



РОСАТОМ

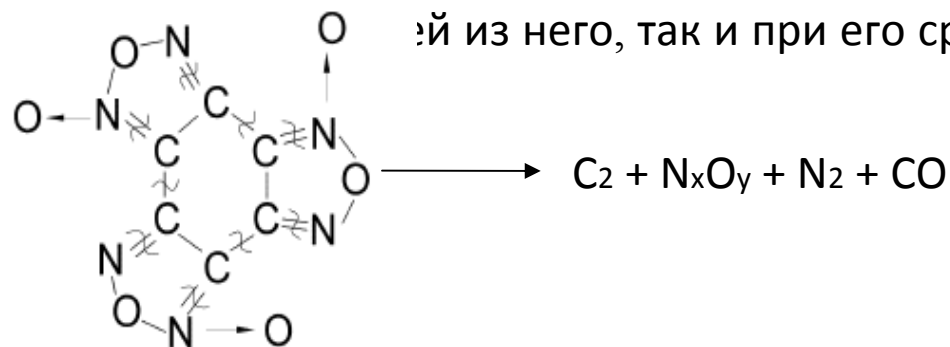


ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

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



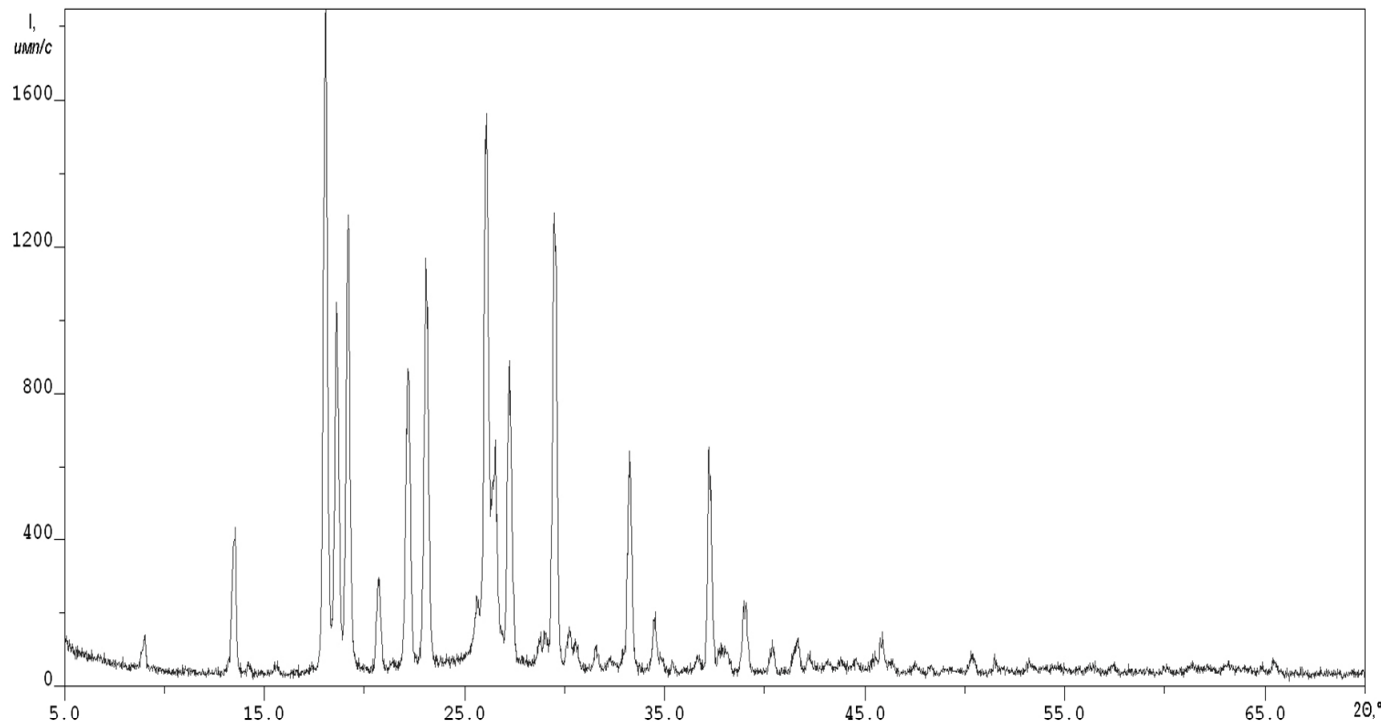
Цель работы:

