

桌面式激光驱动冲击波技术及其在含能材料 分子反应机制研究中的应用*

宋云飞, 郑朝阳, 吴红琳, 郑贤旭, 吴 强, 于国洋, 杨延强

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 利用小型化桌面式脉冲激光驱动冲击波可实现材料的快速动态加载, 具有成本低、实验重复频率高、加载速率超高等特点。介绍了桌面式激光驱动冲击技术的研究工作, 以及该技术在含能材料冲击点火分子反应机制研究中的应用。目前已搭建的纳秒激光驱动冲击波实验系统可以实现上升时间仅为几纳秒、峰值压力不小于 2 GPa 的超快动态加载, 并发展了相应的冲击特性表征技术。利用该实验系统, 研究了典型含能材料 RDX 的冲击感度, 发现冲击高压导致的分子内电荷转移是影响材料感度的关键因素, 高压下 RDX 分子杂环上的电子向 NO_2 转移并导致硝基的反应感度增加。该研究成果为认识 RDX 的冲击反应机制提供了一定的实验依据。通过现有的以及即将开展的工作, 希望能够建立一套完整的技术手段, 为从分子层次上研究含能材料的冲击反应机理提供实验支持。

关键词: 桌面式激光驱动冲击波技术; 含能材料; 冲击反应; RDX

中图分类号: O521.3; O521.2 **文献标识码:** A

压力作为改变物性的一个维度, 几乎所有材料在高压下都表现出比常压下更丰富的理化性质, 其中多数性质尚未被充分认识, 特别是在超高压以及多种极端条件相互耦合的情况下。因此, 高压科学在过去几十年中一直是凝聚态科学的前沿和热点。高压科学之所以能够成为一门相对独立的学科, 部分原因是由于高压的产生、探测以及材料在高压下的物性表征都需要专门的技术和精密的实验装置。对材料的高压加载通常可以分为静高压加载和动高压加载, 其中: 静高压加载用金刚石压砧(DAC)、大型六(八)面顶压机等, 探测材料在高压下的结构特征所用的最重要设施是同步辐射光源; 而动高压加载一般借助冲击波传播, 产生冲击波的手段包括高速碰撞、爆轰驱动、磁驱动、激光加载等^[1-3]。动态加载技术在含能材料反应机制研究中发挥着关键作用^[4-6], 这是由于炸药的引爆过程需要通过爆轰波的快速传播引发所有含能材料的反应。对于雷管、导弹战斗部等炸药产品, 尽管其装药方式各有不同, 但是其爆炸过程却有相通之处: 炸药被引信点火后在极短的时间内发生剧烈反应, 释放出的大量化学能转化为热能, 使反应区域瞬间达到高温高压状态; 反应区域生成的气体迅速膨胀, 压缩周围材料形成冲击波向周围传播, 而周围尚未发生反应的炸药在冲击波作用下, 温度和压力急剧上升并引发后续反应; 后续反应释放的能量叠加到冲击波的波前上, 维持冲击波以每秒几千米的速度无衰减地在炸药中传播, 并引发所有含能材料发生反应。在该反应模型中, 通常将快速传播的强冲击波及紧随其后的反应区加在一起统称为爆轰波。由此可见, 在炸药爆轰过程中, 冲击波是引起含能材料分子发生反应并实现反应自持的关

* 收稿日期: 2017-06-26; 修回日期: 2017-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(21673211, 11404307); 科学挑战计划(2016001)

作者简介: 宋云飞(1983-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事超快激光光谱技术研究. E-mail: songyunfei@caep.cn

通信作者: 于国洋(1982-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事含能材料在冲击加载下的分子响应特性研究.

