



РОСАТОМ

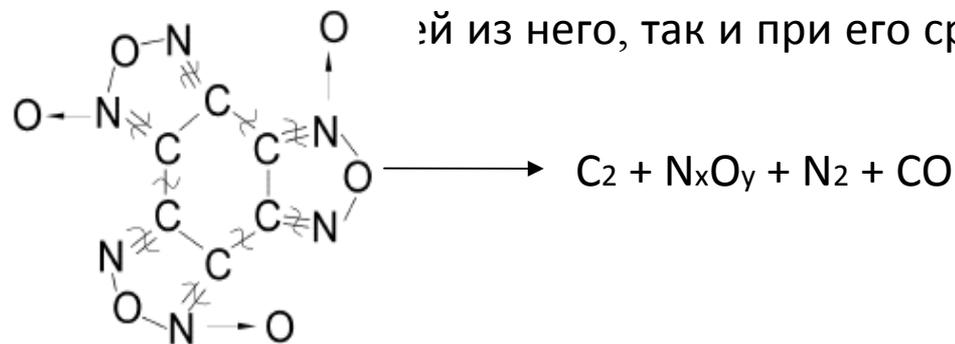


ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

# АНИЗОТРОПНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ БТФ ОТ 150 ДО 450 К ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*А.В. Станкевич, А.Н. Грецова, Б.Г. Лобойко, О.В. Костицын, Н.П. Тайбинов*

Бензотрифуроксан (БТФ) является перспективным термостойким взрывчатым веществом (ВВ), обладающим повышенной детонационной способностью и применяемым при синтезе нанодисперсных и ультрадисперсных алмазов, в детонаторах некоторых типов и в смесевых ВВ. Знание кристаллической и молекулярной структуры БТФ и выявление их взаимосвязи со свойствами важный этап в исследовании и понимании физико-химических процессов, происходящих как при синтезе ВВ и



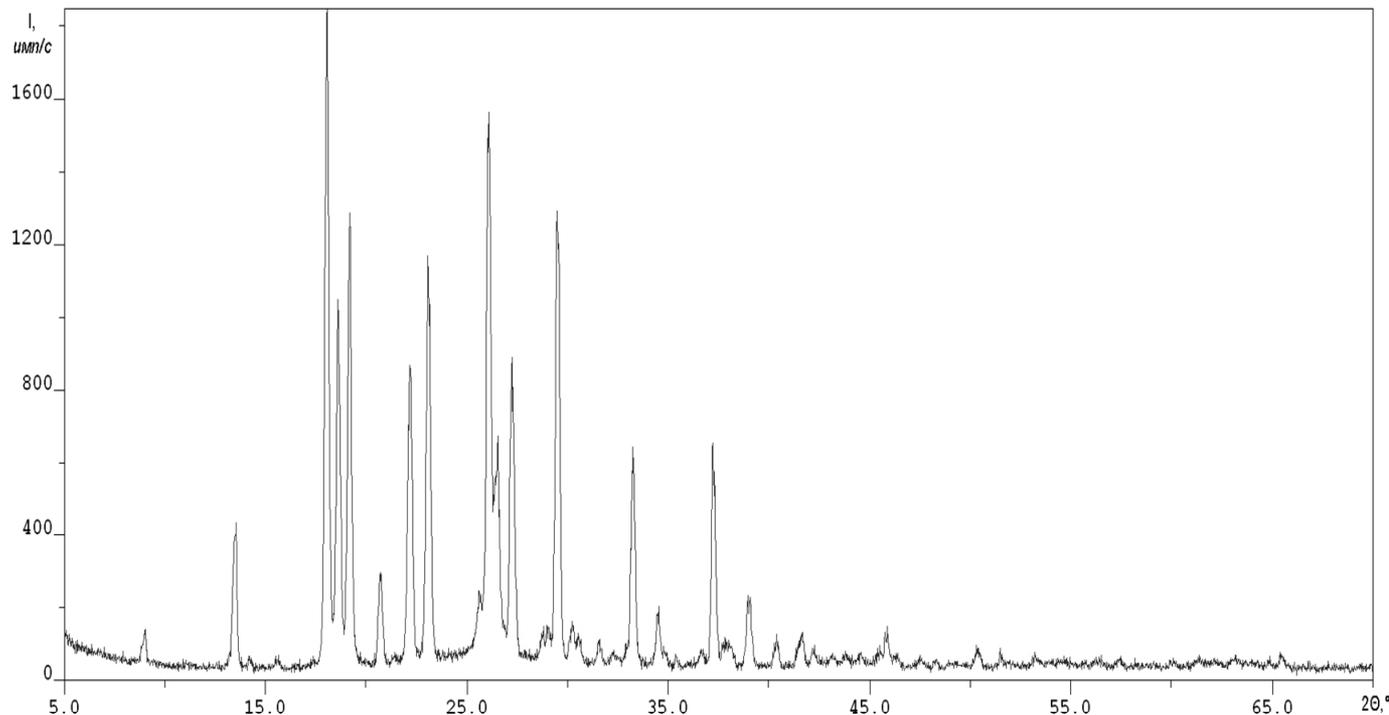
## Цель работы:

Изучение изменения атомной (кристаллической и/или аморфной) структуры исследуемого образца БТФ при термическом воздействии

# Задачи

- обработка и проведение прецизионного рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа БТФ;
- построение кристаллографической модели БТФ в рамках классической электродинамики и квантовой теории поля;
- построение математической модели дифракции рентгеновских лучей на порошкообразном (поликристаллическом) БТФ;
- построение X-Ray дифракционной картины БТФ при термическом воздействии от 150 до 450 К;
- анализ дифракционных данных и оценка изменения структуры БТФ при термическом воздействии от 150 до 450 К.

# Полученная рентгенограмма порошкообразного БТФ



Регистрация дифракционного спектра проводилась на рентгеновском порошковом дифрактометре -источник трубка с медным анодом  $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) 1,5406 \text{ \AA}$  -детектор полупроводниковый с системой охлаждения Пелтье

Для определения положения рефлексов и индексации использовались: TREOR и DICVOL

Результаты, полученные из первичных расчётов эксперимента, дифракционного спектра:

- пространственная группа симметрии  $Pna2_1 (33)$ ;
  - параметры ячейки:  $a = 6,921 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,517 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,520 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 880,70 \text{ \AA}^3$ .
- Плотность кристаллита  $1,9013(1) \text{ г/см}^3$ , получена из расчёта модели.

# Построение кристаллографической модели молекулярного кристалла БТФ

$$2d_{hkl} \cdot \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами  $hkl$ ,

$\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения,

$n$  – порядок отражения от данной системы плоскостей,

$\theta_{hkl}$  – угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется  $2\theta$ )

$$d_{hkl}^{-2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^*$$

где  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  - параметры обратной решетки.

Интенсивность рассеяния  $I_{hkl}$  пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды  $F_{hkl}$ , которая, в свою очередь, определяется координатами атомов в элементарной ячейке кристалла:

$$I_{hkl} = kLG |F_{hkl}|^2 \quad F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \tau_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

где  $LPG$  – факторы Лоренца и поляризации, определяемые условиями эксперимента,  $x_j, y_j, z_j$  – координаты атомов в долях элементарной ячейки,  $f_j$  – факторы атомного рассеяния,  $\tau_j$  – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов. В изотропном приближении:

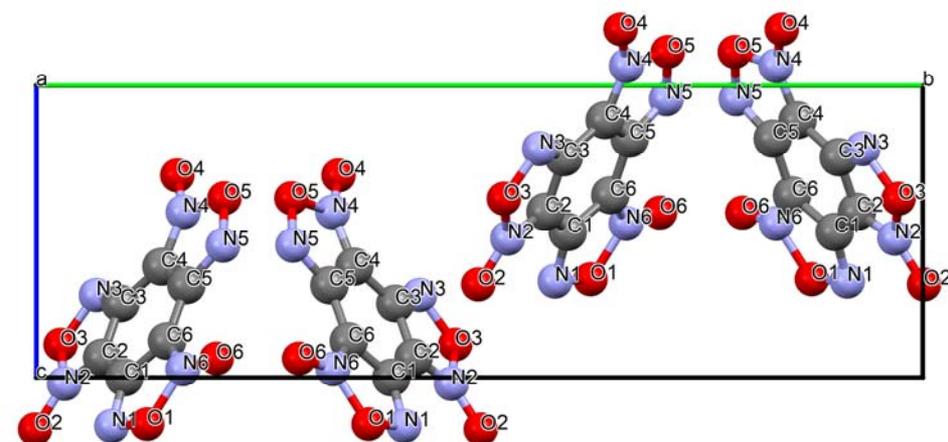
$$\tau_j = e^{-B_j \left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2}$$

где  $B_j$  – температурный фактор, пропорциональный квадрату среднеквадратичных отклонений атомов от их средних значений.

