

关于冲击波化学反应机理的一点看法

徐康

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘要 本文对强冲击波在凝聚态物质中引发的化学反应机理做了初步探讨。认为“压力电子活化”机理可以比较好地反映这种反应的本质。目前,虽然尚无直接的实验证明,但文献上已有一些支持这种机理的初步实验结果。文中简要地介绍了这些实验结果。

关键词 冲击波 化学反应机理 凝聚态物质 综述

引言

强冲击波在凝聚介质中引发的化学反应(尤其是有机物的反应)的机理,与一般热引发的化学反应机理相比有着很不同的特点。炸药爆轰的传播也可以被看作是压力等于炸药 C-J 压力的强冲击波引发的快速化学反应。这一类化学反应包含着复杂的物理和化学过程,目前人们对这一过程的主要机理也还没有弄清。近年来已经有一些人利用流体力学和热力学的基本原理,进行了多方面的研究。但是大多数都是表象性的研究,没有涉及过程的物理和化学细节,因而进展不大。现在看来必须从分子水平上进行研究,才有可能逐步弄清这一复杂过程的本质。这无疑是一项很困难的工作,但却是很有意义的。这是发展冲击波化学的理论基础;同时,对新炸药的发展和炸药爆轰能量更合理的应用也将有重要意义。

本人参考文献上发表的一些实验结果,对这个问题提出一些粗浅的看法。由于未能进行自己的实验和理论计算工作,只能提出一些很不成熟的设想,希望能引起有关同行的注意。

1 对冲击波化学反应的看法

近年来文献上报道了一些强冲击波引发的化学反应机理的研究结果。我认为在这些对反应机理的看法中,“压力电子活化机理”可能比较好地反映了这一过程的本质^[1]。其要点是:化学物质在强冲击波产生的超高压下,成键原子之间的距离减小,两个原子外层电子之间的相互作用增加。当达到一定压力和温度时,首先是成键原子对的价电子发生非定域化,变为游离电子。这时原来的化学键就不存在了,原来的化合物变成带电原子(或某些原子团)的混和物(有人称之为低温等离子体)。当压力下降时,这些原子将以随机的

方式重新结合,生成在当时条件下热力学最有利的产物。这个机理至今尚未得到实验的充分证明,但已有一些支持这一机理的初步实验结果。

(1) 带有示踪原子的炸药的各种爆轰产物中同位素分布的测定结果有力地支持这一机理。McGuire 等^[2]用含有¹³C 和¹⁸O 的二(三硝基乙基)己二酸酯这种单质均相炸药进行爆轰,分析了爆轰产物 CO、CO₂、CH₄ 和碳中¹³C 和¹⁸O 的含量。原料中¹³C 与¹⁸O 是集中在 C=O 基团上的。实验结果表明:四种产物中¹²C/¹³C 和¹⁶O/¹⁸O 的比值与原来炸药中的比值几乎相同。得到这样结果的唯一可能机理就是炸药分子在爆轰过程中所有的键均断裂(包括 C=O 键),然后再重新结合成为各种产物。这里最突出的事实是:由于¹³C 和¹⁸O 集中在原来炸药分子的 C=O 基团上,因此如果在爆轰中 C=O 键不断裂,那么¹³C 应完全存在于 CO 和 CO₂ 分子中;产物中的 CH₄ 和碳应完全不含¹³C。而实际测出的产物中 CH₄ 和碳的¹²C/¹³C 也在 4.5 左右(原始炸药中¹²C/¹³C=4.8)。这一结果无法用其他任何机理来解释。

