

УДК 544.454.032

Простой аналитический критерий возникновения взрыва при импульсном воздействии.

*Милехин С.А.
milekhinsa@gmail.com*

Аннотация.

Рассматривается задача возникновения взрыва в инициирующем веществе при воздействии импульса лазерного излучения.

Для азидов тяжёлых металлов впервые решена задача о зависимости энергии инициирующего импульса от времени действия импульса с точки зрения теории цепного взрыва.

Цепное развитие процесса возможно при размножении реакционноспособных центров в результате химической реакции.

Предположено что критические особенности процесса обусловлены кинетикой химических реакций, где размножение реакционноспособных центров идёт по реакции второго порядка, а их рекомбинация по реакции первого порядка.

Получены формулы, объясняющая основные закономерности процесса, и по привязке к экспериментальным данным определены константы химических реакций.

Относительно простые аналитические зависимости критических параметров процесса возникновения взрыва публикуются впервые и могут быть полезны для решения научных или инженерных задач в области импульсного инициирования взрыва.

Ключевые слова: цепная реакция, инициирование взрыва, критическая концентрация дырок, критические условия взрыва.

Введение.

Результат, представленный в данной статье, был получен автором в 1987 году, но не был опубликован. В нём впервые была решена задача о зависимости энергии инициирующего импульса от времени действия импульса с точки зрения теории цепного взрыва.

Несмотря на то что прошло много времени и было опубликовано другое решение автор считает что его решение является на настоящий момент лучшим и должно быть опубликовано.

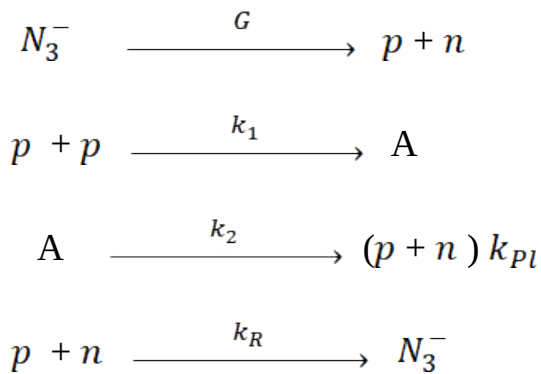
Работа основана на экспериментальных результатах [1] по лазерному инициированию азида свинца импульсом лазерного излучения и объясняет низкий порог инициирования взрыва и зависимость критической энергии лазерного импульса от времени его действия с точки зрения возможности цепного взрыва.

Ранее в работе [2] автором была представлена схема химических реакций

протекающих в азиде серебра (AgN_3), которая объясняет инициирование взрыва возможностью протекания цепной химической реакции. Суть в том, что энергии, выделяющейся при реакции двух центров N_3^0 (10 эв, [3]), может хватить на образование нескольких новых реакционно способных центров N_3^0 , что и определяет цепной характер процесса. N_3^0 в азиде серебра является дыркой и в дальнейшем обозначается как p .

Автором было сделано предположение, что разветвление цепи лимитируется реакцией второго порядка, а обрыв цепи - реакцией первого порядка, то есть квадратичный характер скорости размножения реакционноспособных центров (дырок) и линейный характер скорости их рекомбинации самым простым образом объясняет пороговый характер инициирования взрыва, то есть геометрически критическое условие взрыва это пересечение параболы с прямой.

Схема реакций была записана так:



Здесь N_3^- - элемент анионной подрешётки азидата серебра,

n, p - электронно-дырочная пара,

k_1 - константа ухода дырок на реакцию,

A - промежуточный комплекс,

k_2 - константа скорости промежуточной реакции,

k_R - константа рекомбинации электронно-дырочной пары,

G [$см^{-3} \cdot с^{-1}$] - скорость генерации электронно-дырочных пар инициирующим импульсом,

k_{pl} - коэффициент размножения дырок в результате реакции.

Промежуточный комплекс A был введён как остаток ранее предложенной схемы [7] и никакой положительной роли в решении задачи не внёс. Более того это усложнение задачи только запутало получение настоящего решения и в дальнейшем стало поводом для искусственного усложнения решения. Для решения поставленной задачи комплекс A совершенно не нужен.