E-mail: yuguoyang2010@126.com

杨延强(1967-), 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料分子反应动力学研究. E-mail: yqyang@caep.cn

键因素之一^[7-8]。

冲击引发含能材料反应这一现象人们早有认识,但是关于材料的反应机制,特别是分子层次的反应机制目前还没有公认的观点。冲击压缩作为一种宏观动态加载,其携带的机械能通过何种路径传递给分子并引起分子解离仍存在争议,从不同的基础出发往往得到完全不同的解释。例如:有些课题组从分子光化学反应角度考虑,认为含能材料的反应发生在分子的激发态,而动高压作用使分子能带间隙减小甚至闭合,从而使分子更容易被激发到激发态上进而发生解离^[9-10];若以含能材料的热解反应为出发点,则给出分子在基态发生解离的结论,冲击加载使材料产生大量的热声子,通过多声子上泵浦方式激发分子振动^[11-12],当分子某个化学键的振动足够强时即引起该键断裂。冲击引发含能材料分子反应是一个极端复杂且不可逆的过程,其中涉及力、热等多种条件的耦合,因此目前从分子水平上对含能材料冲击反应机制的认识十分有限。尽管如此,鉴于含能材料在国防安全领域中的重要意义,相关研究具有强烈的需求牵引,无论是新型材料研发,还是起爆过程的精确控制以及提高炸药安全性和可靠性方面,都越来越依赖于从分子及化学键层次上认识材料反应机理。

含能材料冲击反应机制的研究工作离不开动态加载技术。在各种动高压加载技术中,气炮等大型加载装置能够产生良好的平面冲击波形,从而在材料中施加理想的单轴压缩,在构建物态方程、探索冲击损伤特性等方面具有重要应用。利用强激光与材料的相互作用同样可以在材料中加载动高压,所实现的加载压力甚至达到太帕量级^[13-15],激光加载技术已成为全面核禁试后产生超高压最重要的手段之一。大型的激光系统,如美国的国家点火装置、中国的神光系列装置,在惯性约束聚变研究中发挥着关键作用。然而这些大型设备的体积庞大,建造及运行成本高昂。相比较而言,在含能材料冲击反应机制研究中并不需要特别高的冲击压力,而超快的压缩速率、灵敏的探测手段、高时间分辨率、冲击与探测设备之间良好的同步性都是必不可少的条件,因此小型化激光加载装置是非常合适的选择。

在过去的几年中,本课题组一直从事桌面式激光驱动冲击技术研究。该技术以小型桌面激光设备为基础,主要目的是希望借助该技术对含能材料在冲击作用下的微观点火机制进行研究。本文将介绍本课题组在激光驱动冲击波技术方面的一些研究成果,并以典型的含能材料——RDX 为例,说明激光驱动冲击技术在冲击响应机制研究中的应用。

1 桌面式激光驱动冲击波技术

1.1 激光冲击波的产生原理

利用激光实现对材料的动态加载是基于激光对材料的快速烧蚀^[16]。被烧蚀的材料通常选择金属,这是由于:金属具有良好的延展性,能够根据实验条件制备成箔片或薄膜等形状;此外,金属的烧蚀阈值较低,容易在激光作用下电离;更重要的是,金属对光具有很强的吸收作用,通常激光在金属中的穿透深度仅为纳米量级,从而有利于提高局域能量密度和压力加载速率。当脉冲激光作用在金属表面时,激光能量快速沉积,使材料表面温度升高。当激光的功率密度足够高(大于 10^8 W/cm^2)时,金属表面快速熔化、汽化进而发生电离,高密度等离子体快速膨胀并向外喷射,其反作用力直接作用于烧蚀后的材料表面,从而产生冲击波向材料内部传播。

如图 1 所示,目前利用激光驱动冲击波技术对材料施加动态高压加载主要采用两种方式:(1)直接烧蚀加载方式,即烧蚀金属层直接覆盖在被加载材料表面,激光完全烧蚀掉金属层,等离子体膨胀压力直接作用在被加载材料上,如图 1(a)所示;(2)飞片加载方式,即采用较厚的金属箔片作为烧蚀材料,金属箔片与被加载材料间隔一定距离,两种材料中间保持真空,如图 1(b)所示,激光烧蚀掉金属箔表

