

ПОЛИМОРФИЗМ И ПРОБЛЕМА ИНИЦИИРОВАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 534.222.2:662.4

Л. В. Ларионов

ЦНИИ химии и механики, 115487 Москва

На основе анализа взаимосвязи типа кристаллической структуры ионных соединений с электронным строением ионов дана качественная интерпретация иницирующего эффекта полиморфного превращения, протекающего в этом классе веществ в условиях изотермического сжатия.

Явление полиморфизма, проявляющееся в существовании многообразия кристаллических модификаций вещества, сопровождается коренным изменением физико-химических свойств последнего. В частности, фазовые (полиморфные) переходы 1-го рода сопровождаются, как правило, значительным скачком объема вещества. При этом если изменение объема при переходе происходит достаточно быстро, есть основания предполагать, что взрывчатое вещество (ВВ) можно инициировать при его изотермическом сжатии совместно с полиморфным веществом. Наиболее перспективными полиморфными веществами представляются те, которые под давлением претерпевают переходы, характеризующиеся кинетикой мартенситного типа.

В связи с вышесказанными особенностями кинетических характеристик полиморфных переходов галогенидов щелочных металлов, описанные в работах [1, 2], приняты в качестве необходимых условий возбуждения взрыва ВВ и интерпретации физического механизма инициирования в рамках общепринятых в настоящее время представлений [3, 4]. Базируясь на этих представлениях, подобран ряд ВВ и полиморфных под давлением инертных кристаллических веществ, которые подвергали совместному изотермическому сжатию в квазигидростатических условиях. Методика экспериментов описана в работе [1], а их некоторые результаты приведены здесь в таблице.

Анализ экспериментальных данных, отраженных в таблице, в основном подтвердил правильность представлений, используемых для интерпретации наблюдаемого явления. Однако расширение объектов эксперимента и диапазона давлений показало, что не всегда удается объяснить результаты опыта (взрыв или его отсутствие) в рамках общепринятых представлений. Так, например, пока не представляется возможным исчерпывающе объяснить отсутствие взрыва азид свинца, сжимаемого с хлористым рубидием, а также тэна и октогена, сжатых выше полиморфных превращений в висмуте и цирконии соответственно.

Оценка некоторых физических процессов, сопровождающих полиморфный переход в хлориде калия, проведена в работе [2]. В частности, в ней показано, что при оценке иницирующей способности полиморфных переходов тепловой эффект мартенситного перехода в хлориде калия можно не учитывать, поскольку наклон диаграммы состояния, разделяющей области существования фаз низкого и высокого давлений, мал и, следовательно, энтропийным членом в балансе энергии кристаллической решетки в процессе ее перестройки можно пренебречь. Основными факторами, определяющими механизм возникно-

Данные экспериментов по проверке иницирующего действия полиморфных превращений

Полиморфное вещество	Давление перехода, ГПа	Взрывчатые вещества					
		Тротил	Гексоген	Октоген	Тэн	Азид свинца	Бензотрифуроксан
RbCl	0,6	—	—	—	Нет взрыва	Нет взрыва	—
$K_{0,5}Rb_{0,5}Cl$	1,3	—	Нет взрыва	Нет взрыва	Взрыв	—	Нет взрыва
KBr	1,8	—	—	—	»	—	—
KCl	2,1	Нет взрыва	Нет взрыва	Взрыв	»	—	Нет взрыва
CsF	2,0	—	—	—	»	—	—
Bi	2,5	—	—	—	Нет взрыва	—	—
Zr	2,5	—	—	Нет взрыва	—	—	—

вения очагов разогрева ВВ, естественно признать вязкопластическое течение, обусловленное скачкообразным изменением объема вещества, претерпевшего полиморфный переход, и, возможно, энергию электромагнитного излучения (ЭМИ), сопровождающего мартенситное превращение галогенидов щелочных металлов. Надо полагать, что из-за отсутствия квантово-механической теории рассматриваемого явления подобная интерпретация его механизма может быть только качественной.

Таким образом, природа иницирующего эффекта полиморфных превращений, ранее вообще не привлекавшихся для рассмотрения физических аспектов возбуждения взрыва ВВ, в настоящее время продолжает оставаться весьма неясной.