(2) 炸药爆轰法合成纳米级超细金刚石粉是近十年来发展起来的新方法,俄罗斯和乌克兰的科学家做了大量工作。在炸药爆轰的条件下,生成的金刚石为直径 4~8 nm 的近似球形颗粒^[3~5]。人们对这一方法的机理也进行了研究,不少人认为^[6],其机理很可能是:有机炸药分子(或含碳添加物)在爆轰产生的高压和高温下解离成包括碳原子在内的各种原子的混合物;当炸药的氧平衡为负时,只有一部分碳原子可以与氧原子结合生成 CO_x,而剩余的碳原子会相互结合,生成在当时条件下热力学上最安定的金刚石。由于这种金刚石粉是由碳原子聚积起来的,才可能都形成接近球形的颗粒。从能量角度进行的估算^[7]表明:生成直径为 5 nm 左右的颗粒在能量上最有利,这样就可以解释为什么用这种方法合成的金刚石产物的颗粒尺寸分布范围很窄,绝大部分在 4~8 nm 之间。另外,不少人的研究已证实,炸药爆轰过程中金刚石的生成与其 $D(\rho)$ 曲线上的不连续点相对应^[8],而这里爆轰产物的导电率也同时出现最高点^[9]。这些事实也支持上述反应机理。

此外,文献上还有一些观点与此相似。例如,Dremin 在 1987 年“北京国际烟火剂与炸药学术会议”上的综合报告中也触及这个问题。他把苯、萘之类的芳香族烃在冲击波作用下容易分解的实验结果与爆轰反应机理联系在一起,提出炸药爆轰反应的第一步是吸热的分解反应的观点^[10]。只是他没有进一步讨论这一吸热反应的实质。

2 对今后工作的一些建议

正如前面已提到,弄清强冲击波引发的化学反应和(包括炸药爆轰反应)的机理,对发展冲击波化学和新炸药都具有一定的理论和实际意义,因此应该对这个问题给予一定的重视,进一步加以研究。可以考虑从以下几个方面进行研究。

(1) 继续利用示踪原子法研究这个反应机理。用不同类型的炸药进行实验,并应证实在炸药合成和爆轰过程中不会发生同位素交换。

(2) 发展一些新的原位测试方法,如时间分辨光谱、激光荧光法等,争取直接测出爆轰区中游离原子的存在。

(3) 用量子化学和分子动态学的计算方法估算不同化学键(包括 C-C、C-O、C-N、C-H、N-O 等)实现价电子非定域化的条件,与实验结果进行对比和验证。

当然,这是一项难度很大的长远的基础性研究,必须得到一定的支持并坚持做下去,才能有希望逐步弄清这个问题。

参 考 文 献

- 1 Samara G A. *Physica*, 1985, 139~140:4~5
- 2 McGuire R R, Ornellas D L, Akst I B. *Propellant Explosives*, 1979, 4(2):23~26
- 3 Greiner N R, Phillips D S, Johnson J D et al. *Nature*, 1988, 333:440~442
- 4 Ставер А М, Губарева Н В, Лямкин А П и др. *Физ. Гор. Взр.*, 1984, 20(5):100~104
- 5 Лямкин А П, Петров Е А, Ершов А П и др. *ДАН СССР*, 1988, 302(3):611~613
- 6 Курдюмов А В. *Порош. Металл.*, 1988, (10):78~82
- 7 Badziag P, Verward W S, Ellis W P et al. *Nature*, 1990, 343:244~245
- 8 Дремин А Н, Першин С В, Ряттернев С В и др. *Физ. Гор. Взр.*, 1989, 25(5):141~144
- 9 Антипенко А Г, Першин С В, Цаплин Д. Н. *Матер. 9-го Всес. Симп. по Горению и Взрыву*, 1989:104~107
- 10 Dremine A N. *Proc. Int. Symp. on Pyrotechnics and Explosives, Beijing, China*, 1987:497~505

ABOUT THE MECHANISM OF SHOCK WAVE INDUCED CHEMICAL REACTIONS

Xu Kang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT A preliminary discussion on the mechanism of chemical reactions in condensed matter induced by strong shock waves was given. Between the mechanisms suggested in literature, the "pressure induced electron activation" mechanism is believed to be the best one, which can reflect the nature of these reactions to some extent. Up to now, no direct verification has been obtained, nevertheless there exist some experimental facts supporting this mechanism, which were briefly described in this paper.

KEY WORDS shock wave, chemical reaction mechanism, condensed matter, review.