, если они гетеровалентны и способны замещать ионы, входящие в решетку, концентрацию межузельных ионов или вакансии и тем самым влиять на подвижность элементов решетки. Это особенно важно в тех случаях, когда для протекания реакции необходимо перемещение ионов на расстояние, намного превосходящее размеры кристаллической ячейки в решетке. Как пример можно привести радиолиз галогенидов серебра, когда устойчивый кластер атомов металла образуется только тогда, когда число атомов достигает определенного критического значения. При допировании гетеровалентными ионами согласно принципу электронейтральности рядом с примесным ионом должна образоваться вакансия.

Это изменяет свободный объем. Экспериментальные данные показали, что при термическом разложении оксалата серебра, допированного кадмием, добавка оказывает тормозящее действие как на фотолиз и радиолиз оксалата, так и на его термическое разложение. При этом максимум влияния добавки приходится на индукционный период разложения [52]. В случае же карбоната серебра [53], допирование кадмием, наоборот, ускоряет процесс термического разложения, но тормозит влияние облучения на период термического разложения. Поскольку разложение оксалата серебра в значительной степени зависит от концентрации межузельных ионов серебра, формирующих начальный центр, и обеспечивает автолокализационный процесс, который уменьшается при введении добавок Cd^{2+} [54], термическое разложение карбоната определяется разрывом связи $\text{CO}_2 - \text{AgO}$.

Механизмы процесса различны. В случае азидата серебра, допированного катионной добавкой свинца Pb^{+2} и анионной CO_3^{-2} , допирование свинцом повышает фотохимическую и электрическую прочность азидата, уменьшает электропроводность и поглощение света азидом в области 3400–2200 Å [55–56]. Добавка CO_3^- действует на все эти свойства противоположно, но допирование обоими добавками никак не сказывается на скорости термического разложения азидата и его устойчивости к радиации. Допирование азидата свинца добавками ионов серебра и двухвалентной меди оказывает существенное влияние на темновую проводимость азидата свинца и не влияет на его фотопроводимость, что соответствует разупорядочению по Шоттки. В то же время облучение слабо влияет на термический распад азидата свинца, поскольку продукты радиолиза и освобождающиеся при облучении свободные электроны, хотя и захватываются анионными вакансиями, не оказывают влияние на термическое разложение.

Что же касается причин ускоряющего действия облучения на термический распад NH_4ClO_4 , то прямыми опытами было показано, что катализирующим последующее термическое разложение перхлората аммония является ион ClO_3^- . Последующие наши исследования показали, что ClO_3^- является эффективной ловушкой протонов, а образующийся при этом HClO_3 менее стабилен, чем HClO_4 , и поэтому именно в этом месте начинается распад [57].

Радиолиз нитратов щелочных металлов был изучен в [58] допированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов Ce^{+3} , La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , было показано, что в области доз 10^{21} эв/г добавки лантана и неодима ингибируют процесс радиолиза. Эффективность добавок церия и празеодима, способных менять валентность, проявляется в гораздо меньшей степени. Кроме этих, чисто поисковых, работ, базирующихся без особого на то основания на радиолизе бинарных ионных кристаллов, были сделаны первые попытки разобраться в механизме действия излучения на радиолиз сложных солей.

Группой Ю.А. Захарова [59] было показано, что радиолиз солей можно изменять с помощью гетерофазных добавок полупроводников. Так, было показано, что добавки оксидов цинка и кадмия в таблетки прессованного азидата свинца значительно ускоряют радиолиз азидата, регистрируемый по выделению азота. Добавки же оксидов никеля и кобальта ингибируют радиолиз. При отсутствии облучения добавка перестает влиять. Причиной эффекта считается изменение донорно-акцепторных взаимодействий между добавкой и азидом, а поскольку разложение азидата представляет типичный окислительно-восстановительный процесс, добавление в систему электронов

от добавок доноров ($Zn0$, и $Cd0$), как известно, полупроводника p-типа, или, наоборот, отсасывание электрона из системы добавки акцепторами влияет на скорость процесса.

Наши работы не остались незамеченными и нашли отражение в мировой литературе [60–63].

