

УДК 662.237.5;544.032

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ТРИАМИНОТРИНITРОБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2015 г. Л. Х. Бадретдинова¹, О. В. Костицын², Е. Б. Смирнов², А. В. Станкевич²,
К. А. Тен³, Б. П. Толочко⁴

E-mail: salamanova-1985@mail.ru

Предложено полуэмпирическое уравнение изотермического сжатия твердого взрывчатого вещества, построенное на основе потенциала Гельмгольца, с упругой компонентой в виде Борна–Майера и тепловой компонентой в виде Дебая. Константы уравнения изотермы определялись на основании рентгеноструктурных исследований триаминотринитробензола при гидростатическом сжатии в алмазных наковальнях Меррилла–Бассета с использованием синхротронного излучения.

DOI: 10.7868/S0367676515010056

Термодинамические функции, реалистично описывающие характеристики веществ в широком диапазоне изменения термодинамических параметров, являются фундаментальными характеристиками среды. Потребность в подобных функциях состояния вещества всегда была актуальной и постоянно увеличивается в связи с возрастающими возможностями расчетного моделирования. До настоящего времени малоизученной остается область высокомолекулярных органических соединений и особенно метаустойчивых химических соединений, каковы взрывчатые вещества (ВВ). В данной работе рассматривается полуэмпирический подход к построению уравнения изотермического сжатия взрывчатого вещества 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ). В этом подходе на основе модельных представлений о строении твердого вещества устанавливается функциональная зависимость давления от объема для изотермического процесса, а затем с помощью экспериментальных данных определяются числовые параметры этой зависимости.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский национальный исследовательский технологический университет.

² Федеральное государственное унитарное предприятие “Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина”, Снежинск Челябинской области.

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

Уравнения состояния твердых веществ традиционно строятся на основе потенциалов Гиббса $G(T, P)$ [1, 2] или Гельмгольца $F(T, V)$ [3, 4]. В данной работе при построении физически корректного уравнения состояния взрывчатого вещества предпочтение было отдано потенциалу Гельмгольца, который для твердого вещества может быть представлен в виде суммы [3–6]

$$F(V, T) = F_X(V) + F_0(V) + F_T(V, T), \quad (1)$$

где $F_X(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии, которая зависит только от объема V ; F_0 – свободная энергия нулевых колебаний кристалла при $T = 0$; $F_T(V, T)$ – тепловая (квазигармоническая) часть свободной энергии, зависящая от объема и температуры. Ангармоническую часть свободной энергии в данной работе не учитывали ввиду того, что область статических экспериментов, анализируемых в данной работе, не выходит за рамки низких и умеренных (~1000 К) температур.

Квазигармоническая часть свободной энергии определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, и может быть представлена различными моделями, имеющими физический смысл: Дебая [3, 7], Эйнштейна [8], Бозе–Эйнштейна [9] или их комбинацией [10–12]. В данной работе тепловые свойства взрывчатых веществ описываются в приближении Дебая, а выражение для свободной энергии Гельмгольца (1) представлено в виде суммы из двух членов – потенциального и фононного [3]:

$$F(V, T) = E_X(\delta) + \frac{RT}{\mu} \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right], \quad (2)$$

ПРОВЕРЕНО КОРРЕКТОРОМ.
 Материал отправлен на согласование

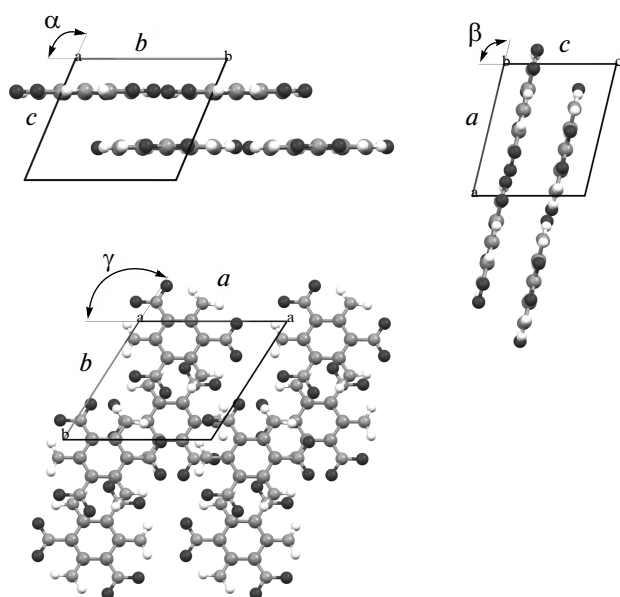


Рис. 1. Элементарная ячейка молекулярного кристалла ТАТБ.

