

03;05;12

О возможности экспериментальной проверки полупроводниковой модели детонации

© К.Ф. Гребенкин, А.Л. Жеребцов, А.Л. Кутепов, В.В. Попова

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики,
456770 Снежинск, Челябинская область, Россия
e-mail: greb@ine.ch70.chel.su

(Поступило в Редакцию 14 мая 2001 г.)

Предлагается эксперимент по проверке полупроводниковой модели детонации, согласно которой определяющим фактором при инициировании детонации низкочувствительного взрывчатого вещества ТАТБ является электронная теплопроводность. Идея эксперимента состоит в том, чтобы зарегистрировать возможное повышение концентрации электронов в зоне проводимости и оценить электронную теплопроводность путем измерения электропроводности ТАТБ, сжатого ударными волнами подпороговой интенсивности.

Известно [1], что при ударно-волновом инициировании детонации гетерогенных конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) химические реакции начинаются в так называемых „горячих точках“ — микроочагах горения, возникающих вследствие локального повышения температуры при прохождении ударной волны через поры, трещины и другие неоднородности ВВ. Объемная доля микроочагов мала [2], и реагирование основной массы ВВ происходит в процессе распространения волны горения из микроочагов.

Недавно была предложена полупроводниковая модель инициирования детонации в низкочувствительном ВВ ТАТБ (1, 3, 5-триамино; 2, 4, 6-тринитробензол), согласно которой распространение волны горения из микроочагов происходит за счет электронной теплопроводности. Основным параметром этой модели является ширина запрещенной зоны кристаллического ВВ ε_g [3,4], ее значение определяет концентрацию электронов в зоне проводимости и, следовательно, электронную теплопроводность ударно сжатого ВВ.

Имеющаяся информация о ширине запрещенной зоны кристаллического ТАТБ неполна и противоречива даже для нормальных условий. Так, в работе [5] по методу Хартри-Фока была получена расчетная оценка ε_g порядка 10 eV. Расчет по методу функционала электронной плотности дал оценку $\varepsilon_g \approx 2-4$ eV [6] и показал тенденцию уменьшения ε_g с ростом давления. Недавно было получено экспериментальное значение ширины запрещенной зоны ТАТБ, равное 6.6 eV [7], однако эти измерения проводились для тонких пленок, толщиной менее 1 μm , и возможность переноса этих результатов на микрокристаллы ВВ с размерами в десятки и сотни микрон вызывает сомнения.

Измерения ширины запрещенной зоны ТАТБ в условиях высоких давлений не проводились. Для многих молекулярных кристаллов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом давления (см. например [8]), представляется вполне вероятным, что аналогичный эффект будет иметь место и для кристаллических ВВ [6,8].

В данной работе предлагается эксперимент по проверке гипотезы, лежащей в основе полупроводниковой модели детонации [3,4], согласно которой ширина запрещенной зоны ТАТБ составляет $\varepsilon_g \approx 1.5-2$ eV при давлениях 10–20 GPa. Если эта гипотеза верна, то после прохождения ударной волны в зоне проводимости должна создаваться достаточно высокая концентрация электронов, и идея эксперимента состоит в том, чтобы зарегистрировать возможное повышение концентрации электронов в зоне проводимости путем измерения электропроводности ТАТБ, сжатого ударными волнами подпороговой интенсивности. С помощью закона Видемана–Франца [9] по результатам измерений электропроводности можно было бы оценить электронную теплопроводность ударно сжатого ВВ, которая, согласно полупроводниковой модели, является определяющим фактором процесса инициирования детонации.

Действительно, задержка инициирования детонации после прохождения ударной волны $\Delta\tau$ определяется скоростью распространения волны из горячих точек D : $\Delta\tau \approx \delta/D$, где $\delta \approx 10-100$ μm — характерное расстояние между горячими точками, которое порядка размера микрокристаллов ВВ. При характерных значениях времени задержки инициирования 0.1–1.0 μs для скорости распространения волны горения из горячих точек получим оценку $D \approx 10-100$ m/s. Скорость волны горения зависит от коэффициента температуропроводности ударно сжатого ВВ χ и времени реакции ВВ в волне горения τ_r [10] $D \approx (\chi/\tau_r)^{1/2}$.