Начатое нами дело продолжила группа Ю.А. Захарова, переехавшая из Томска в Кемерово. Они получили интересные и важные результаты по радиационной химии ионных кристаллов, значительно усилили направление, использовали для проникновения деталей механизма радиолитического и влияния облучения современные физические методы, которых не было у нас в Томске, а в ряде случаев довели исследование «до числа». Я радуюсь их успехам, достойного положения, которое они достигли в науке, и радуюсь тому, что бывший мой студент третьего курса стал уважаемым ученым, членом-корреспондентом РАН [64].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. – Москва: Госатомиздат. – 1962. – 167 с.
2. Ботаки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л. Радиационная физика ионных кристаллов. – М.: Атомиздат, 1980. – 208 с.
3. Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Болдырев В.В. и др. Физико-химические проблемы диэлектриков // ЖВХО. – 1960. – Т. 5. – № 5. – С. 573–782.
4. Prout E., Tompkins F. The thermal decomposition of potassium permanganate // Trans. Farad. Soc. – 1944. – V. 40. – P. 488–490.
5. Prout E. Thermal decomposition of permanganate // Nature. – 1959. – V. 183. – P. 884–886.
6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 546 с.
7. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 85 с.
8. Зейц Ф. Действие излучения на полупроводники и изоляторы. – М.: Мир, 1954. – 74 с.
9. Болдырев В.В. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на скорость последующего термического разложения твердых веществ // Второе Всесоюз. совещ. по радиацион. химии, Москва, 10–14 окт., 1960: Тр. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 42–47.
10. Болдырев В.В. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на скорость термического распада твердых веществ // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 35, вып. 4. – С. 950–952.
11. Болдырев В.В., Обливанцев А.Н. Влияние предварительного облучения протонами на скорость термического разложения перманганатов первой группы периодической системы // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3, вып. 6. – С. 887–893.
12. Сакович Г.В., Болдырев В.В. К вопросу о катализе твердым продуктом при топохимических реакциях // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. 32, вып. 2. – С. 298–305.
13. Болдырев В.В. О каталитическом действии твердого продукта при топохимических реакциях // Кинетика и катализ. – 1964. – Т. 5, вып. 2. – С. 571–575.
14. Скорик А.И., Болдырев В.В. Установка для изучения кинетики термического разложения твердых веществ в момент облучения // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 35, вып. 6. – С. 1370–1371.
15. Скорик А.И., Болдырев В.В., Комаров В.Ф., Баранов А.И. Термическое разложение перхлората аммония в момент облучения рентгеновским излучением // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1968. – Т. 11. – № 7. – С. 744–747.
16. Скорик А.И., Болдырев В.В., Комаров В.Ф. Термическое разложение ионных солей в момент облучения рентгеновским излучением // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, вып. 6. – С. 1258–1264.
17. Русаков С.В., Ауслендер В.Л., Болдырев В.В. и др. Восстановление окислов металлов водородом в пучке ускоренных электронов // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 280. – № 3. – С. 674–675.
18. Болдырев В.В., Ткаченко Е.В., Аксельрод Н.Л. и др. Синтез ферритов стронция в пучке ускоренных электронов // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 284. – № 2. – С. 413–415.