В данной статье предпринята попытка привлечь для качественной интерпретации наблюдаемого явления некоторые физические представления, касающиеся самой природы и механизма структурного превращения на примере ионного соединения — хлорида калия.

В своих рассуждениях автор исходит из того, что основной причиной полиморфных превращений является изменение электронного строения элементов в широком смысле этого слова.

Поскольку ионные кристаллы имеют определенную долю ковалентности, необходимо выяснить, как их кристаллическая структура связана с электронным строением ионов. В соответствии с представлениями квантовой механики электронная плотность внешнего облака ионов, имеющих внешние застроенные p -оболочки, изображается тремя ортогонально расположенными гантелями. При этом электронные орбитали формируются шестью внешними p -электронами.

Проанализируем с этих позиций кристаллическую структуру хлорида калия. Электронные конфигурации атомов калия и хлора в свободном состоянии таковы: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$ (калий) и $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3p^5$ (хлор). Очевидно, что образование химического соединения KCl осуществляется передачей слабо связанного $4s$ -электрона калия на $3p$ -оболочку атома хлора. В итоге образуются положительно заряженный ион K^+ и отрицательно заряженный ион Cl^- , обладающие соответственно заполненными внешними p -оболочками. Вследствие электростатического сближения их внешние электронные p -орбитали, имеющие форму ортогонально расположенных гантелей, взаимодействуют внешними концами. Это перекрытие и взаимодействие, приводящее к образованию ковалентной связи, вследствие ортогональности p -орбиталей дают кристаллическую струк-

туру типа NaCl. Так как размеры иона хлора ($r = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м) много больше размеров иона калия ($r = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м), в центре образованной кубической ячейки хлористого калия свободное пространство оказывается недостаточным для размещения еще одного иона. В итоге силы электростатического напряжения сближают разноименные ионы, а взаимодействие ортогонально расположенных p -орбиталей соседних ионов организует их в простую кубическую решетку типа NaCl. При этом силы электростатического взаимодействия между катионом и анионом максимальны вдоль ребер куба, где расстояния между ионами минимальны. Очевидно, что эти же направления совпадают с ориентацией их орбиталей, т. е. с направлением валентных электронных связей.

Можно предположить, что повышение давления будет по-разному влиять на размеры p -орбиталей и, следовательно, на эффективные радиусы катиона и аниона: с повышением давления радиус аниона будет уменьшаться быстрее, чем радиус катиона, что в конечном счете приведет к перестройке кристаллической решетки в новую структуру. Действительно, поскольку размеры ионов при увеличении внешнего давления становятся близкими, пространство в центре описанного выше элементарного куба оказывается недостаточным для размещения еще одного иона. Возникает новая, энергетическая более выгодная плотноупакованная структура (типа CsCl), в которой ион, находящийся в центре куба, взаимодействует концами шести ортогонально направленных орбиталей с соседями в шести смежных элементарных ячейках периодической кристаллической решетки. Поскольку ближайшими соседями каждого иона одного знака должны быть ионы другого знака (это соответствует возможно более плотной упаковке силами электростатического притяжения), ионы калия должны образовывать кубическую решетку, как бы вставленную в такую же кубическую решетку, образованную ионами хлора. В этом случае, в отличие от структуры типа NaCl, направления максимального действия сил электростатического напряжения между разноименными зарядами будут совпадать с объемными диагоналями куба, а взаимодействие соседних ионов своими электронными p -орбиталями будет осуществляться вдоль ребер элементарных кубов. Характерно, что вследствие близости размеров ионных радиусов этими обменными силами связываются внешние p -орбитали одного и того же знака.

Таким образом, обусловленный давлением полиморфный переход в хлориде калия по сути вызван изменением направления действия ковалентных связей внешних p -орбиталей. Это изменение заключается в том, что в исходной структуре (фаза низкого давления) силы обменного взаимодействия связывали разноименные ионы, а в конечной структуре (фаза высокого давления) — одноименные. Это означает, что кроме смены партнера в ковалентном взаимодействии ионов имеет место и измеряемое десятками градусов пространственное изменение направления всех p -орбиталей. По существу, во время полиморфного превращения в ионном соединении кардинально перераспределяется электронная плотность, что может влиять на электронную структуру химических систем (например, таких чувствительных к различным видам воздействия систем, каковыми являются ВВ), находящихся в непосредственном контакте с полиморфным веществом.