Был проведён численный анализ предложенной модели химических реакций, который показал возможность развития взрыва при коэффициенте размножения

дырок в диапазоне $2 < k_{pl} < 3$.

Постановка задачи

Целью настоящей работы было:

1. Получение аналитических зависимостей процесса инициирования цепного взрыва на основе предложенной в [2] модели химических реакций.
2. Определение констант химических реакций модели на основе результатов работы [1].

В работе [1] исследовалось инициирование взрыва азида свинца импульсом лазерного излучения. Были отмечены две следующие особенности процесса:

1. При уменьшении длительности инициирующего импульса энергия инициирования перестаёт зависеть от длительности импульса и становится постоянной. При этом интенсивность инициирующего импульса имеет обратную зависимость от времени импульса. Таким образом определяющим параметром при коротких импульсах является энергия импульса.
2. При увеличении длительности инициирующего импульса к постоянной величине стремится интенсивность импульса, а энергия инициирующего импульса увеличивается пропорционально времени импульса. Таким образом при длинных импульсах определяющим параметром становится интенсивность инициирующего импульса.

Уравнения химической кинетики процесса

Эти особенности процесса следуют из анализа схемы реакций.

Уравнения химической кинетики для предложенной выше схемы химических реакций запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} dp/dt &= G - 2k_1p^2 - k_Rp + k_{pl} k_2 A \\ dA/dt &= k_1p^2 - k_2 A \end{aligned} \quad (1)$$

Промежуточный комплекс А был введён без привязки к какому-то конкретному физическому объекту, просто логично было предположить, что между событием встречи двух дырок и выделением энергии в результате их реакции может существовать какой-то комплекс. Физически этого комплекса никто не видел. Для простоты анализа системы (1) и без ущерба для результата можно вообще отказаться от него или принять его концентрацию квазистационарной.

Тогда $dA/dt = k_1p^2 - k_2 A = 0$, $\Rightarrow A = p^2 \cdot k_1/k_2$
и вместо уравнений (1) можно записать:

$$dp/dt = G + (k_{pl} - 2)k_1p^2 - k_Rp$$

где величина $(k_{pl} - 2)k_1$ есть константа разветвления цепи.

Следует сказать, что

1. Энергии кванта лазера, используемого в эксперименте [1] (~ 1.24 эв) не хватает для образования электронно-дырочной пары (3.65 эв, [4]).
2. Энергии реакции двух дырок (10 эв, [3]) не хватает для образования трёх электронно-дырочных пар (3.65 эв * 3 = 10.95 эв).

Предположим, что

1. Генерацию реакционно способных центров (т.е. дырок) лазерным импульсом определяет не энергия кванта, а энергия импульса.
2. Энергии реакции двух дырок хватает на образование двух электронно-дырочных пар и дырки с электроном на уровне в запрещённой зоне или трёх и более дырок с локализованными на уровнях электронами.

В этом случае для простоты решения коэффициент размножения дырок в результате химической реакции k_{pl} можно принять равным трём.

Оба эти предположения можно объяснить взаимодействиями электронов с уровнями в запрещённой зоне, т. к. дырки могут образовываться как при образовании электронно-дырочных пар, так и при локализации электронов на уровнях в запрещенной зоне.

Заметим, что процесс развития взрыва определяет именно кинетика дырок, а не кинетика электронно-дырочных пар.

В данной работе не рассматривается кинетика возможных элементарных реакций при размножении дырок и их рекомбинации с учётом электронных переходов в запрещённой зоне.

Предполагается размножение дырок в результате химической реакции с эффективной константой размножения k_{pl} и их рекомбинация с эффективной константой k_R .