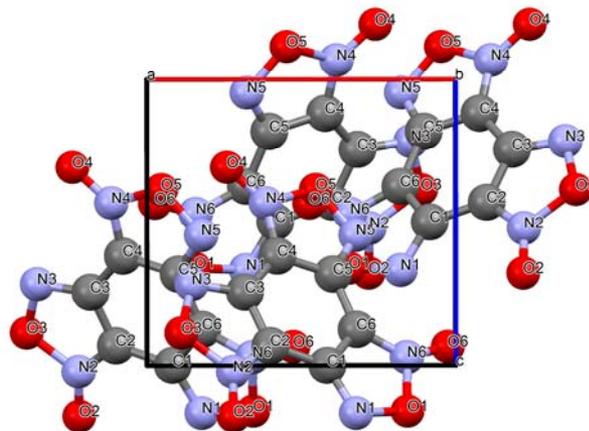
$$I(s) \approx \int \frac{\sin^2 \pi Ms}{M(\pi s)^2} g(M) dM$$

где  $M$  – размер кристаллита,  $g(M)$  – функция распределения по размерам.

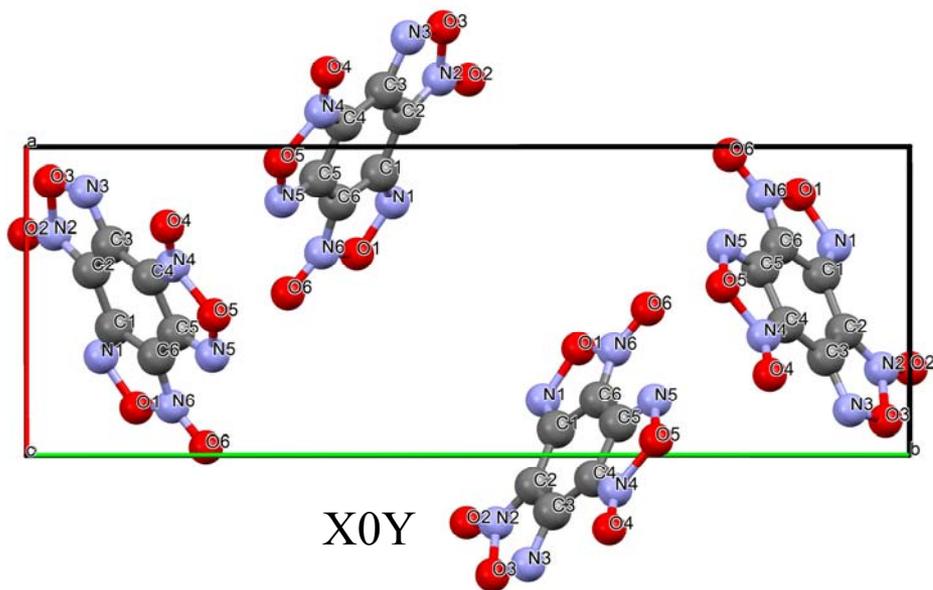
# Проекция построенной кристаллографической модели молекулярного кристалла БТФ