Таким образом, чтобы оценить температуропроводность ВВ, соответствующую ожидаемым значениям скорости волны горения, необходимо знать время реакции ВВ в зоне горения, распространяющейся из микроочагов при высоких давлениях и температурах (3–5 GPa и 3000 K для обычных ВВ типа гексогена или октогена и 10–20 GPa и 2500 K в низкочувствительном ВВ ТАТБ [1]). Заметим, что экспериментальные данные по временам реакции ВВ в этих условиях отсутствуют, а экстраполяция скоростей реакции ВВ, измеренных при

Расчетные значения зарядов атомов в молекуле нитрометана

Атом	Заряд (в зарядах электрона)
C	-0.3746
N	0.6898
O	-0.3872
H	0.1527

меньших давлениях и температурах, необоснованна и может привести к большим ошибкам.

В данной работе была получена оценка времени реакции ВВ по методу классической молекулярной динамики. Применение классического подхода при проведении оценок оправданно, поскольку температура среды в данном случае больше или порядка характерных значений энергии колебательных квантов молекул ВВ. Все расчеты проводились для нитрометана — простейшего ВВ из класса нитросоединений, оценки времени реакции для других типов ВВ производились путем вариации значения энергии диссоциации C–N связи. Расчеты молекулярной динамики проводились по программе Tinker [11] с потенциалами из работы [12], валентные связи моделировались потенциалом Морзе. Расчеты проводились для двух значений энергии диссоциации C–N связи, равных 60 и 40 kcal/mol. Первый вариант соответствует нитрометану, а также низкочувствительному ВВ ТАТБ, второй — обычным ВВ типа октогена или гексогена [13]. Заряды атомов (см. таблицу) были подобраны так, чтобы наилучшим образом воспроизводить распределение потенциала в окрестности молекулы, полученное для изолированной молекулы нитрометана из квантовых расчетов по программе GAMESS [14] в приближении Хартри–Фока с базисом N21-3G. В основной серии расчетов моделировалось движение 128 молекул нитрометана в кубе с периодическими граничными условиями. Увеличение числа молекул в 2 раза не оказывает существенного влияния на результат. Молекулярно-динамические расчеты (NPT-ансамбль) проводились с шагом по времени, равным 0.1 fs.

Для проверки методики были выполнены расчеты точек на ударной адиабате нитрометана и получено хорошее согласие с экспериментальным $D-u$ соотношением [15].

При проведении оценок времени реакции ВВ предполагалось (см., например, [16]), что полное время реакции определяется лимитирующей стадией — разрывом C–N связи, которая является самой слабой в молекулах ВВ на основе нитросоединений. В расчетах молекулярной динамики была получена зависимость от времени числа молекул, диссоциировавших по C–N связи. В качестве критерия разрыва C–N связи было выбрано условие удаления этих атомов на расстояние 3 Å, равное удвоенной длине C–N связи.

На рис. 1 показана расчетная зависимость числа диссоциировавших молекул от времени для двух зна-

чений энергии диссоциации. Характерные времена разложения ВВ в волне горения составляют порядка 1 ps для обычных ВВ типа гексогена и октогена и порядка 10 ps для низкочувствительного ВВ ТАТБ. На рис. 2 представлена расчетная зависимость времени реакции в низкочувствительном ВВ от давления и температуры.

Исходя из полученной в данной работе оценки времени реакции, можно оценить коэффициент температуропроводности ударно сжатого ТАТБ $\chi \approx D^2\tau_r \approx 10^{-9} - 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Если предположить, что передача энергии в волне горения происходит посредством электронной теплопроводности, то такому значению температуропроводности соответствует, согласно закону Видемана–Франца [9], значение электропроводности ударно сжатого ТАТБ порядка $10^2 - 10^4 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ при давлениях 10–15 GPa, близких к порогу инициирования ТАТБ.