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

Задачи

- отработка 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 ,

λ – длина волны используемого рентгеновского излучения,

n – порядок отражения от данной системы плоскостей,

θ_{hkl} – угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется 2θ)

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

где a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* - 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, τ_j – фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов. В изотропном приближении:

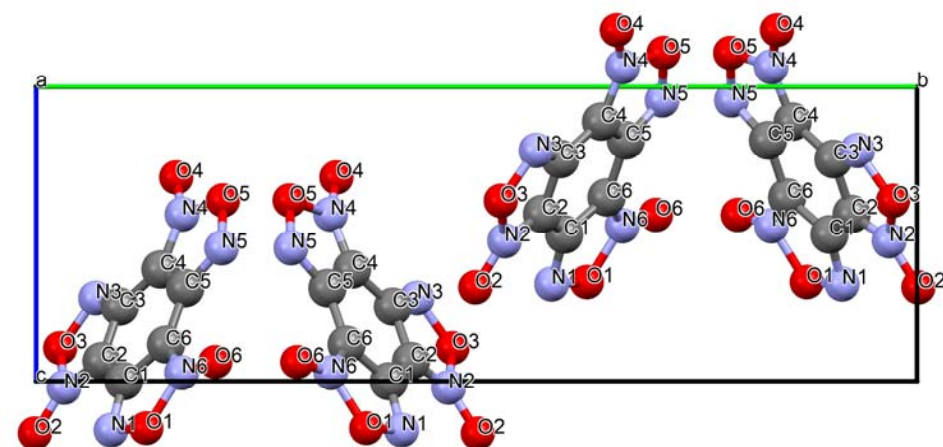
$$\tau_j = e^{-B_j \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2}$$

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

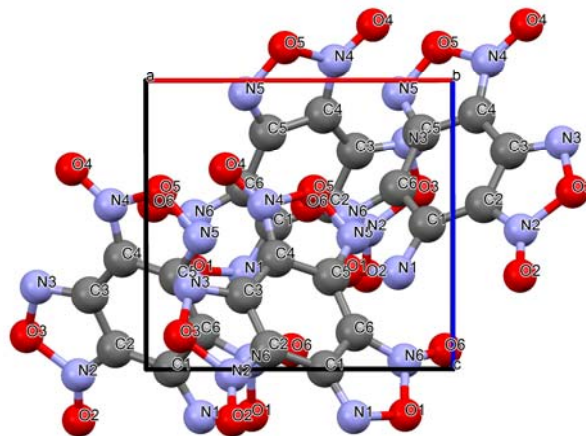
$$I(s) \approx \int \frac{\sin^2 \pi Ms}{M(\pi s)^2} g(M) dM$$