YOZ



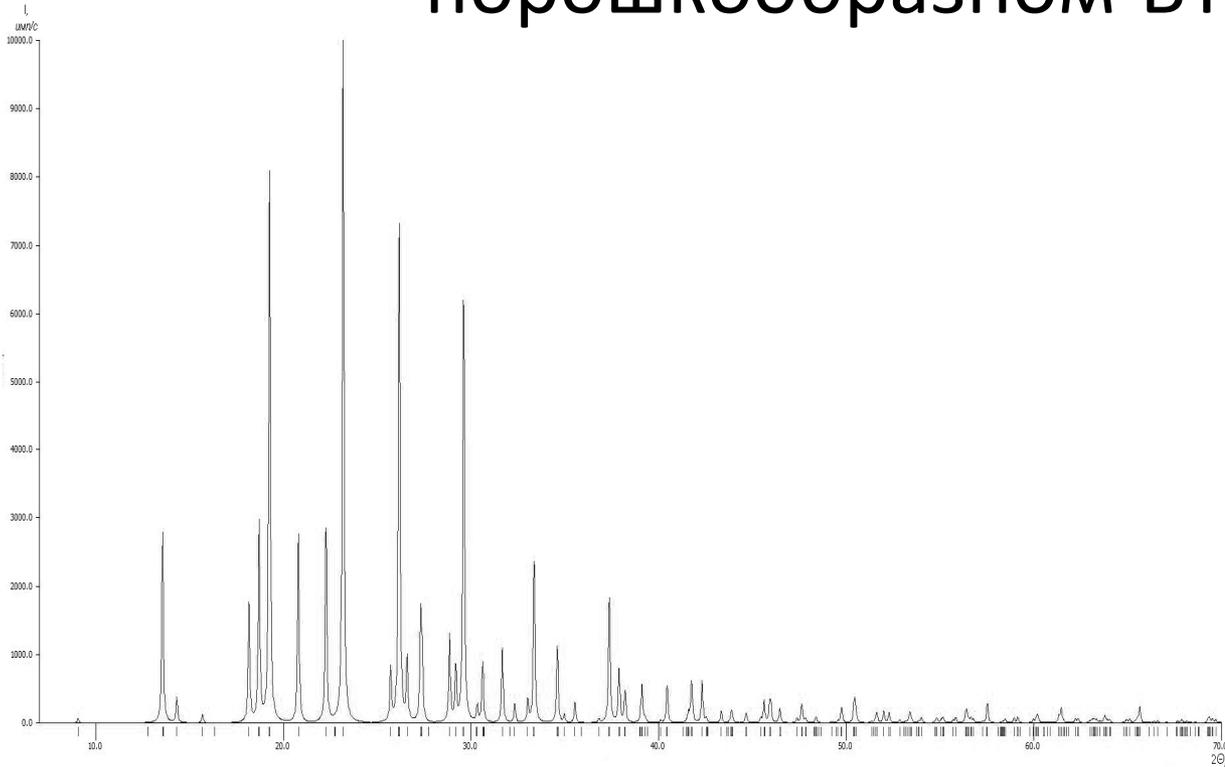
XOZ



XOY

Основные  
характеристики  
кристаллографической  
модели БТФ (метрика  
модели и независимые  
координаты атомов),  
сведены в полученные  
cif, mol2 и hin файлы.

# Модель дифракции рентгеновских лучей на порошкообразном БТФ



Параметры модели и граничные условия:

- Излучение –  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – 1,5406 Å,  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  – 1,5444 Å.