Если $k_{pl} = 3$, для константы разветвления цепи можно записать $(k_{pl} - 2)k_1 = 1$, т. е. в этом случае константа разветвления цепи равна константе ухода дырок на реакцию, и окончательно кинетика дырок определится уравнением:

$$dp/dt = k_1p^2 - k_Rp + G \quad (2)$$

Получение аналитического критерия взрыва

Уравнение (2), следующее из системы (1) и наших предположений и даёт

главный результат - зависимость концентрации дырок от времени во время действия импульса. Перейдём к безразмерному виду

$$dy/d\tau = y^2 - y + G \cdot k_1/k_R^2 \quad (3)$$

где $y = p \cdot k_1/k_R^2$ - безразмерная концентрация дырок,
 $\tau = k_R t$ - безразмерное время процесса.

Дифференциальное уравнение (3) имеет аналитические решения [5]:

1. При интенсивности импульса $G < k_R^2/4k_1$ концентрация дырок определяется уравнением

$$y = 1/2 - \alpha \cdot \text{th } \alpha \tau, \text{ где } \alpha = \sqrt{1/4 - G \cdot k_1/k_R^2}$$

В этом случае для любой интенсивности концентрация дырок становится стационарной и, следовательно, инициирование взрыва невозможно.

2. При интенсивности импульса $G = k_R^2/4k_1$ концентрация дырок определится как

$y = 1/2 - 1/(\tau + 2)$. В этом случае существует стационар $y = 1/2$ или в размерных переменных $p = k_R/2k_1$.

3. При интенсивности импульса $G > k_R^2/4k_1$ концентрация дырок определится уравнением

$$y = \theta \cdot \text{tg } \theta \tau + 1/2 \quad (4)$$

$$\text{где } \theta = \sqrt{G \cdot k_1/k_R^2 - 1/4}$$

В этом случае концентрация дырок может резко расти, что соответствует возможности возникновения взрыва.

Критическим условием возникновения взрыва будем считать равенство скоростей конкурирующих процессов разветвления цепи (создание новых дырок в результате химической реакции) и обрыва цепи (исчезновение дырки) в момент окончания действия импульса.

Критическая концентрация дырок в этом случае определится из уравнения (2) при условиях

$$G = 0 \text{ и } dp/dt = 0 \text{ и будет равна } p^* = k_R/k_1 \text{ или } y^* = 1 \quad (5)$$

тогда из уравнений из (4) и (5) получим зависимость длительности

инициирующего импульса от его интенсивности:

$$\theta \cdot \operatorname{tg} \theta \tau = 1/2 \quad (6)$$

Решение этого уравнения даёт зависимость энергии инициирования от времени действия импульса во всём диапазоне времен.

На рисунке 1 треугольниками обозначены экспериментальные результаты из работы [1] по определению зависимости критической энергии инициирования взрыва от времени действия импульса.

Сплошная линия на графике это решение уравнения (6) .

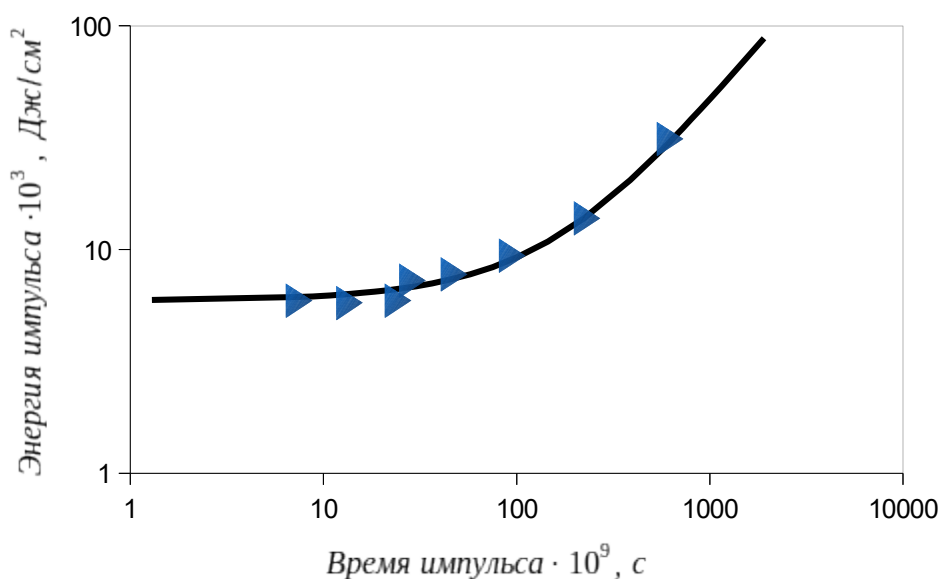


Рисунок 1

Анализ аналитического решения

Проанализируем уравнение (6):