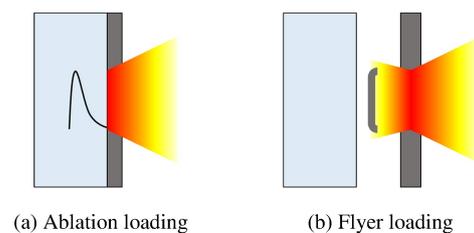


图 1 激光加载动高压原理示意

Fig. 1 Principle of laser loading dynamic high pressure

层,膨胀等离子体的压力将金属箔片的剩余部分剪切下来,形成高速飞片,飞片经过一段距离的加速飞行后撞击被加载材料实现动态加载。直接烧蚀加载方式简单易行,但产生的冲击压力相对较低;飞片加载方式能够充分利用等离子体膨胀的动能驱动高速飞片,产生的冲击压力更高,但是即使在真空中飞行,飞片的平整度和飞行姿态也难以保证,所产生的动高压稳定性较差。在实验中选择何种方式加载需要根据实际需求确定。

1.2 实验装置及特点

图 2 为本课题组搭建的激光驱动冲击波实验装置示意图。在该装置中使用两台 Nd:YAG 纳秒激光器作为光源,其中一台(Quantel YG980)输出 1064 nm 的基频光,单脉冲的最大能量为 2 J,脉冲能量衰减器后聚焦在样品表面的金属层上,峰值功率密度可达 10^{11} W/cm²,在实际应用中 0.1 J 的能量即可产生可探测的冲击波。目前,系统中采用自发拉曼光谱探测样品对冲击加载的响应,自发拉曼光谱能够直接反映分子结构的变化情况。在后续改进计划中,系统的探测端将逐渐整合非线性光学手段及干涉测速技术。另一台激光器(Powerlite 8010)输出 532 nm 的倍频光,用于激发样品的自发拉曼散射。两台激光器之间通过数字延迟发生器(DG535)控制相对延迟,延迟控制精度达到皮秒量级,理论上最大相对延迟时间可以任意长。该系统的时间分辨率主要取决于 532 nm 探测光的脉冲宽度,目前为 7 ns,能够满足探测冲击高压加载及卸载动力学过程的需要。图 2 还展示了冲击靶的结构,其中采用直接烧蚀加载方式。烧蚀金属层采用铝,烧蚀层的厚度由 1064 nm 激光的能量决定,通常在 1~20 μ m 之间,制备方法可以选用溅射成膜(薄膜)或金属箔附着(厚膜)。将含能材料样品固定在金属烧蚀层与玻璃盖片之间,所产生的拉曼散射信号由光纤收集,经光谱仪(Jobin Yvon iHR550)分光后利用 Andor DH740 型 ICCD(Intensified Charge-Coupled Device)进行探测,ICCD 通过数字延迟发生器触发,以保持与 532 nm 的探测脉冲同步。由于动高压加载通常使样品发生不可逆反应或损伤,因此样品由二维位移台控制移动,保证每一个激发脉冲都能够照射在全新的位置上。