-  $2\Theta$  – 2-70 deg

- Шаг  $2\Theta$  – 0,05 deg

- FWHM – 0,1 deg

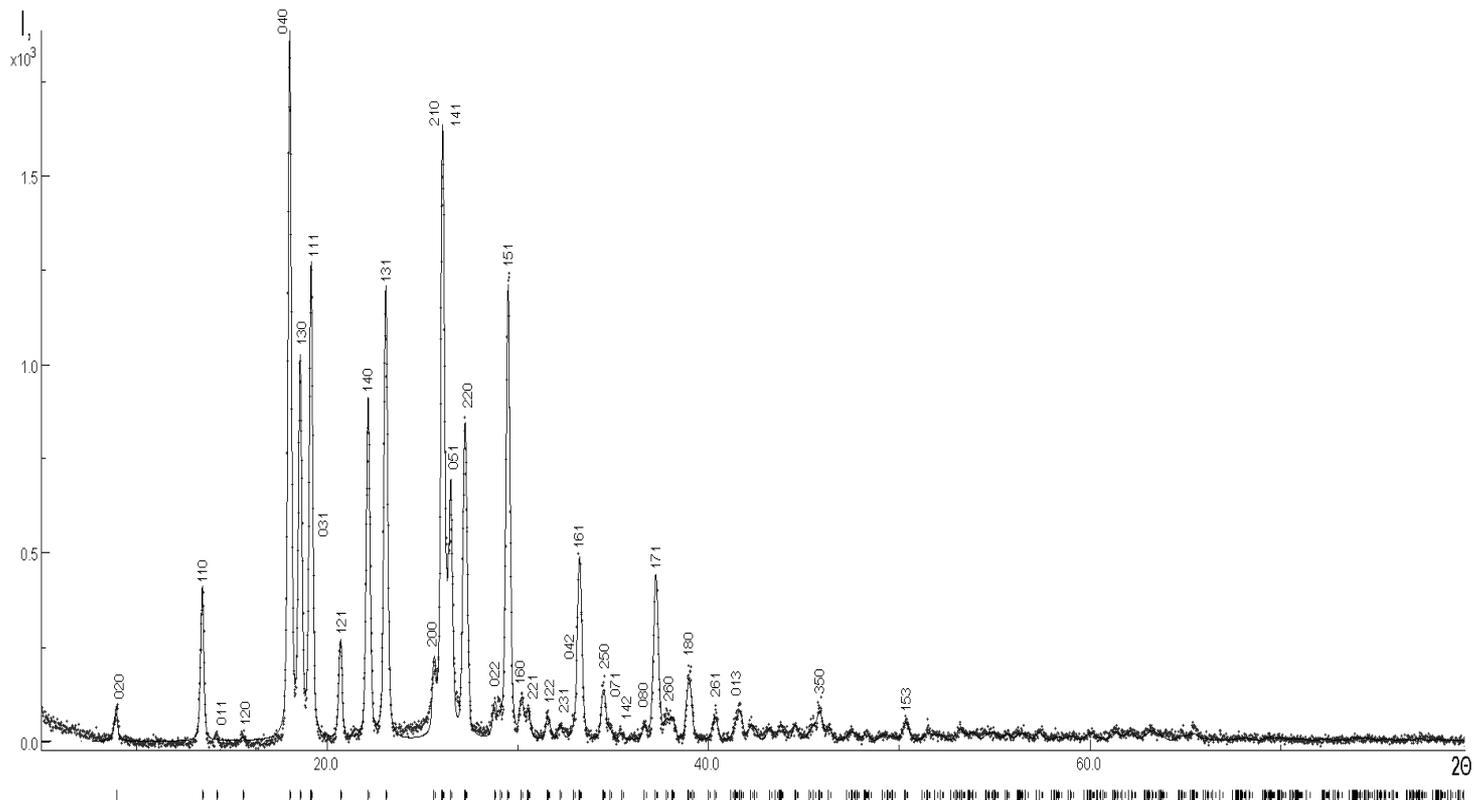
- Профильная функция – Лоренца.

$$I/I_0 = C f(\theta) |S|^2 F^2 e^{-2M} R(\theta)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичных лучей;  $C$  – постоянная для данного вещества и данных условий съемки величина;  $f(\theta)$  – угловой множитель интенсивности;  $P$  – множитель повторяемости;  $|S|^2$  – структурный множитель интенсивности;  $F^2$  – атомный множитель интенсивности;  $e^{-2M}$  – температурный множитель интенсивности (для химических соединений и упорядоченных твердых растворов величины  $F$  и  $e^{-2M}$  входят в структурный множитель);  $R(\theta)$  – абсорбционный множитель.

Данные для построения модели дифракции получены на основании построенной кристаллографической модели и согласуются с имеющейся на данный момент информацией