где $F_0(V) = \frac{9}{8} \frac{R}{\mu} \theta$ — энергия нулевых колебаний

кристалла; $\delta = \frac{\rho}{\rho_{ok}} = \frac{V_{ok}}{V}$ — относительный объем;

R — универсальная газовая постоянная; μ — молекулярный вес; $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ — функция Дебая; θ — температура Дебая.

Вид потенциальной составляющей в уравнении (2) зависит от типа твердого тела. Кристаллическое взрывчатое вещество ТАТБ по характеру межатомных сил взаимодействия относится к классу молекулярных кристаллов. Силами притяжения в кристаллах данного типа являются силы Ван-дер-Ваальса, а силы отталкивания, как и в ионных кристаллах, обусловлены перекрыванием электронных оболочек [6]. Такой характер сил взаимодействия описывается потенциалом Борна–Майера [3], и потенциальная составляющая давления может быть представлена в виде [13–16]

$$P_x(\delta) = \frac{3\rho_{ok}C_{ok}^2}{b-3s-1} \left(\delta^{\frac{2}{3}} \exp \left[b \left(1 - \delta^{\frac{1}{3}} \right) \right] - \delta^{s+1} \right), \quad (3)$$

где b, s — эмпирические константы, $\delta = \rho/\rho_{ok}$, P_{ok} и C_{ok} — плотность вещества и скорость звука при $T = 0$ и $P = 0$.

Описанная выше модификация полуэмпирических уравнений состояния без фазовых переходов на основе свободной энергии Гельмгольца, подробно изложенная в работе [15], использовалась для определения уравнения состояния взрывчатого вещества ТАТБ, представляющего интерес из-за

уникально низкой чувствительности к внешним тепловым и механическим воздействиям. Высокая стойкость по сравнению с большинством известных ВВ позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров (давления, температуры и т.д.) при проведении экспериментальных исследований, необходимых для построения уравнения состояния. Вместе с тем взрывчатое вещество ТАТБ чрезвычайно привлекательно для научных исследований, благодаря своей сложной (см. рис. 1) кристаллической структуре [16]. Обладая триклинной сингонией, кристаллы ТАТБ характеризуются высокой анизотропией и низкой симметрией, представляющей значительные трудности для рентгеноструктурного анализа [17, 18].

Экспериментальные данные по изотермическому сжатию до давлений ~ 6.5 ГПа при температуре $T_0 = 293$ К были получены на станции “Дифрактометрия в “жестком” рентгеновском диапазоне” [19] накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики (ИЯФ) Сибирского отделения РАН с использованием метода порошковой дифракции при сжатии ТАТБ в ячейке с алмазными наковальнями DAC (Diamond Anvil Cell). Съемку выполнила сотрудник ИГМ СО РАН А.Ю. Лихачева. Схема используемой в данной работе ячейки с алмазными наковальнями, конструкции Меррилла–Бассета [20], приведена на рис. 2.

В этих устройствах два алмаза ювелирного качества, ограненные специальным способом, сжимаются с помощью несложного рычажно-винтового механизма. Ультрадисперсный порошок ТАТБ с дисперсностью на уровне 1–10 мкм, полученный путем перекристаллизации в ацетоне, вместе со смесью метилового и этилового спиртов в соотношении 4 : 1 и кристаллом рубина помещается в отверстие в прокладке (гаскете) из прочного пластичного материала. Гаскета зажимается непосредственно между рабочими плоскостями алмазов, образуя рабочую ячейку. Подробное описание работы таких ячеек дано в обзорах [21–23]. Смесью спиртов обеспечивает гидростатичность давления, а по смещению линии R — люминесценции рубина измеряется давление [24], приложенное к исследуемому образцу.