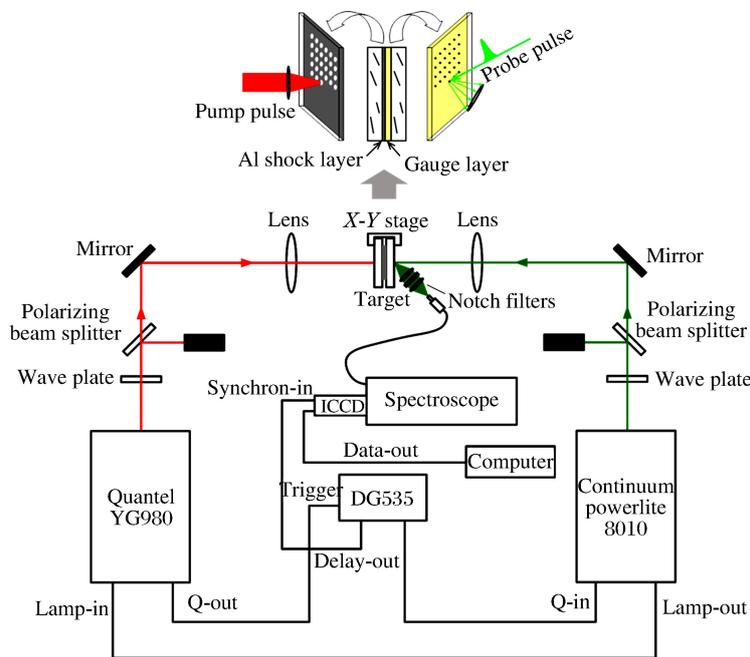


图 2 激光驱动冲击波实验装置

Fig. 2 Setup of laser driven shock wave technique

上述桌面式激光驱动冲击加载装置具有与大型高压加载装置完全不同的特点。(1) 装置设备简单,仅需要数平方米的桌面级空间即可满足设备的安放、搭建,运行成本低廉。(2) 加载重复频率高。

由于单发激光脉冲即可产生一次加载,因此加载实验的重复频率最高达到每秒数十次,样品的探测光谱可以通过多次累加提高信噪比。例如,对于本实验系统所采用的自发拉曼光谱探测,尽管原则上所有材料都存在拉曼效应,但是自发拉曼散射往往较弱,只有在多次累加平均的情况下才能有效分辨。(3) 冲击波携带能量小,产生 10 GPa 的冲击压力仅需要几焦耳的激光脉冲,因此冲击波对样品的破坏程度较轻,可以对加载后的效果进行离线检测。(4) 激光驱动冲击最重要的特点是压力加载速度快,利用超短脉冲激光可以实现几十皮秒的超快压力加载^[17],与凝聚相材料中因分子间相互作用而导致的各种动力学过程基本在同一时间尺度上。这一特点对于研究冲击作用下材料的分子动力学过程至关重要。综合以上激光驱动冲击技术特点,可以发现,尽管受到激光自身能量分布以及烧蚀过程复杂性的限制,导致在实际应用中很难控制冲击波形实现良好的平面加载,但是该技术非常适合从分子层次上研究材料在动高压作用下的演化动力学过程,如冲击相变、冲击反应及损伤生长机制等。

2 研究进展

2.1 激光驱动冲击波特性表征

与普通的弹性波相比,冲击波最显著的特征是具有陡峭的冲击前沿。在冲击前沿处,体系的状态参量发生快速变化,这正是“冲击”的物理内涵。动态加载过程的许多重要参量都体现在冲击前沿的特征上,如材料的应变率、峰值压力等,因此如何表征冲击波特征是一个关键问题,同时也是利用该技术开展研究工作的基本前提。如前所述,激光驱动冲击技术的一个重要特点是超快加载速率,在本实验装置中由于采用了纳秒脉冲产生冲击波,因此动高压加载的上升时间同样也为纳秒量级。为了能够用拉曼光谱表征冲击前沿特征,本课题组提出了一种通过拟合光谱线形获得冲击特征参量的实验方法^[18]。

在压力作用下材料的拉曼光谱发生移动(通常为蓝移),因此可以将拉曼谱线的移动量作为测量体系压力的标尺(在较低的压力范围内,二者之间存在正比关系)。在本实验装置中,产生冲击的激光光斑直径一般为毫米量级,而被加载样品的厚度通常为百微米量级,在此传播距离下,可以近似地认为冲击波以平面波形式传播,因此只考虑冲击波传播方向(x)上的压力变化。当冲击波在探测层中传播时,在 t 时刻,样品层中不同位置将受到不同强度的高压作用,因此测得的拉曼谱线中包含多种压力成分的贡献,谱线形状将发生明显变化。一般来说,冲击卸载过程比加载过程慢得多,因此假设冲击前沿在层中传播的短时间内不存在压力卸载的影响。假设拉曼光谱具有高斯线形,同时用“山坡函数”描述 t 时刻样品层中的压力分布