Предложенная концепция интерпретации влияния полиморфных превращений на физико-химические характеристики вещества находит широкое подтверждение в многочисленных исследованиях. Более того, в ряде случаев с этих позиций могут быть аргументированы некоторые экспериментальные факты, ранее не находившие достаточно удовлетворительного физического объяснения [5–10].

В работе [5] изучалось влияние высокого давления на электрофизические свойства по-

лимеров, допированных йодом. В частности, наблюдалось резкое увеличение проводимости полимеров при давлениях, близких к давлению, при котором происходит металлизация йода. Примечательно, что допированные йодом полимеры такие, как, например, полифенилбутadiен или политолан анионный, демонстрировали проводимость самого допирующего компонента. Превращение йода под давлением в металлическое состояние определяется перекрытием его валентной зоны проводимости. В связи с этим при высоком давлении при контакте йода с полимером могут происходить специфические поверхностные явления. По-видимому, в этих условиях электроны переносятся из частиц йода, находящихся в высокопроводящем состоянии, в зону проводимости полимерной матрицы. Следствием этого является увеличение (на несколько порядков) электропроводности полимеров, допированных йодом. Не исключено также и образование объемного заряда на границе раздела системы йод — полимер.

Аналогичная картина описана авторами работы [6], которые изучали образование π -комплексов при механохимическом взаимодействии свежесформированной поверхности щелочно-галогидных кристаллов с некоторыми органическими соединениями. В частности, они наблюдали возникновение комплекса с переносом электронного заряда в системах литий — поливинилхлорид и фтористый литий — малеиновый ангидрид. При этом электросопротивление образцов снижалось на 3–4 порядка, а в ультрафиолетовых спектрах появлялась новая линия с длиной волны $\lambda = 835$ нм. В качестве донора электронов здесь выступал литий, а акцептором служила система двойных связей в молекулах органических веществ.

Существование глубокой взаимосвязи (взаимозависимости) полиморфного перехода с явлениями переноса подтверждается хорошо известным влиянием так называемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) на полиморфные вещества. Например, влияние ПАВ на модифицированные структуры и активирование оксидов свинца изучалось в работе [7]. Было установлено, что полиморфное превращение PbO (ромбический) \rightarrow PbO (тетрагональный) можно ускорить такими ПАВ, как этиловый спирт, вода, сульфанол, триэтиламин, и замедлить стеариновой кислотой, стеаратами цинка и кальция. Поскольку переход ускоряют вещества, обладающие донорными свойствами, а замедляют вещества с акцепторными свойствами, авторы [7] высказывают мысль, что такое поведение связано с изменением в электронной подсистеме оксида свинца.

Другим убедительным доказательством сильного влияния кристаллоструктурного преобразования в веществе на характер течения другого физического процесса является полиморфизм диоксида марганца. В работе [8] исследовалось окисление под давлением MnO_2 посредством $KClO_3$ и KNO_3 с образованием $KMnO_4$. Было замечено, что при атмосферном давлении реакция окисления идет довольно вяло при нагревании до 170 °С. Однако при давлении $1,9$ ГПа и температуре $80 \dots 90$ °С, т. е. в точке полиморфного превращения MnO_2 , она становится взрывоподобной. Взрывной характер реакции наблюдался и при более высоких значениях давления и температуры, что соответствует положению линии термодинамического равновесия между фазами низкого и высокого давлений на T, p -диаграмме состояния этого вещества. Таким образом, по мнению авторов, взрывы связаны с очень быстрым изменением структуры под давлением.

Надо сказать, что перестройка кристаллической решетки вещества оказывает влияние не только на электрофизические или химические свойства, но и на физико-механические характеристики. Например, авторами работы [9] было зарегистрировано, что максимальное (резонансное) увеличение пластичности сплава ПТ-3В наблюдается в интервале тем-

ператур 850...900 °С, т. е. в момент интенсивного полиморфного превращения содержащегося в нем титана. В [10] отмечено резкое (с 6000 до 12000 м/с) увеличение скорости звука в нитриде бора в интервале давлений 12...18 ГПа, т. е. при его превращении в алмазоподобную модификацию.

