

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ ПЕНТАЭРИТРИТА ТЕТРАНИТРАТА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ*

Е. К. Косарева¹, Р. В. Гайнутдинов², А. Б. Никольская³, А. Н. Пивкина⁴, Н. В. Муравьев⁵

Аннотация: Сублимация энергетических материалов имеет ключевое значение для их применения и детектирования. Исследование сублимации с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет отслеживать изменения объема отдельных микрочастиц и таким образом анализировать соединения, не подходящие для классических методов исследования. Тем не менее результаты АСМ-исследования в значительной степени могут зависеть от морфологии образца и условий эксперимента. Данная работа посвящена определению влияния морфологической структуры образца, материала подложки и механического воздействия АСМ-зондом на наблюдаемые при нагреве морфологические изменения частиц пентаэритрита тетранитрата (ТЭН) на различных подложках с целью установления условий проведения корректной оценки энтальпии сублимации с помощью АСМ. Установлено, что одновременно с сублимацией на некоторых образцах может протекать перекристаллизация ТЭН, доминирующая до 55 °С и искажающая результаты измерений, индикатором которой служит повышение объема частиц в интервале 45–60 °С. Показано, что в отсутствие перекристаллизации результаты АСМ позволяют корректно оценить энтальпию сублимации вещества, если средняя высота исследуемых частиц превышает 280 ± 30 нм. В целом, метод АСМ позволяет проводить исследования с использованием очень малой массы вещества (менее 10 мкг) при сравнительно низкой температуре, что открывает возможность исследовать высокочувствительные соединения или низкотлетучие термостабильные материалы, а также анализировать новые соединения с неизвестными свойствами, синтезированные в малом количестве.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия; сканирующая зондовая микроскопия; сублимация; ТЭН; энергетические материалы

DOI: 10.30826/CE23160411

EDN: QTXML

Литература

1. Ewing R. G., Waltman M. J., Atkinson D. A., Grate J. W., Hotchkiss P. J. The vapor pressures of explosives // TRAC — Trend. Anal. Chem., 2013. Vol. 4. P. 35–48.
2. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв, 2014. № 7. С. 260–270. EDN: SGWSTB.
3. Price D. M. 2015. A fit of the vapours // Thermochim. Acta, 2015. Vol. 622. P. 44–50.
4. Verevkin S. P., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Heintz A. A. A new method for the determination of vaporization enthalpies of ionic liquids at low temperatures // J. Phys. Chem. B, 2011. Vol. 115. No. 44. P. 12889–12895.
5. Burnham A. K., Qiu S. R., Pitchimani R., Weeks B. L. Comparison of kinetic and thermodynamic parameters of single crystal pentaerythritol tetranitrate using atomic force microscopy and thermogravimetric analysis: Implications on coarsening mechanisms // J. Appl. Phys., 2009. Vol. 105. No. 10. P. 104312.
6. Pitchimani R., Burnham A. K., Weeks B. L. Quantitative thermodynamic analysis of sublimation rates using an atomic force microscope // J. Phys. Chem. B, 2007. Vol. 111. No. 31. P. 9182–9185.
7. Mridha S., Weeks B. L. Effect of Zn doping on the sublimation rate of pentaerythritol tetranitrate using atomic force microscopy // Scanning, 2009. Vol. 31. No. 5. P. 181–187.
8. Tung Y. S., Mu R., Ueda A., Henderson D. O., Curby W. A., Mercado A. The study of sublimation rates and nucleation and growth of TNT and PETN on silica and graphite surfaces by optical and atomic force microscopy and ellipsometry // Atomic force microscopy/scanning tunneling

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2020-803-П с ИОХ РАН).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, catherine.kos@yandex.ru

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, rgaynutdinov@gmail.com

³Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, anickolskaya@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, alla_pivkina@mail.ru

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, murayev.nikita@ya.ru

- microscopy 3 / Eds. S. H. Cohen, M. L. Lightbody. — New York, NY, USA: Springer, 2002. P. 135–152.
9. *Lee Y. J., Weeks B. L.* Investigation of size-dependent sublimation kinetics of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) micro-islands using in-situ atomic force microscopy // *Molecules*, 2019. Vol. 24. No. 10. P. 1895.
 10. *Kuchurov I. V., Fomenkov I. V., Zlotin S. G., Tartakovskiy V. A.* Synthesis of nitric acid esters from alcohols in a dinitrogen pentoxide/carbon dioxide liquid system // *Mendeleev Commun.*, 2012. Vol. 22. No. 2. P. 67–69.
 11. *Nečas, D., Klapetek P.* Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis // *Open Phys.*, 2012. Vol. 10. No. 1.
 12. *Muravyev N. V., Monogarov K. A., Melnikov I. N., Pivkina A. N., Kiselev V. G.* Learning to fly: Thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021. Vol. 23. No. 29. P. 15522–15542.
 13. *Fondren Z. T., Fondren N. S., McKenna G. B., Weeks B. L.* Crystallization kinetics of pentaerythritol tetranitrate (PETN) thin films on various materials // *Appl. Surf. Sci.*, 2020. Vol. 522. P. 146350.
 14. *Zhang G., Weeks B. L.* Inducing dendrite formation using an atomic force microscope tip // *Scanning*, 2008. Vol. 30. No. 3. P. 228–231.
 15. CRC handbook of chemistry and physics / Ed. D. R. Lide. — 85th ed. — CRC Press, 2014–2015. 2661 p.
 16. *Cady H. H., Larson A. C.* Pentaerythritol tetranitrate II: Its crystal structure and transformation to PETN I; an algorithm for refinement of crystal structures with poor data // *Acta Crystall. B — Struc.*, 1975. Vol. 31. No. 7. P. 1864–1869.
 17. *Östmark H., Wallin S., Ang H. G.* Vapor pressure of explosives: A critical review // *Propell. Explos. Pyrot.*, 2012. Vol. 37. No. 1. P. 12–3.
 18. *Hikal W. M., Paden J. T., Weeks B. L.* Simple method for determining the vapor pressure of materials using UV-absorbance spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*, 2011. Vol. 115. No. 45. P. 13287–13291.

Поступила в редакцию 20.11.2023