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

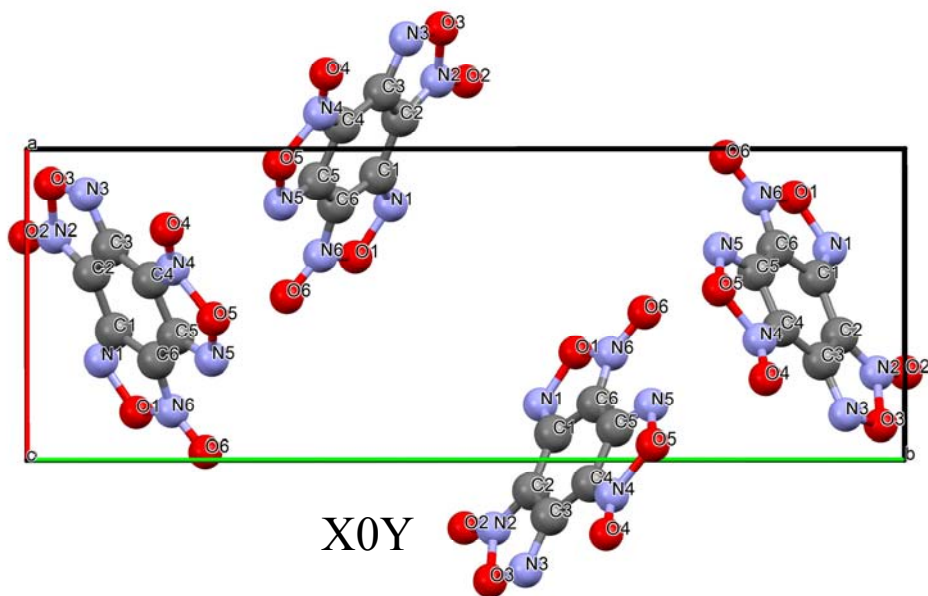
Проекция построенной кристаллографической модели молекулярного кристалла БТФ



YOZ



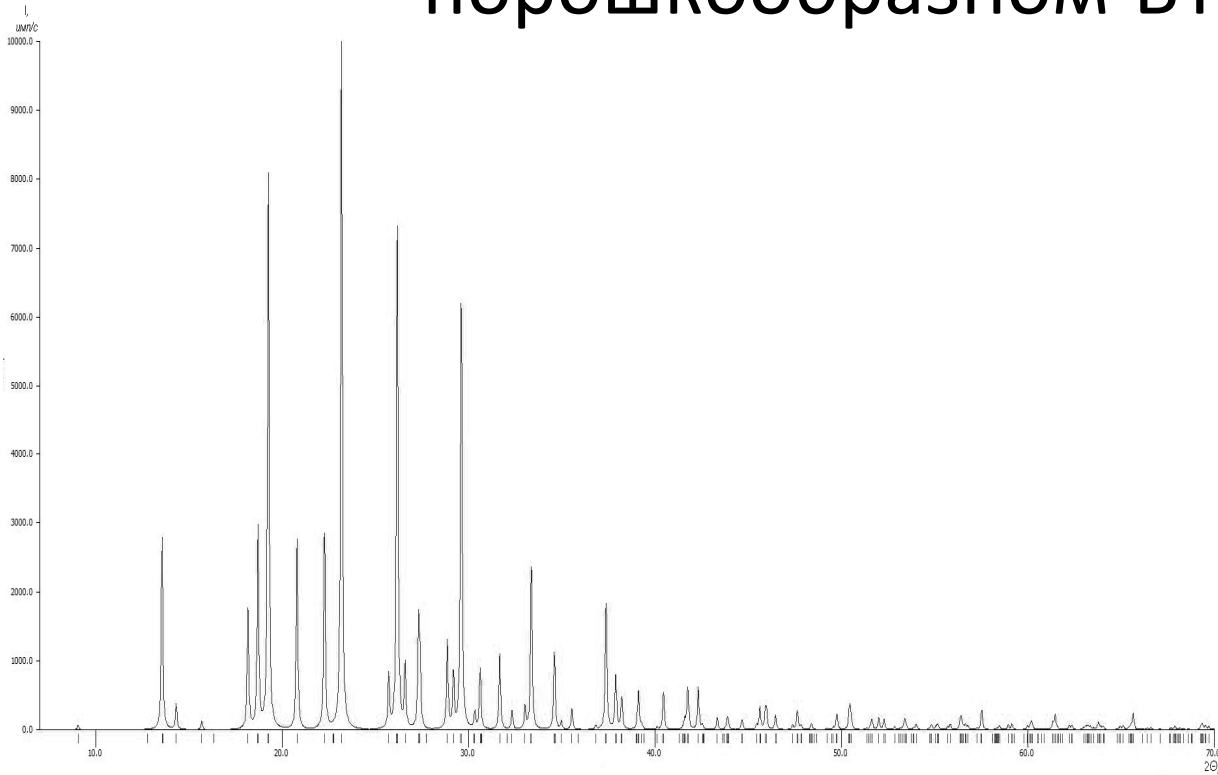
XOZ



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.