$$p(x, t) = A \left(1 - \frac{x - x_s}{w + |x - x_s|} \right) + B \quad (1)$$

式中: x_s 表示 t 时刻冲击前沿所在位置; w 是与冲击前沿上压力梯度有关的参数; A 为冲击波的半峰值压力; B 为冲击波未到达时的初始压力,在常压下可以认为 $B=0$ 。(1)式给出了被加载样品中任意位置 x 处的压力,该位置处样品材料发射的拉曼光谱会因压力 p 而发生一定的频移。设样品层的厚度为 L ,综合所有位置对拉曼光谱的贡献,可以得到总的拉曼光谱线形

$$S(\nu, t) = C \left\{ \int_0^{x_s} \exp \left\{ - \left[\frac{\nu - \nu_0 - \alpha p(x, t)}{\nu_{D_s}} \right]^2 \right\} dx + \int_{x_s}^L \exp \left\{ - \left[\frac{\nu - \nu_0 - \alpha p(x, t)}{\nu_{D_0}} \right]^2 \right\} dx \right\} + D \quad (2)$$

式中: ν_0 表示常压下拉曼谱线的峰位, α 为压力与谱线频移之间的比例系数, ν_{D_0} 和 ν_{D_s} 分别表示常压和高压下谱线的宽度, C 和 D 是与实验有关的常数。(2)式是一个带参数的表达式。利用该式对实验获得的拉曼光谱线形进行拟合即可确定其中的各个参数,进而获得样品层中的压力分布情况和波前特征。

利用上述方法,以多晶萘为样品,得到了激光冲击波在样品中传播时的特征参数^[19]。冲击靶采用图 2 所示的结构,其中样品层为多晶萘粉末和环氧胶的混合物,厚度为 120 μm 。1064 nm 激光的单脉冲能量为 600 mJ,焦斑直径约 2 mm;探测光能量为 10 mJ,焦斑直径为 200 μm 。重点考察萘位于 1404 cm^{-1} 处的拉曼模式(对应苯环的呼吸振动)。图 3 给出了该模式在激光加载条件下的时间分辨拉曼光谱,其中:图 3(a)和图 3(b)分别表示压力加载过程中各时刻的光谱线形及对应的压力分布,图 3(c)

和图 3(d)则分别表示压力卸载情况。从图 3 中可以得到,整个动态过程持续约 250 ns,压力加载速率远远高于卸载过程。由压力分布的变化情况可以确定,冲击波的峰值压力约为 2 GPa,在样品中的传播速度约为 2.45 km/s,波前处的压力上升时间约为 3 ns,波前的空间宽度约为 7.35 μm 。可以看出,利用激光加载技术实现了在几纳秒内压力上升 2 GPa 的超快加载速率,同时该实例也说明通过光谱线形拟合方法可以有效得到激光加载过程中的多项关键指标。

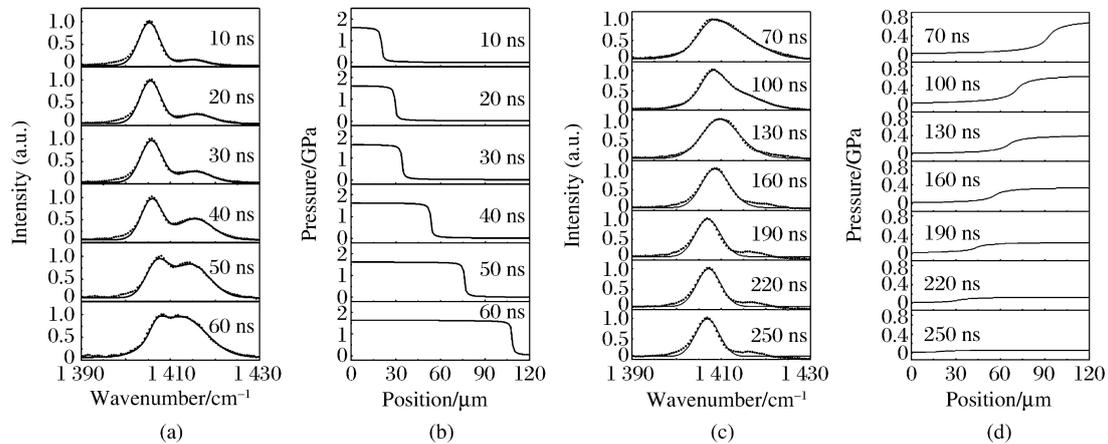


图 3 蒽-环氧胶混合样品在激光加载条件下的时间分辨拉曼光谱及对应的样品层压力分布

Fig. 3 Time-resolved Raman spectra of anthracene-adhesive sample under laser shock loading and the corresponding pressure distribution in the sample layer