В рамках описанного выше физического подхода к оценке влияния полиморфного перехода на течение других физико-химических процессов становятся более понятными результаты экспериментов, приведенные в таблице. В частности, это касается опытов по совместному сжатию таких чувствительных к стандартным видам испытаний ВВ, как октоген и тэн с частицами металлов циркония и висмута. Казалось бы, более высокое давление мартенситного превращения в этих металлах по сравнению с галогенидами щелочных металлов должно создавать для ВВ и более экстремальные условия в момент перестройки кристаллической решетки этих металлов с точки зрения механической реакции на полиморфное превращение, которое, как известно, сопровождается изменением объема на те же 10 %, что и в галогенидах. В этих условиях вязкопластическое течение ВВ, окружающего частицы металлов, должно было бы приводить к большему разогреву, чем в случае сжатия систем тэн — хлорид калия или октоген — хлорид калия. Тем не менее взрыв не наблюдался. Напрашивается вывод, что одного вязкопластического течения ВВ недостаточно для его инициирования. Следовательно, приходится отводить большую роль другим эффектам, сопровождающим полиморфное превращение.

Прежде всего, это относится к ЭМИ. Действительно, энергия ЭМИ пропорциональна квадрату числа элементарных зарядов, расположенных в узлах кристаллической решетки и когерентно перескакивающих в новые положения в момент ее перестройки. С этой точки зрения ЭМИ в обоих случаях должны быть сопоставимы, поскольку сопоставимы числа ионов в элементарной ячейке как щелочного галоида, так и металла.

Различие здесь заключается в природе организации исходных кристаллических структур. Переходные металлы, к которым относится также и цирконий, имеют по четыре валентных электрона: два внешних на s -уровне и два на d -уровне. Под ними находятся шесть p -электронов (... $4p^6$, $4d^2$, $4s^2$). Высшая валентность циркония 4^+ , чему соответствуют относительно низкие значения потенциала ионизации первых четырех электронов и высокие ионизационные потенциалы p -электронов. Исходная α -модификация циркония имеет структуру с плотной гексагональной упаковкой. Судя по значениям ионизирующих потенциалов, от атома циркония отделяются четыре внешних электрона (d^2s^2). В то же время образующиеся ионы с остающимися внешними оболочками p^6 ведут себя как сфероиды, так как p -орбитали не перекрываются, и поэтому направленных валентных связей не наблюдается. Отсюда и упаковка таких ионов — компактная гексагональная. Таким образом, наблюдаемое с повышением давления превращение плотной гексагональной α -фазы циркония в неплотную объемно-центрированную кубическую β -структуру можно объяснить не только общими термодинамическими соображениями, но и обязательным учетом вклада возникающих направленных связей: перекрытием p -орбиталей ионов Zr^{4+} и возникновением направленных ковалентных связей при их сближении. Аналогичная картина наблюдается и у висмута.

Итак, можно заключить, что на фоне одинакового уровня ЭМИ у галогенидов щелочных металлов и циркония, сопровождающего перестройку кристаллической структуры в этих материалах, последний обладает существенными особенностями. В первом случае имеем резкое и, что важно, когерентное изменение направления валентных p -орбиталей, причем вместе со сменой партнера взаимодействия. При этом концы p -орбиталей описы-

вают траекторию длиной, сравнимой с размером элементарной ячейки. Во втором случае по мере повышения давления происходит лишь «дотягивание» концов *p*-орбиталей друг до друга. Понятно, что влияние этих особенностей полиморфизма у ионных соединений и у металлов на внутримолекулярные связи окружающих их молекул ВВ должно кардинальным образом различаться, что и наблюдается в эксперименте. Кроме того, следует заметить, что коэффициент поглощения ЭМИ металлов на много порядков выше, чем у сравнительно прозрачных для инфракрасного излучения ионных соединений.

Для объяснения отрицательного результата опыта по совместному сжатию азид свинца с хлоридом рубидия, претерпевающего полиморфное превращение при давлении 0,6 ГПа, приведем следующие соображения. Структурная формула этого азид имеет вид $N \equiv N - N - Pb - N = N \equiv N$. Энергия двойных и тройных связей между атомами азота очень высока и равна соответственно 445 и 950 Дж/моль. Поэтому не следует ожидать их разрыва под влиянием описанного выше механизма перестройки кристаллической решетки хлорида рубидия. И даже относительно слабая одинарная связь между атомами свинца и азота ($E = 335$ Дж/моль [3]) оказывается достаточно прочной, чтобы быть разорванной при изменении направления валентных связей внешних *p*-орбиталей ионов рубидия и хлора. Здесь могут играть значительную роль механические свойства азидов.