- 2Θ – 2-70 deg

- Шаг 2Θ – 0,05 deg

- FWHM – 0,1 deg

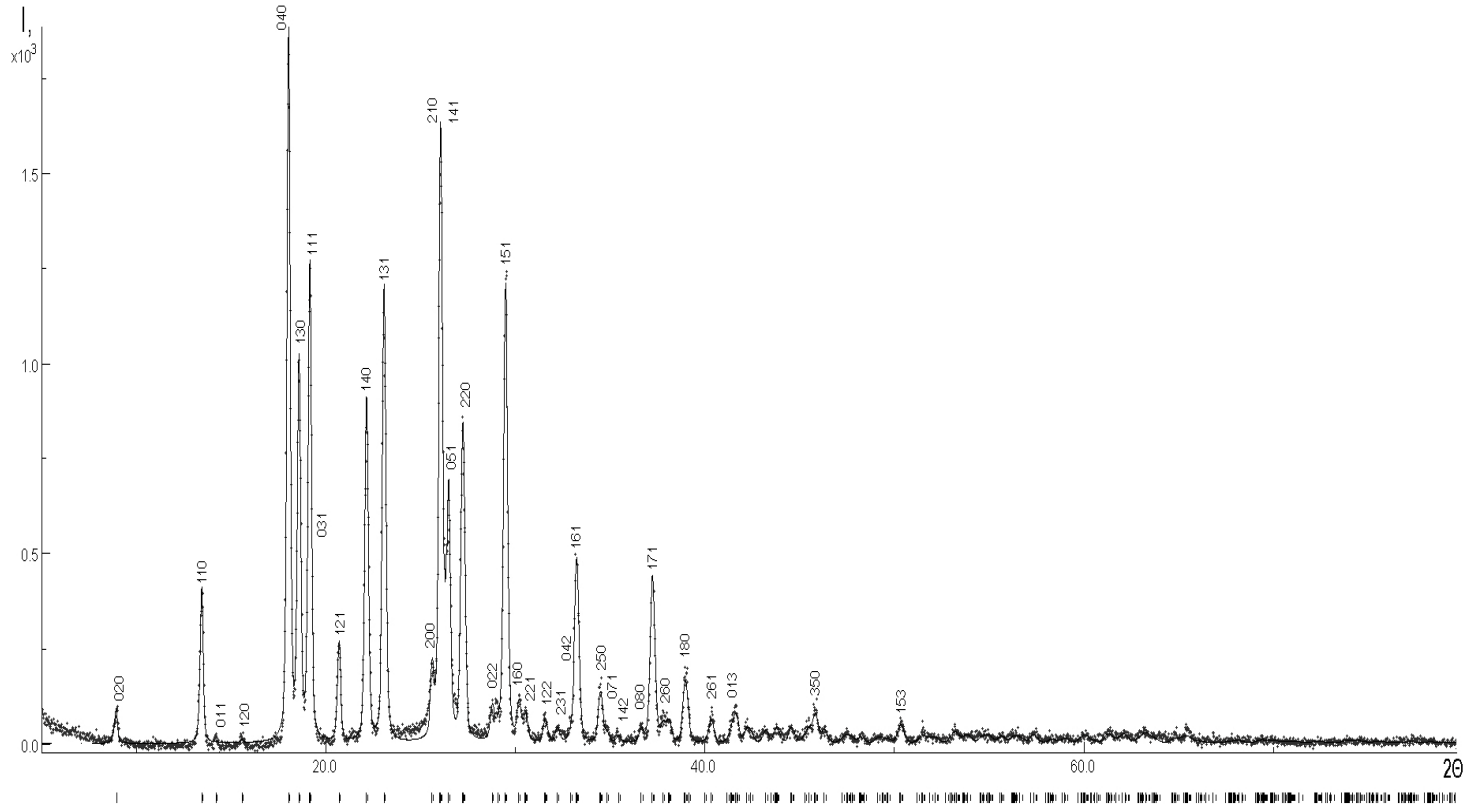
- Профильная функция – Лоренца.