19. Воронин А.П., Неронов В.А., Мелехова Т.Ф. и др. Радиационно-термический эффект при спекании оксида европия в пучке ускоренных электронов // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 258. – № 6. – С. 1393–1396.
20. Ауслендер В.Л., Поляков В.А., Салинов Р.А. и др. Радиационно-термические процессы в мощных потоках ускоренных электронов // Доклады IV Всесоюзного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (28–30 сент 1982 г., Ленинград). – Л., 1982. – Т. 3. – С. 153–156.
21. Аксельрод Н.Л., Грибков О.С., Ткаченко Е.В. и др. Использование радиационно-термического метода для анализа последовательности твердофазных взаимодействий в сложных оксидных системах на примере $\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 5, вып. 2. – С. 36–40.
22. Бочкарев И.Г., Воронин А.П., Болдырев В.В. Исследование высокотемпературного массопереноса в поле мощного ионизирующего излучения // Докл. АН СССР. – 1988. – Т.303. – N 1. – С.122–125.
23. Канимов Б.К., Болдырев В.В., Якобсон Б.И., Факторович Б.Л. Радиационно-термическая активация диффузионно-контролируемых твердофазных реакций // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 19, вып. 6. – С. 3–9.
24. Грибков О.С., Ткаченко Е.В., Болдырев В.В. и др. Радиационно-термический синтез в системе $\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 19, вып. 6. – С. 86–88.
25. Полянская О.А., Грибков О.С., Ткаченко Е.В. и др. Синтез Ba_2SrWO_6 в реакциях твердофазного взаимодействия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 12., вып. 4. – С. 80–84.
26. Boldyrev V.V, Voronin A.P., Gribkov O.S. et al. Radiation-thermal synthesis under electron beam // Reviews of Solid State Science. – 1989. – V. 3. – N 2. – P. 193–202.
27. Boldyrev V.V. Radiation-thermal synthesis. Current achievement and outlook // Proc. Indian nat. sci. acad. – 1989. – V. 55A. – N 5. – P. 732–738.
28. Boldyrev V.V, Voronin A.P., Gribkov O.S. et al. Radiation-thermal synthesis. Current achievement and outlook // Sol. State Ionics. – 1989. – V. 36. – N 1–2. – P. 1–6.
29. Lyakhov N.Z., Boldyrev V.V., Voronin A.P. et al.. Electron beam stimulated chemical reaction in solids // J. Therm. Anal. – 1995. – V. 43. – N 1. – P. 21–31.
30. Воронин А.П., Ляхов Н.З., Канимов Б.К., Болдырев В.В. Неорганические реакции в мощных пучках ускоренных электронов // Журнал Всесоюзного химического общества. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 540–545.
31. Абрамсон И.Г., Аршакуни Р.Г., Ауслендер В.Л., Вайсман А.Ф., Болдырев В.В. Волконский Б.В., Воронин А.П., Данюшевский С.И., Егоров Г.Б., Канимов Б.К., Никифоров Ю.В., Оганесян П.Л., Поляков В.А. Откр. № 108. Явление радиационно-термической активации твердофазных химических реакций в неорганических системах. Приоритет откр. 24.05.73; Заявлено 15.05.98; Экспертиза от № ОТ–11196 от 23 авг. 85; Выдано 9.09.99 // Диплом № 108, регистр. № 127. – 1999.
32. Обливанцев А.Н., Еремин Л.П. Лыхин В.М. Дозиметрия протонов в радиационно-химических исследованиях ионных солей // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1967. – Т. 3, вып.6. – С. 836–839.
33. Hochandel C.J. Radiation decomposition of sodium chlorate; comparison of yields and the post-irradiation annealing behavior for irradiation by γ -RAYS and α -particles // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – N 10. – P. 2229–2230.
34. Болдырев В.В., Обливанцев А.Н. Влияние предварительного облучения протонами на скорость термического разложения перманганата калия // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 150. – № 4. – С. 826–828.
35. Еремин Л.П., Лыхин В.М., Обливанцев А.Н., Болдырев В.В. Радиолит протонами нитратов щелочных металлов // Журнал физической химии. – 1967. – Т. 41. – № 5. – С. 1180–1182.
36. Еремин Л.П., Обливанцев А.Н., Болдырев В.В. Влияние ЛПЭ на радиолит нитрата натрия при облучении протонами // Химия высоких энергий. – 1968. – Т. 2. – № 2. – С. 176–179.