Монохроматический пучок рентгеновских лучей ($\lambda = 0.3685$ Å) по вакуумированному каналу, через коллиматор (размер щели не превышал 100 мкм), подводится к алмазной камере высокого давления. С помощью коллиматора можно менять размер падающего пучка и избавляться, таким образом, от рассеяния на материале металлической прокладки (гаскете). Регистрация дифракционных сигналов от сжатого образца ТАТБ осуществлялась при помощи детектирующей системы на основе запоминающего экрана MAR345 фирмы

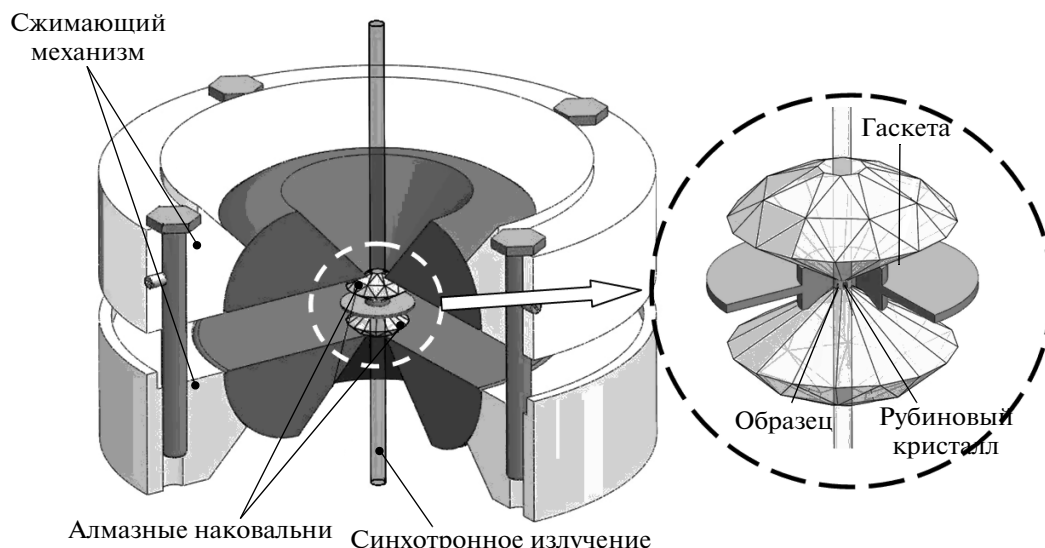


Рис. 2. Схема ячейки высокого давления с алмазными наковальнями.

MarResearch [25]. Энергия рентгеновских квантов составляла $E = 33.7$ кэВ. Эксперименты проводили при температуре $T = 293$ К. Полученную картину двумерной дифракции интегрированием по азимутальному углу переводили в одномерный спектр при помощи стандартных программных продуктов. Экспериментальные дифрактограммы приведены на рис 3.

Низкое качество дифракционных спектров, связанное с малым количеством исследуемого вещества, загружаемого в алмазные наковальни, а также по причине слабой рассеивающей способности ТАТБ, не позволили применить прямые методы расшифровки структуры. Ситуация существенно осложнялась в связи с низкой симметрией кристаллов ТАТБ, для анализа которой необходимо регистрировать не менее 12 рефлексов. В связи с этим описание и определение параметров ячейки целесообразно проводить на основе не прямой, модельно ориентированной постановки [18, 26], которая заключается в определении структуры молекулярного кристалла квантово-химическими методами в цикле модель – эксперимент с последовательным уточнением и расчетом теоретических рентгенограмм. Для моделирования использовалась теория DFT с приближением V3LYP и валентно-расщепленным базисом Поупла 3-21G. Применение более сложного описания электронной структуры не имеет смысла, поскольку модель существует в постоянно уточняемом цикле; кроме того, это увеличивает время проводимых итераций и практически не влияет на точность.

Расшифровку структуры проводили на основе методов рентгеновской дифрактометрии, в частности методами PXRD (для порошковых и поли-

кристаллических материалов) [27–30]. Полнопрофильный анализ рентгенограмм проводился методом Ритвельда при помощи программ *Siroquant 3.0* [31] и *Jana-2006* [32] с погрешностью определения параметров ячейки на уровне 0.013%. Для упрощения анализа была применена модель, предполагающая фиксирование на начальном этапе уточнения трех угловых параметров ячейки, что позволило сократить число варьируемых параметров подгонки с 12 до 9. Такая модель оправдана, исходя из экспериментов монокристалльного рентгеноструктурного анализа, что подтвердили расчеты при синтезе теоретической рентгенограммы для триклинной ячейки ТАТБ [17, 18]. При подгонке текстурирование образца под воздействием давления учитывалось как функция ODF (разложение по сферическим гар-

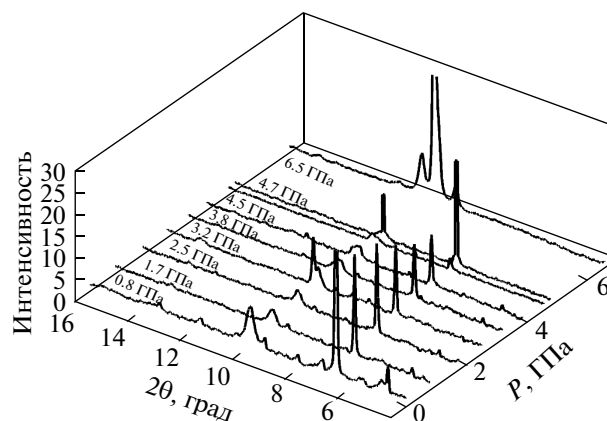


Рис. 3. Дифрактограммы ТАТБ при сжатии в алмазных наковальнях.