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

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

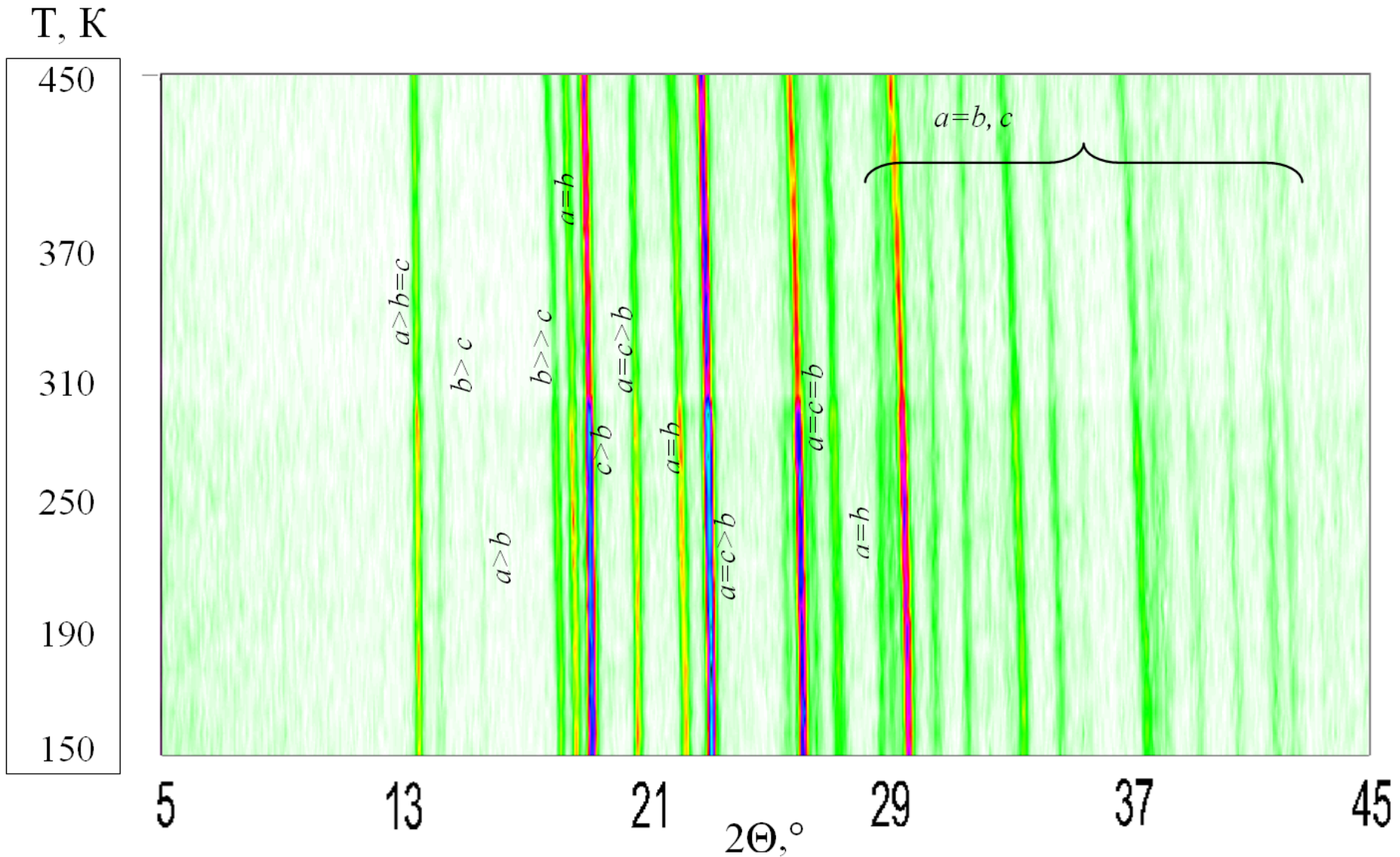
Полнопрофильный анализ