需要说明的是,在冲击波作用下,样品中除了压力上升外,体系温度也随之升高,并因此对分子的拉曼频移产生影响。以上述蒽的苯环呼吸振动模式为例,当温度升高时,该模式仅发生了轻微的红移(与压力导致的蓝移相反),而谱线宽度却表现出明显的展宽。因此,在我们提出的分析方法中忽略了温度导致的微小红移的影响,而只考虑谱线展宽作用。在(2)式中, ν_{D_0} 和 ν_{D_s} 分别代表了冲击前、后的谱线宽度,通过拟合可知,冲击前谱线宽度约为 5.5 cm^{-1} ,而冲击后展宽为 8.5 cm^{-1} ,说明体系温度升高了约 100 K。

2.2 含能材料 RDX 的冲击感度研究

如前所述,在含能材料的爆轰过程中,冲击波是引起分子反应的一个关键因素。借助气炮等大型加载装置,目前已经能够比较精确地测量炸药体系在动态压缩条件下的多种力学性质,如 p - v (压力-比容)曲线等,然而对于含能材料分子在冲击作用下的化学特性变化,目前所掌握的信息仍十分有限。为此,本课题组利用激光驱动冲击技术,结合第一性原理计算,研究了含能材料 RDX 在动态加载下的分子响应,从分子内电荷转移角度分析动高压对分子反应活性的影响。RDX 是一种在武器战斗部中经常使用的高爆含能材料,尽管其分子结构并不复杂,但是当前对 RDX 的冲击解离机制仍然缺乏清晰的认识。该工作将有助于认清 RDX 的点火机理以及影响炸药安全性和可靠性的因素。

在本实验中仍采用图 2 所示的冲击靶结构,其中样品层为 RDX 粉末与酒精的悬浊液,酒精的作用是在晶体粉末之间传递压力。为了避免冲击引发 RDX 反应损坏样品,在实验中控制激发脉冲能量不超过 300 mJ。实验结果如图 4(a)所示,其中给出了 RDX 各个振动模式的峰位随延迟时间的变化情况。压力加载及卸载的整个动态过程持续约 200 ns;根据拉曼光谱的峰位移动,可以确定体系的峰值压力约为 1 GPa。从图 4(a)中可以看出,所有观测到的拉曼谱线在 200 ns 以后都恢复到原位置,光谱中并没有出现不可逆的变化或新谱线,说明 RDX 分子在该冲击压力下没有发生分解。图 4(b)中给出了通过第一性原理计算得到的 RDX 单晶拉曼模式随压力变化的情况。理论计算结果与实验结果基本符合,说明理论计算采用的方法以及优化后得到的晶体结构具有较高的可靠性。

根据理论计算结果,得到了 RDX 分子中各化学键的键长以及各个基团上的电荷分布随压力变化的情况,如图 5(a)和图 5(b)所示。从图 5(a)中可以看出,多数化学键的键长在压力作用下缩短,其中