Для импульсов малой длительности можно записать: $\operatorname{tg} \theta \tau = \theta \tau$, тогда уравнение (6) запишется:

$$\theta^2 \cdot \tau = 1/2$$

или в размерных переменных

$$G \cdot t = k_R / 2k_1 = k \cdot E_{min}^* \quad (7)$$

Т.е. с уменьшением длительности импульса энергия инициирования уменьшается и стремится к своему постоянному минимальному значению E_{min}^* ,

а интенсивность импульса (скорость генерации дырок) становится обратно пропорциональной времени действия импульса. Коэффициент пересчёта k определён ниже.

Для импульсов большой длительности решение уравнения (6) показывает что интенсивность уменьшается и становится постоянной и равной своему минимальному значению G_{min}^* ,

$$\text{т. е. при } \tau \rightarrow \infty \quad \theta = \sqrt{G \cdot k_1 / k_R^2 - 1/4} \rightarrow 0$$

$$\text{или } G_{min}^* \rightarrow k_R^2 / 4k_1 \quad (8)$$

а критическая энергия импульса, следовательно, приобретает линейную зависимость от времени действия импульса.

Для привязки решения (6) к эксперименту использовались две характерные для процесса величины - минимальной критической энергии инициирования при коротких импульсах (7)

$$E_{min}^* = 1/k \cdot k_R / 2k_1 = 5.91 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$$

и минимальной критической интенсивности при длинных импульсах (8), определённую для самого длинного импульса

$$I_{min}^* = G_{min}^* / k = 1/k \cdot k_R^2 / 4k_1 = 4.56 \cdot 10^4 \text{ Дж/(см}^2 \cdot \text{с)}$$

Из этих двух уравнений определяем две константы химических реакций модели.

Определяем константу рекомбинации (обрыва цепи):

$$k_R = 2 \cdot I_{min}^* / E_{min}^* = 1.54 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$$

Заметим, константа рекомбинации в нашем решении определяется непосредственно из экспериментальных данных.

Для определения константы разветвления цепи k_1 в размерности константы химической реакции второго порядка необходимо связать энергию импульса в размерности эксперимента [Дж · см⁻²] с энергией импульса в размерности модели [см⁻³] (энергия импульса в модели определяется количеством образованных дырок).

Для этого введён коэффициент пересчёта $k = 1.69 \cdot 10^{21} \text{ Дж}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эта величина рассчитана в предположении, что импульс с энергией

$$E_{min}^* = 5.91 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$$

генерирует в одном кубическом сантиметре 10^{19} электронно-дырочных пар при коэффициенте поглощения равном 10 см^{-1} [3] и ширине запрещённой зоны для азида серебра 3.65 эв [4].

Тогда константа разветвления цепи будет равна:

$$k_1 = 1/k \cdot I_{min}^* / (E_{min}^*)^2 = 7.72 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$$

В завершение хочется ещё раз отметить независимость величины константы рекомбинации (обрыва цепи) от введённых в решение значений коэффициента размножения дырок k_{pl} и коэффициента пересчёта k .

Константа рекомбинации в нашем решении определяется непосредственно из экспериментальных данных, а именно как отношение двух основных критических величин процесса - минимальной критической интенсивности и минимальной критической энергии иницирующего импульса и зависит только от них.

Константа же разветвления цепи k_1 мало зависит от k_{pl} , но сильно зависит от коэффициента пересчёта, т.е. соотношение иницирующей энергии и количества созданных этой энергией реакционно способных центров является определяющим для точности решения и прогноза критических параметров для других экспериментов.