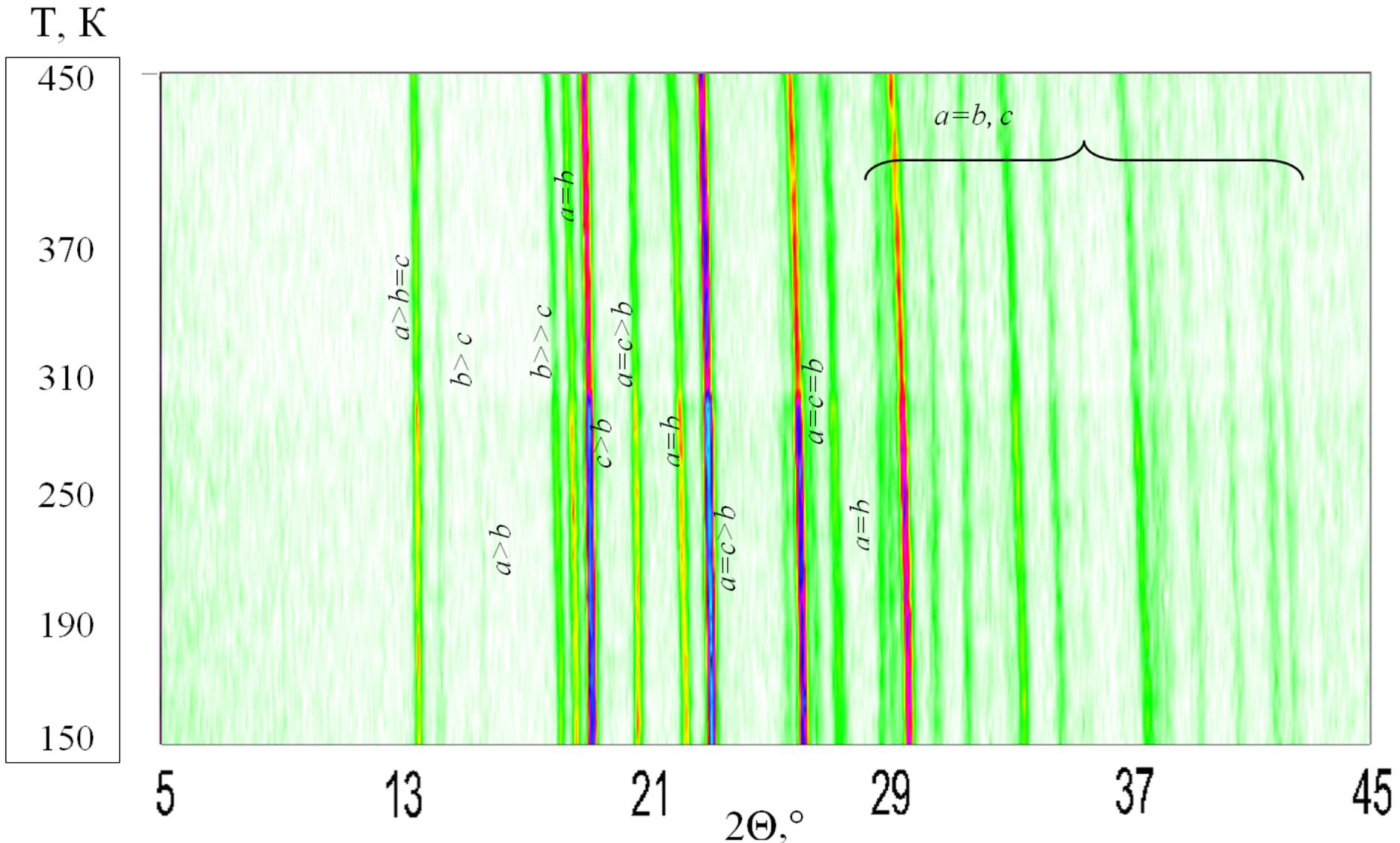
# Полнопрофильный анализ



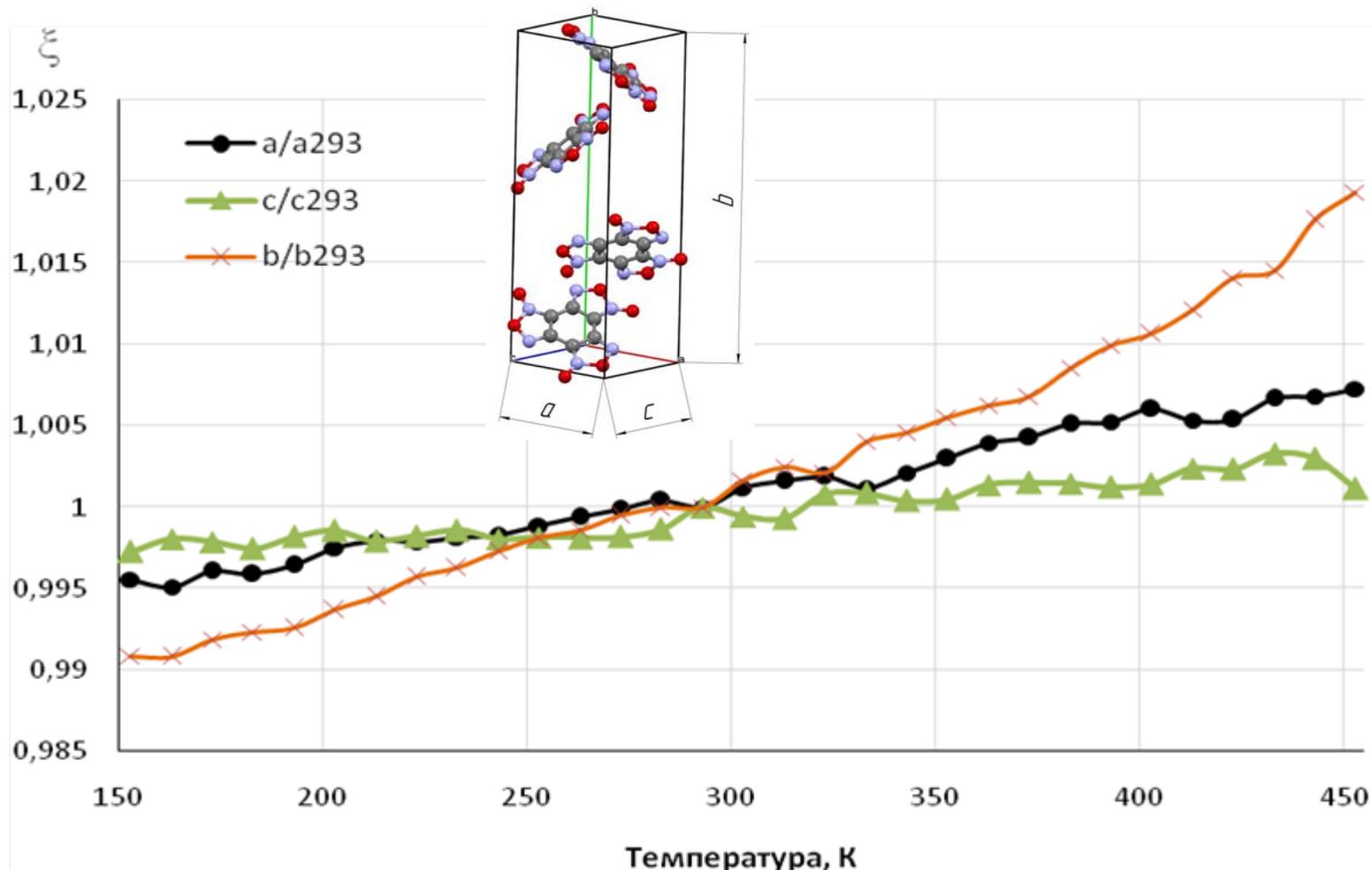
Уточнение структуры ( $R_{wp} = 0,09$ ):

- параметры ячейки и субструктуры  $a = 6,9328 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,5736 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5193 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ ;
- плотность кристаллита  $1,8971 \pm 0,0011 \text{ г/см}^3$ ;
- средний размер кристаллитов (зёрен)  $1160 \pm 25 \text{ нм}$ ;
- средний уровень микро искажений  $\epsilon = (21,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$ .