37. Болдырев В.В., Обливанцев А.Н., Райцимринг А.М., Усков Е.М. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на термический распад перманганатов щелочных металлов // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 166. – № 4. – С. 891–893.
38. Еремин Л.П., Обливанцев А.Н., Болдырев В.В. Температурная зависимость радиолиза нитрата рубидия при облучении протонами // Химия высоких давлений. – 1969. – Т. 3. – № 6. – С. 529–530.
39. Обливанцев А.Н., Лыхин В.М., Еремин Л.П., Комаров В.Ф. Радиолиз γ -лучами и протонами твердых неорганических ионных солей со сложным анионом // Известия ТПИ. – 1970. – Т. 176. – С. 122–127.
40. Обливанцев А.Н., Болдырев В.В., Еремин Л.П., Лыхин В.М. К вопросу о роли тепловых пиков при радиационном разложении солей тяжелыми заряженными частицами // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7, вып. 6. – С. 1015–1019.
41. Болдырев В.В., Обливанцев А.Н. Термическое разложение перманганата калия с примесью манганата после облучения рентгеновскими лучами // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9, вып. 4. – С. 930–931.
42. Болдырев В.В., Быстрых Л.И. Химическое действие ионизирующих излучений на неорганические кристаллы // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, вып. 8. – С. 948–966.
43. Журавлев В.К., Хайретдинов Э.Ф., Ерошкин В.И., Болдырев В.В. Изменение диэлектрических свойств оксалата и нитрата серебра при радиолизе и термическом разложении // Журн. физ. химии. – 1968. – Т. 42, вып. 9. – С. 2243–2247.
44. Болдырев В.В., Полещук А.Н., Райцимринг А.М., Цветков Ю.Д. Изучение свойств свободных радикалов, образованных при облучении нитрата калия // Химия высок. энергий. – 1969. – Т. 3. – № 5. – С. 458–459.
45. Обливанцев А.Н., Лыхин В.М., Болдырев В.В. Радиолиз перхлоратов щелочных металлов под действием гамма-облучения // Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1965. – Т. 10. – № 5. – С. 598–599.
46. Болдырев В.В. Радиолиз кристаллических азидов, броматов и нитратов // Int. J. Radiat. Phys. Chem. – 1971. – V.3. – N 2. – P. 155–169.
47. Болдырев В.В., Обливанцев А.Н., Лыхин В.М. О радиационной устойчивости азидов щелочных металлов к γ -облучению // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 159. – № 5. – С. 1113–1116.
48. Болдырев В.В., Пинаевская Э.Н., Болдырева А.В. и др. Влияние предварительной радиационной и химической обработки на скорость последующего термического разложения перманганата серебра // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2, вып. 3. – С. 184–187.
49. Cunningham J. and Heal G. Effect of 'Free Space' in the Decomposition of Solid Nitrates by X-rays // Nature. – 1957. – V. 179. – P. 1021–1022.
50. Cunningham, J.; Heal, H.G. The decomposition of solid nitrates by x-rays // Trans. Farad. Soc. – 1958. – V. 54. – P. 1355–1369.
51. Салихов К.М., Медвинский А.А., Болдырев В.В. Роль свободного объема при радиолизе и термическом разложении ионных кристаллов // Химия высоких энергий. – 1967. – Т. 1, вып. 4. – С. 381–385.
52. Захаров Ю.А., Болдырев В.В., Лыхин В.М. и др. Изучение механизма влияния предварительного облучения на термический распад оксалата серебра, содержащего примесь кадмия // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 145. – № 1. – С. 122–124.
53. Болдырев В.В., Захаров Ю.А., Алексеенко Л.А. Влияние добавок кадмия на скорость термического и радиационно-химического разложения карбоната серебра // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2, вып. 3. – С. 365–367.
54. Болдырев В.В., Захаров Ю.А., Ерошкин В.И., Соколова М.Г. Влияние предварительного облучения на скорость термического разложения оксалата серебра, содержащего примесь кадмия // Доклады АН СССР. – 1959. – Т. 129. – № 2. – С. 365–367.
55. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Болдырев В.В., Вотинова Л.А. Изменение добавками физико-химических свойств твердых тел: 3. Изучение некоторых свойств азидов серебра, содержащих добавки Pb^{++} и CO_3^{--} // Кинетика и катализ. – 1964. – Т. 5, вып. 5. – С. 807–814.
56. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г. Влияние примесей на некоторые физико-химические свойства оксалата серебра // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 6. – № 4. – С. 611–618.

57. Khairtdinov E.F., Boldyrev V.V. Charge transfer and thermal decomposition of NH_4ClO_4 crystals // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1974. – V. 11. – N 1. – P. 67–70.
58. Болдырев В.В., Лыхин В.М. Влияние добавок редкоземельных элементов на радиолиз кристаллических нитратов щелочных металлов // *Химия высоких энергий*. – 1968. – Т. 2. – № 6. – С. 566–568.
59. Захаров Ю.А., Рябых С.М., Манаков В.Д. Изменение радиационно–химической стабильности азидов свинца гетерофазными добавками // *Известия ТПИ*. – 1970. – № 251. – С. 8–10.
60. Hall A.R., Pearson G.S. Ammonium perchlorate. A review of its role in composite propellant combustion, Rocket Propulsion Establishment. Westcott. Techn. Report N. 67/1. – 1967. – 164 p.
61. Jacobs P.W.M., Whitehead H.M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate // *Chem.Rev.* 1969. – V. 69. – N 4. – P. 551–590.
62. Young D.A. *Decomposition of Solids*. Pergamon Press, Oxford. – 1966. – 209 p.
63. Galwey A.K., Brown M.E. *Thermal Decomposition of Inorganic Solids*. Elsevier Sci., Amsterdam, 1999. – 597 p.
64. Очерки истории фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических неорганических веществ: [сб. ст.] / М-во образования Рос. Федерации, Кемер. гос. ун-т; гл. ред. Ю.А.Захаров. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004. – 207 с.

Поступила 29.01.2015 г.