N—N 键的键长对压力最敏感。唯一例外的情况是 N5—O4 键的键长随着压力的升高而变长,导致该键在高压作用下因稳定性越来越差而发生断裂。需要说明的是: α 相下 RDX 分子不是平面结构,3 个 NO_2 分布于 C-N 杂环的两侧,整个分子呈“椅式”结构,而变长的 N—O 键则位于单独处于一侧的 NO_2 上,即 N5 所对应的硝基。从分子内电荷分布上看,如图 5(b)所示的 C-N 杂环和 3 个硝基上的电荷分布随压力变化情况,由于理论计算的是正电荷密度,因此电荷密度增加意味着电子密度减小。当压力升高时,分子间距的缩短影响了分子体系的势能面结构,使 C-N 杂环上的电子密度逐渐降低,而 3 个 NO_2 上的电子密度均逐渐增大,说明高压作用使电子由杂环向硝基上转移。其中,电子密度增加最显著的正是与 N5 对应的硝基,与图 5(a)所示的键长变化结果相呼应。在高压下电子向 N5 硝基上转移,导致该硝基上的电负性增强,化学键内部的排斥力增大,导致该硝基中的 N—O 键伸长,降低了该键断裂所需跨越的势垒,即该化学键的活性变强。这与文献[20]中所报道的 RDX 在高压下变得更敏感的实验结果相符合。

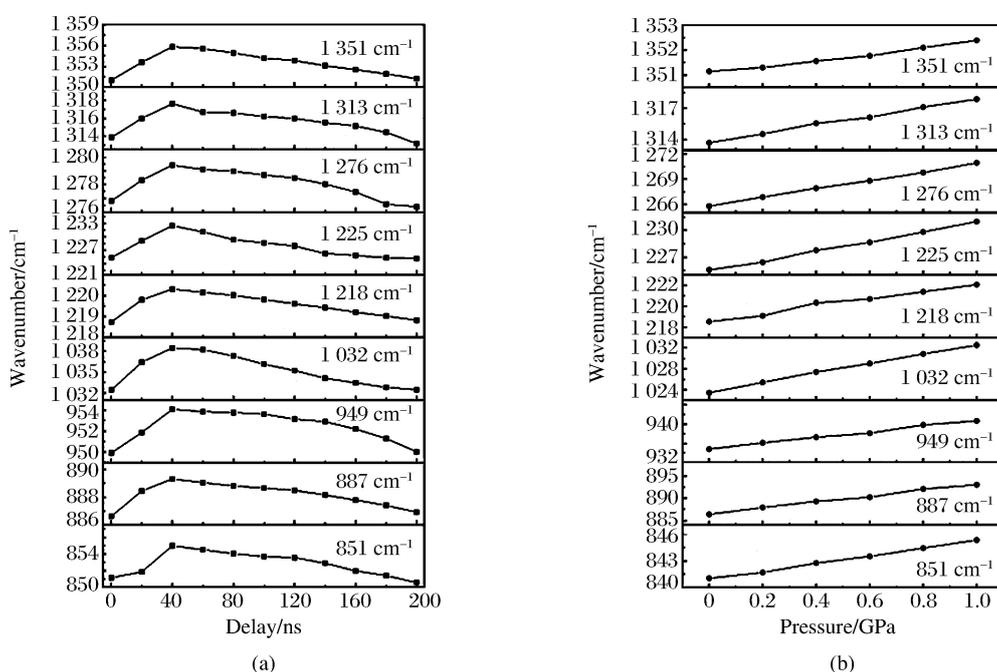


图 4 (a) 激光加载下 RDX 各拉曼模式的峰位移动趋势, (b) 第一性原理计算得到的 RDX 单晶在 0~1 GPa 的拉曼频移

Fig. 4 (a) Change of RDX Raman modes under laser shock loading; (b) Raman shift of RDX single crystal in the pressure range of 0-1 GPa obtained by first principle calculation