Заключение

Итак, предложенное решение хорошо описывает эксперимент. Оно также предполагает, что тип импульсного воздействия не влияет на основные особенности иницирования, будь это лазерный импульс, импульс электронов или иное воздействие, способное генерировать реакционно способные центры. На основании модели (2) было получено хорошее решение для иницирования взрыва при инъекции дырок в результате действия электрического импульса, но не удалось добиться сходимости численного метода и работа была заброшена.

Хочу сделать ещё два замечания:

1. О теплом и цепном характере инициации взрыва

Главным аргументом предпочтительности цепного иницирования является то что из простой модели химических реакций следуют все особенности процесса. Во-первых полупроводник с реакциями рекомбинации и генерации, которые доказано могут происходить в кристалле способен к взрыву со всеми обнаруженными особенностями, если между дырками возможна реакция с их размножением.

Во-вторых из определения двух констант химических реакций - рекомбинации (обрыва цепи) и разветвления цепи хорошо численно описываются все критические зависимости.

И при этом не нужно предполагать наличие очагов той или иной природы [1], всё следует из решения модели (2).

Слабым местом цепной теории инициирования взрыва по мнению автора является обоснованность конкретного механизма размножения дырок. Каково распределение энергии химической реакции между дырками по квантам - ультрафиолетового, видимого и теплового спектра?

Как эти кванты могут образовывать новые дырки?

Ответ на это вопросы по мнению автора может дать изучение условий возможности инициирования химической реакции квантами с низкой энергией, т.е. выяснение границ возможностей многофотонного поглощения.

В своём предположении о том, что количество реакционноспособных центров определяет не энергия кванта, а энергия импульса автор в неявном виде постулировал возможность многофотонного поглощения.

Если допустить возможность инициирования химической реакции квантами с низкой энергией, то цепной механизм предпочтителен как механизм объясняющий все закономерности процесса из классических понятий физико-химии твёрдых тел без привлечения дополнительных предположений.

2. О приоритете решения

К сожалению по причине наивности автора вместо предложенного решения было опубликовано другое решение [6], где вместо одного дифференциального уравнения решались два, т.е. система (1) решалась полностью. Тоже было получено аналитическое решение, но разобраться в нём может не каждый. Оно сложно и хотя формально является аналитическим для анализа мало пригодно. Хочется назвать его безосновательным усложнением уже существовавшего решения.

Результат, естественно, получается тот же, и никаких отличий кроме усложнения решения и невозможности анализа итоговой формулы это решение не даёт.

К этому обязательно нужно добавить то что не только предложенное решение было получено раньше, но и сама идея того что возможность взрыва и критические условия взрыва определяет то, что дырки реагируют между собой по квадратичному закону, а рекомбинируют по линейному принадлежит автору настоящей статьи, а никак не автору [6], который защитил кандидатскую диссертацию на том, что это не так [7] и в основе кинетики лежит совершенно другой механизм.

И именно эта идея (квадратично-линейная) оказалась плодотворной, но использовалась в дальнейшем без ссылок на автора этой идеи.

Список литературы

1. Александров Е.И., Ципилев В.П. Исследование влияния длительности

- возбуждающего импульса на чувствительность азид свинца к действию лазерного излучения // ФГВ, 1984, № 12, с.104-109.
2. Кригер В.Г., Милехин С.А., Колпаков О.Л. Кинетическая модель взрыва азид серебра при импульсном воздействии. // В кн.: 4-е Всесоюзное совещание по воздействию йонизованного излучения на гетерогенные системы. Тезисы докладов, Кемерово, 1986.
 3. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твёрдых веществах. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962., С. 90.
 4. Захаров Ю.А , Колесников Л.В, Черкашин А.Е.// Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы. - 1979. - Т14.-№ 7 – С.1283-1288.
 5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям.- М.:Наука,1965.-С. 312.
 6. В.Г. Кригер, А.В. Каленский // Хим. Физика. -1995.-№4.-С.152-160.
 7. Кригер В.Г. Анализ механизмов и кинетика реакций твердофазного разложения некоторых соединений со сложным анионом: Автореферат дисс. . канд.физ.-мат. наук.-Кемерово, 1982. -23 с.