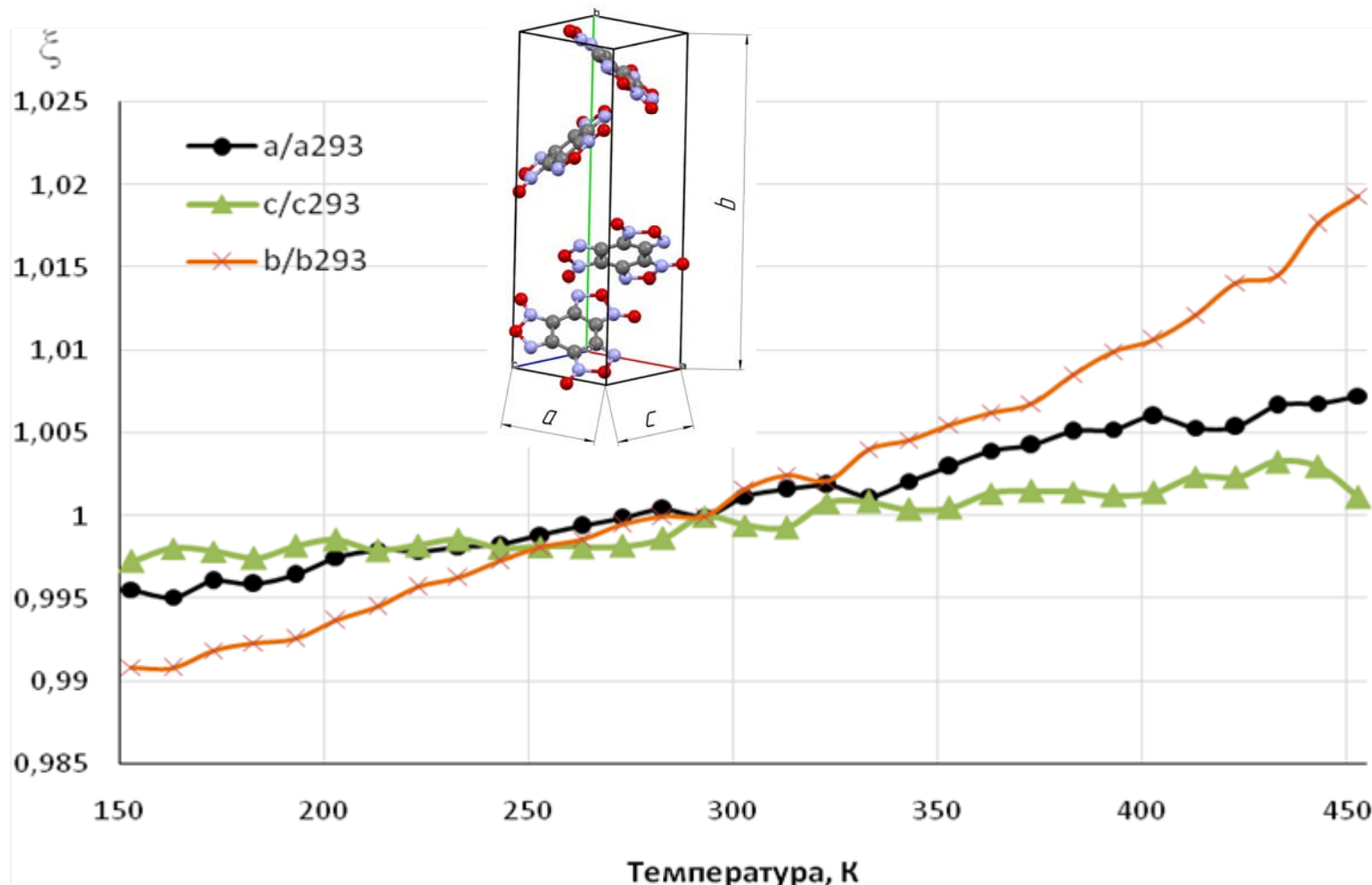
Уточнение структуры ($R_{wp} = 0,09$):

- 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 $\epsilon = (21,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$.