Кроме того, относительно ситуации с азидом свинца дополнительно можно сказать следующее. Как отмечается в приложении 1 работы [4], температура самовоспламенения азид свинца примерно в 1,5 раза выше, чем, например, у тэна. Там же, в приложении 3, приводятся данные, из которых следует, что PbN_6 демонстрирует более высокие термодинамические характеристики, чем подавляющее большинство других азидов. То же самое относится и к энергии кристаллической решетки этих веществ. Отметим также, что твердость кристаллов азид свинца многократно превышает твердость того же тэна. Все это вместе взятое подтверждает мнение о том, что в случае азид свинца для возбуждения взрыва недостаточно сил валентных связей при полиморфном переходе в хлористом рубидии.

В целом можно сказать, что предложенная интерпретация инициирующего эффекта ионных соединений в процессе перестройки их кристаллической решетки достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Действительно, опыт подтвердил возбуждение взрыва в тех случаях, когда в молекулах ВВ имеются связи с низкой энергией. К таким ВВ, в первую очередь, относятся октоген и тэн (связь $N-O$, $E = 239,4$ Дж/моль). В тех случаях, когда основной тип одинарных связей в молекулах ВВ был $C-N$ ($E = 337,7$ Дж/моль) или $C-H$ ($E = 413$ Дж/моль), взрыв не наблюдался. К таким ВВ относятся тротил и тетрил. Таким образом, анализ складывающейся концепции приводит к заключению, что первичным актом при возбуждении взрыва ВВ в условиях изотермического сжатия является разрушение одиночных связей в молекуле ВВ. Это согласуется с положениями так называемой нетепловой теории взрыва.

Рассмотренный в данной статье новый подход к трактовке инициирующего эффекта процесса полиморфного превращения в ионных кристаллах следует считать лишь первой попыткой качественного описания рассматриваемого явления. Во многом здесь еще преобладает феноменологичность, что связано с невозможностью определения энергии, сообщаемой ВВ в процессе перестройки структуры полиморфного вещества, поскольку собственно механизм элементарного акта передачи остается неясным. В принципе такой расчет можно провести с помощью развитых квантово-механических представлений, но при этом возникают весьма сложные математические затруднения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лившиц Л. Д., Рябинин Ю. Н., Ларионов Л. В. и др. О мартенситном характере полиморфного перехода в КС1 под давлением // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, № 10.
2. Лившиц Л. Д., Рябинин Ю. Н., Ларионов Л. В. Полиморфизм хлористого калия и сплавов хлористого калия с хлористым рубидием // Журн. техн. физики. 1969. Т. 39, № 16.
3. Физика взрыва / Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович, Р. П. Чельшев, Б. И. Шехтер. М.: Наука, 1975.
4. Боуден Ф. П., Иоффе А. Д. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Жорин В. А., Бешенко С. И., Берлин Ю. А., Ениколопов Н. С. Влияние высокого давления на свойства полимеров с системой сопряжения, допированных йодом // Высокмолекуляр. соединения. 1982. Т. 24, № 11.
6. Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. Образование молекулярных π -комплексов при механохимическом взаимодействии свежобразованной поверхности щелочно-галлоидных кристаллов с некоторыми органическими соединениями // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11.
7. Редькина Н. И., Ходаков Г. С. Влияние ПАВ на моделирование структуры и активирование окислов свинца // Докл. Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии. Ташкент, 1981.
8. Molinari E., Margrave J. L. Explosive formation of manganates under very high pressure // Inorg. Chem. 1964. V. 3, N 6.
9. Борисенко Н. Д., Пресняков А. А. О характере локализации пластического течения сплава ПТ-3В при кручении в области температур полиморфного превращения титана // Физико-хим. механика материалов. 1988. № 6.
10. Гоголя М. Ф., Голубин Ю. В. Исследование структуры ударных волн в области полиморфного превращения нитрида бора // Материалы IV Всесоюз. совещания по детонации. М.: ГКНТ СССР, АН СССР, 1988. Т. 1

*Поступила в редакцию 19/VI 1995 г.,
в окончательном варианте — 28/X 1996 г.*