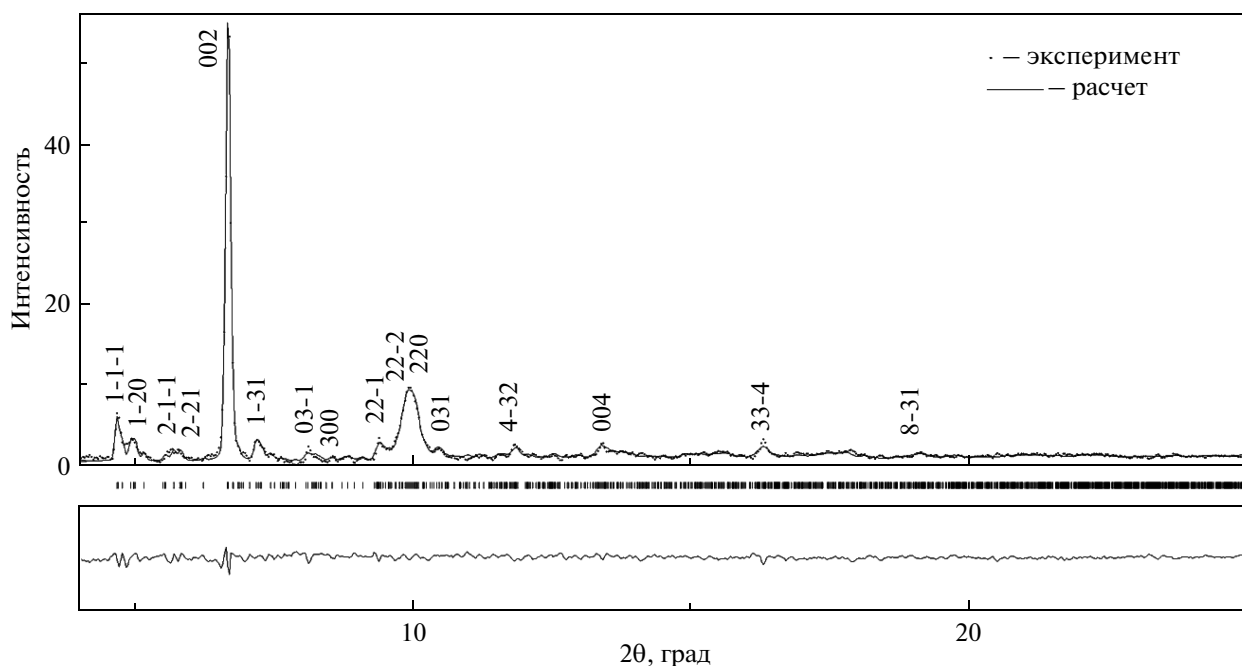


Рис. 4. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда.

моникам). Критерий качества подгонки R_{wp} для всех дифрактограмм не превышал 4.5%. В результате удалось добиться погрешности определения V_0/V на уровне 0.5%, достаточном для построения полуэмпирического уравнения состояния. На рис. 4 демонстрируется результат полнопрофильного анализа методом Ритвельда рентгенограммы порошкообразного ТАТБ при нормальных условиях $T = 293$ К, $P = 10^5$ Па с соответствующими индексами Миллера для плоскостей отражения рентгеновского излучения. В результате анализа дифракционных спектров были получены параметры модели порошкового материала ТАТБ, определены параметры ячейки и микроструктуры при различных давлениях. Параметры ячейки в нормальных условиях $A = 9.013$ Å, $B = 9.030$ Å, $C = 6.819$ Å, $\alpha = 108.49^\circ$; $\beta = 91.57^\circ$; $\gamma = 119.94^\circ$. Пространственная группа симметрии P-1 (2) предполагалась известной [18, 33].