Таким образом, согласно полупроводниковой модели, в условиях ударно-волнового воздействия ожидается резкое повышение электропроводности ТАТБ до значений, характерных для полупроводников. Экспериментальная проверка этого эффекта представляет большой интерес с точки зрения понимания фундаментальных механизмов инициирования детонации низкочувствительных ВВ.

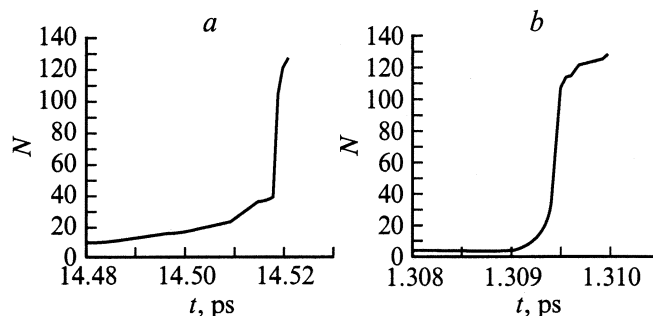


Рис. 1. Зависимость числа диссоциировавших молекул от времени: в низкочувствительном ВВ (энергия диссоциации 60 kcal/mol) при $P = 10 \text{ GPa}$, $T = 2500 \text{ K}$ (a) и в обычном ВВ (энергия диссоциации 40 kcal/mol) при $P = 3 \text{ GPa}$, $T = 3000 \text{ K}$ (b).

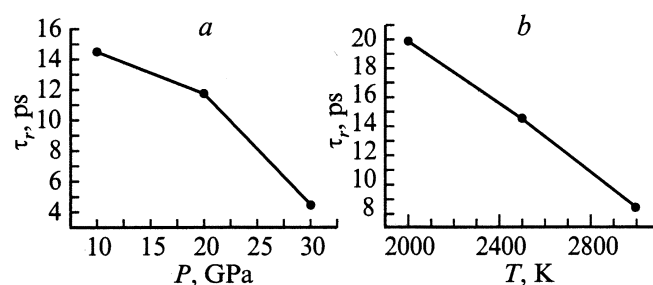


Рис. 2. Зависимость времени реакции в низкочувствительном ВВ (энергия диссоциации 60 kcal/mol) от давления ($T = 2500 \text{ K}$) (a) и от температуры ($P = 10 \text{ GPa}$) (b).

Список литературы

- [1] Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортон В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
- [2] Sharma J., Forbes J.W., Coffey C.S., Liddiard T.P. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. P. 5139.
- [3] Гребенкин К.Ф. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 20. С. 1.
- [4] Гребенкин К.Ф. // Тр. междунар. конф. „V Забабахинские научные чтения“. Ч. 1. С. 189. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1999.
- [5] Kunz A.B., // Phys. Rev. 1996. Vol. 53. N 15. P. 9733.
- [6] Гребенкин К.Ф., Кутепов А.Л.// ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 10, С. 1212.
- [7] Kakar S., Neison A.J., Treusch R. et al. // Phys. Rev. 2000. Vol. 62. N 23. P. 15666.
- [8] Kuklja M.M., Stefanovich E.V., Kunz B.A. J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. N 7. P. 3417.
- [9] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- [10] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
- [11] TINKER Software Tools for Molecular Design. User's Guide, 2000.
- [12] Mayo S., Olafson B., Goddard W. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8897.
- [13] Wu C.J., Fried L.E. A Comparative Study of the Bond Dissociation Energy for High Explosive Molecules. Lawrence Livermore National Laboratory Preprint UCRL-JC-127877. 1997.
- [14] Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14, P. 1347.
- [15] Чайкен Р. // Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981, С. 220.
- [16] Камлет. М. // Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981, С. 142.