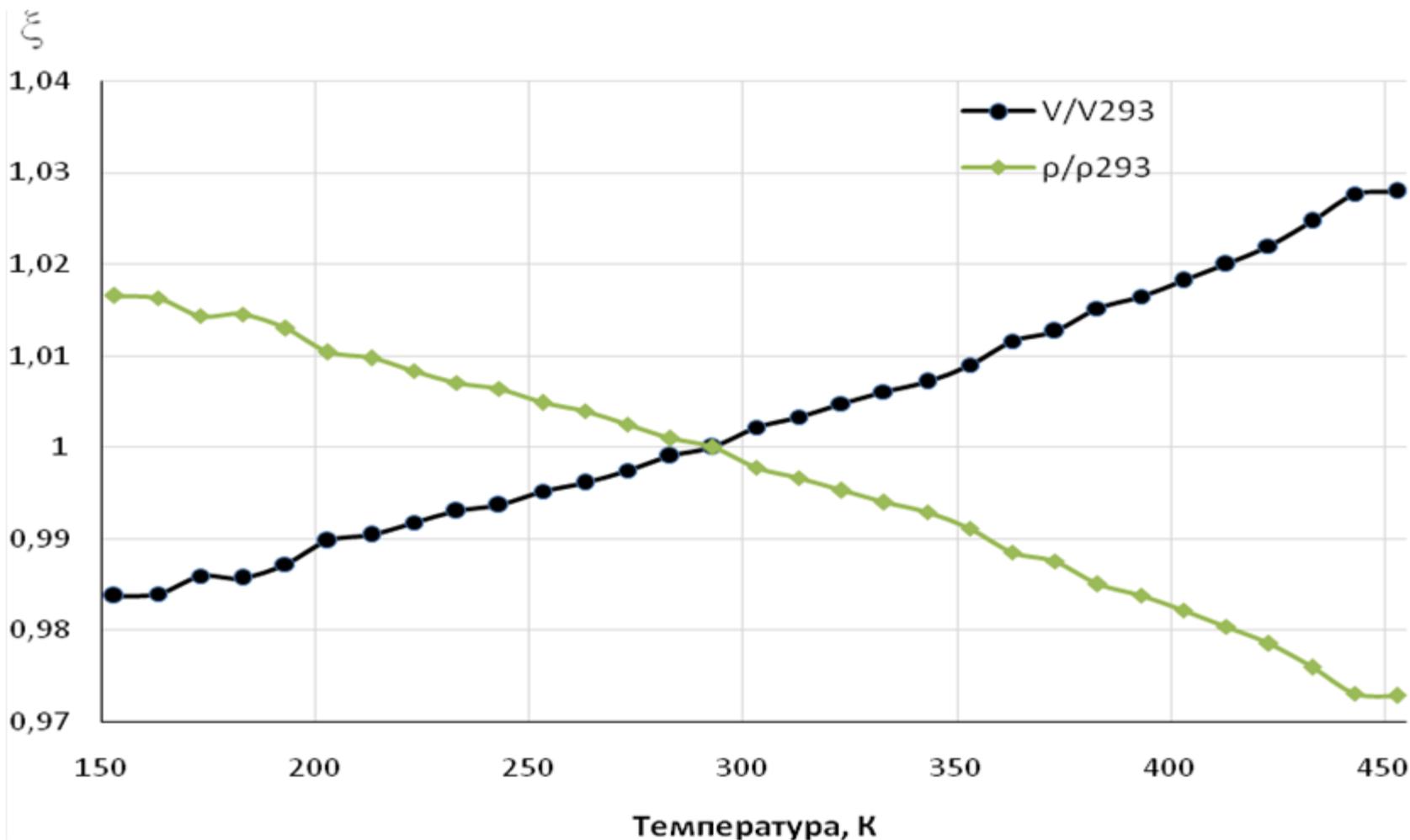
# Изменение дифракционной картины при термическом воздействии



# Относительное анизотропное изменение параметров элементарной ячейки БТФ



# Относительное изменение объёма и плотности элементарной ячейки БТФ



# Выводы



- Построена экспериментальная картина изменения данных дифракции рентгеновских лучей на порошкообразных образцах БТФ при различном термическом воздействии от 150 до 450 К. Она характеризует изменение структуры БТФ в указанном температурном диапазоне.
- Методами полнопрофильного анализа проведена математическая обработка экспериментальных данных дифракции рентгеновских лучей на порошкообразных образцах БТФ при различном термическом воздействии от 150 К до 450 К с шагом 10 К. Обработано ~67 рентгенограмм в дублированном режиме регистрации.
- Установлен анизотропный характер изменения параметров кристаллической структуры БТФ: элементарной ячейки, плотности и коэффициентов термического расширения (сжатия), а также изменение микродисторсии и размера кристаллита. Средние ктр БТФ:

объёмный

$$\varepsilon_{\text{cp}}^V = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1};$$

линейный в направлении:

$$\text{«a»} - \varepsilon_{\text{cp}}^a = 3,89 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1};$$

$$\text{«b»} - \varepsilon_{\text{cp}}^b = 9,46 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1};$$

$$\text{«c»} - \varepsilon_{\text{cp}}^c = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

- Построенные 33 модели кристаллической структуры БТФ при различных температурах депонированы в базу данных ВНИИТФ, отд. 49 в виде .cif файлов.

**Спасибо за  
внимание!**