Результаты, полученные при давлениях сжатия от 0.1 МПа до 6.5 ГПа, выявили анизотропию молекулярного кристалла ТАТБ. Анализ этого явления есть предмет дальнейших исследований.

В данной работе для построения изотермы достаточно было определить объем элементарной ячейки ТАТБ. Объем триклинной ячейки в зависимости от изменения метрики решетки при механическом сжатии определялся из соотношения [6]

$$V = 2ABC \times \sqrt{\sin g \sin(g - \alpha) \sin(g - \beta) \sin(g - \gamma)}, \quad (4)$$

где $g = 0.5(\alpha + \beta + \gamma)$, $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки, которые, в свою очередь, оцениваются из матричного представления:

$$\frac{1}{d^2} = \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}^{-1} \left\{ \begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos \beta \\ \cos \gamma & k/b & \cos \alpha \\ \cos \beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & h/a \\ \cos \gamma & 1 & k/b \\ \cos \beta & \cos \alpha & l/c \end{vmatrix} \right\},$$

где d – межплоскостное расстояние; h, k и l – индексы Миллера.

Рентгеновский спектр, полученный при атмосферном давлении и имеющий 10 визуально различимых рефлексов, позволил определить объем элементарной ячейки кристалла ТАТБ при нормальных условиях, величина которого составила $V_0 = 445.7 \pm 0.3$ Å³.

Взаимосвязь гидростатического давления P_X (δ) и относительного объема кристалла ТАТБ приведена на рис. 5. Планки погрешности соответствуют 2σ (σ – ошибка определения V_0/V). Для сравнения на графике приведены данные, полученные другими исследователями [34–36].

Данные по изотермическому сжатию аппроксимировались уравнением, полученным из (2), в предположении, что давление складыва-

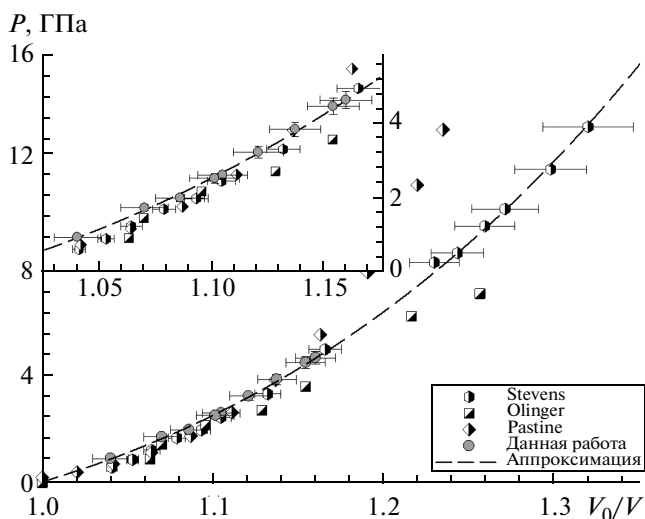


Рис. 5. Изотерма ТАТБ при температуре $T = 293$ К.

ется из потенциальной и тепловой составляющих $P(V, T) = P_X(V) + P_T(V, T)$:

$$P(\delta) = -\rho_0 \left(\frac{\partial F}{\partial \delta} \right)_T = P_X(\delta) + \rho_0 \gamma(\delta) \delta \frac{R}{\mu} \left[\frac{9}{8} \theta + 3TD \left(\frac{\theta}{T} \right) \right]. \quad (5)$$

Тепловой член в уравнении (5) учитывает начальную температуру проведения экспериментов. Потенциальная составляющая давления $P_X(\delta)$ задавалась в виде потенциала (3) Борна–Майера. Функция Грюнрайза $\gamma(\delta)$ описывалась приближением Ландау–Слейтера. Учитывая, что силами притяжения в молекулярных кристаллах являются силы Ван-дер-Ваальса, значение s в выражении (3) фиксировалось и принималось равным $s = 2$ [3]. В ходе аппроксимации были найдены коэффициенты b и C_{ok} . Результаты аппроксимации демонстрируются на рис. 5. Полученное уравнение изотермы (5) хорошо согласуется с данными работы [34], полученными для ТАТБ в более широком (до 13 ГПа) диапазоне изменения давления. Полученное в результате аппроксимации значение C_{ok} — скорости звука при $T = 0$ К оказалось завышенным по сравнению с данными работ [36, 37].

Получено уравнение изотермического сжатия взрывчатого вещества 1, 3, 5-триамино-2, 4, 6-тринитробензол, хорошо описывающее статические эксперименты по изотермическому сжатию. В ходе аппроксимации экспериментальных данных по изотермическому сжатию определены все параметры уравнения состояния вида (1).