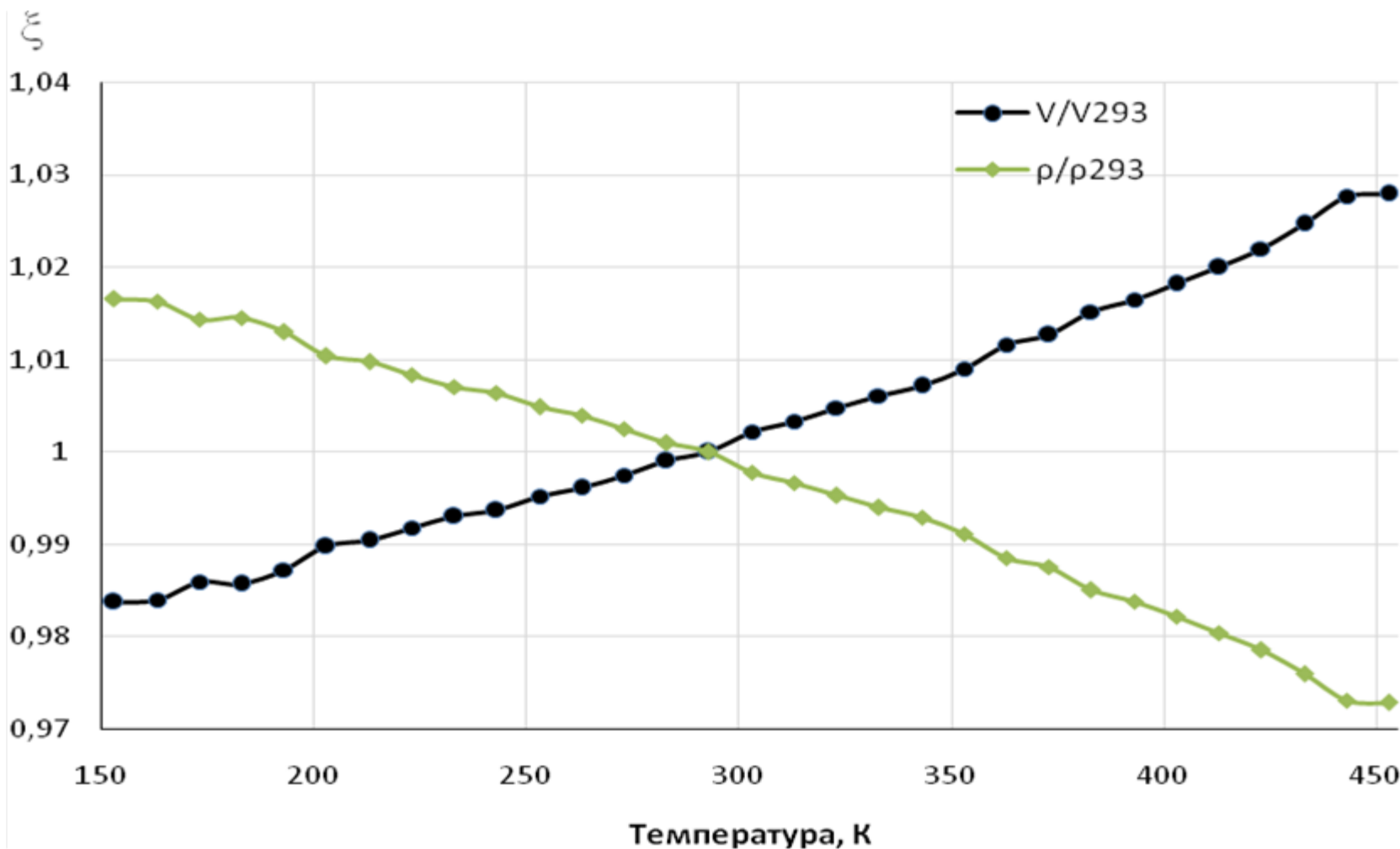
Изменение дифракционной картины при термическом воздействии



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

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

линейный в направлении:

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

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

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

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

**Спасибо за
внимание!**