Можно ожидать, что использование полученного уравнения состояния позволит повысить точность описания термодинамических параметров непрореагировавшего ВВ ТАТБ при числен-

ном моделировании ударно-волновых и детонационных процессов.

Работа выполнена с использованием оборудования Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России и Российского научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гера Т.В., Подлесский К.К., Перчук Л.Л., Свами В., Косякова Н.А. // Петрология. 1998. № 6. С. 563.
2. Brosh E., Shnek R. Z., Makov G. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 6. P. 1912.
3. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 311 с.
4. Бушман А.В., Фортон В.Е. Успехи физ. наук. 1983. Т. 140. С. 177.
5. Dorogokupets P.I., Oganov A.R. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 024115.
6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
7. Сапожников А.Т. Миронова Е.Е. // VIII Забалахинские научные чтения. Снежинск, 2003.
8. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С. // XI Всерос. петрографическое совещание.
9. Дорогокупец П.И. // Вестник ОГГГН РАН. 200. № 5. Т.1(15).
10. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litsov K.D. // Geodynamics & Tectonophysics. 2012. V. 3. Issue 2. P. 129.
11. Ковалев Ю.М., Белик А.В. // Вестник Челябинского гос. ун-та. 2013. № 9. (300); Физика. Вып. 16. С. 5.
12. Ковалев Ю.М. Докл. Академии наук. 2005. Т. 403. № 4. С. 475.
13. Сапожников А.Т., Першина А.В. ВАНТ. Серия Методики и программы численного решения задач математической физики. 1979. Вып. 4(6). С. 47.
14. Сапожников А.Т., Миронова Е.Е. // VII Забалахинские научные чтения. Снежинск, 2001.
15. Badretdinova L.Kh., Kostitsyn O.V., Smirnov E.B., Stankevich A.V., Ten K.A., Tolochko B.P., Shakirov I.R. // XXVIX Int. Conf. Equations of State for Matter will be held in Elbrus settlement, Kabardino-Balkaria, March, 2014.
16. Cady H. H., Larson A. C. // Acta Cryst. 1965. Т. 18. С. 485.
17. Станкевич А.В., Лобойко Б.Г., Костицын О.В., Смирнов Е.Б., Тайбинов Н.П., Ахметзянов А.И. // XII Забалахинские научные чтения. Снежинск, 2014.
18. Станкевич А.В., Костицын О.В., Смирнов Е.Б., Тайбинов Н.П., Тарасов А.Ю. // XII Забалахинские научные чтения. Снежинск, 2014.
19. <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/stations/passport/4/>
20. Merrill L., Basset W.A. // Rev. Sci. Instrum. 1974. V. 45. P. 290.
21. Eremets M. High Pressure Experimental Methods. Oxford: Univ. Press, 1996.

22. *Jayaraman A.* // Rev. Mod. Phys. 1983. V. 55. № 1. P. 65.
23. *Böhler R., Musshoff H.G., Ditz R., Aquilanti G., Trapananti A.* // Rev. Sci. Instrum. 2009. V. 80. 045103.
24. *Forman R.A., Piermarini G.J., Barnett J.D., Block S.* // Science. 1972. V. 176. P. 284.
25. <http://marresearch.marxperts.com/products.mar345.html>
26. *Станкевич А.В., Бадретдинова Л.Х., Хадиева Д.А., Евсеева Т.П., Базотов В.Я.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. № 21. С. 26.
27. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Pecharsky, Zavalij. Kluwer: Acad. Publ. 2003. 703 p.
28. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Moore, Reynolds. Oxford: Univ. Press., 1989. 332 p.
29. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Kluwer: Acad. Publ., 2003. 703 p.
30. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford: Univ. Press, 1996. 298 p.
31. <http://www.siroquant.com/>.
32. <http://jana.fzu.cz/>.
33. International Tables for Crystallography. 2006. V. A, IUCr.
34. *Stevens L.L., Velisavljevic N., Hooks D.E., Dattelbaum D.M.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2008. V. 33. № 4.
35. *Pastine D.J., Bernecker R.R.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45.
36. *Olinger B., Cady H.* // 6th Symp. (International) on Detonation. Coronado, California, USA, 1976.
37. *Grebyonkin K.F., Gerebtsov A.L., Popova V.V., Taranik M.V.* // Shock Compression of Condensed Matter. 2003.