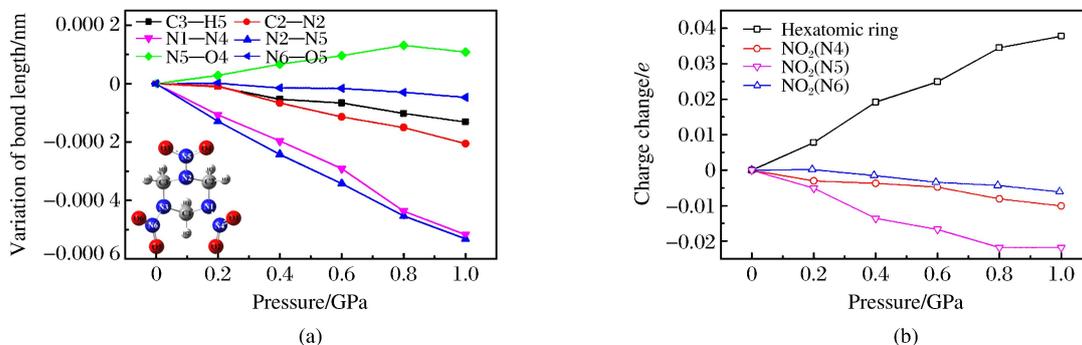


图 5 RDX 分子中各个化学键键长以及苯环和硝基上的电荷密度随压力增大的变化趋势

Fig. 5 Changes of bond length in the RDX molecules and charge density on phenyl and nitro group with the increase of pressure

根据以上分析可以得出:冲击压力作用导致 RDX 的感度增大,而引起冲击感度增大的微观机制则是压力诱导的分子内电子转移以及由此导致的 N—O 键伸长。当然,含能材料的冲击点火是一个非常复杂的过程,是压力、温度等多种因素相互耦合的结果,本实验给出的结论说明压力导致的感度增加是其中一种重要的因素。

3 总结与展望

在过去几年工作中,本课题组搭建了以纳秒脉冲激光为激发源的激光驱动冲击波实验系统。该系统为小型桌面式系统,利用激光对金属的烧蚀产生冲击波,通过特定的样品结构设计,可在被冲击材料中实现每纳秒数吉帕的超快动高压加载。激光冲击技术的特点决定了其在含能材料冲击点火反应机制研究中具有重要的应用价值。含能材料分子会在冲击波作用下发生解离,而解离的具体机制是武器应用研究中亟待解决的关键问题。本课题组以典型的高爆含能材料 RDX 为样品,通过激光驱动冲击波加载动高压并结合第一性原理计算,研究了 RDX 分子的冲击感度。结果表明,RDX 分子结构在动态压缩作用下发生改变,而分子结构变化导致电子从 C-N 杂环向 NO_2 转移,引起 N—O 键伸长。因此,冲击波的作用增加了 N—O 键的反应感度,使其更容易在其他外界条件的影响下发生断裂。这一研究成果从分子层次上解释了压力对 RDX 冲击感度的影响机制,加深了对含能材料冲击点火机理的认识。

未来计划从两方面深入挖掘激光驱动冲击技术的潜力。(1)在现有系统的基础上引入飞秒脉冲激光作为激发光源。在现有系统中,冲击波的产生和探测都采用纳秒脉冲,系统的时间分辨率为纳秒量级,虽然足以监测冲击加载和卸载的完整过程,但是对于更快的振子-声子耦合等微观过程,纳秒量级的分辨率远远不够,采用飞秒脉冲激光可以解决这一问题。例如,美国的 Tas 等^[17]报道利用皮秒脉冲激光可以产生上升时间为 25 ps 的冲击前沿,这和分子与热库之间达到热平衡的时间尺度^[21]相仿。此外,采用飞秒脉冲激发冲击波还具有另一个优势,即可以同时引入非线性光谱探测技术。当前的系统中采用自发拉曼光谱作为探测手段,众所周知,自发拉曼效应的量子效率很低,采用飞秒脉冲激发冲击波时必须大幅降低样品层厚度,从而严重影响自发拉曼散射的发光强度。利用飞秒脉冲作为探测光时,借助飞秒脉冲更高的光场强度,可以激发样品的非线性效应;而利用非线性光谱技术(如相干反斯托克斯拉曼光谱等)探测样品对冲击加载的响应时,不仅可以获得更高的光谱信噪比,而且能够获取分子化学键变化的动力学信息。(2)采用飞片加载方式加载动高压。当前的实验中用来产生冲击波的方式是直接烧蚀金属铝,然而相比较而言,在相同的激发脉冲能量下,飞片撞击可产生更高的峰值压力。但是,激光驱动飞片加载技术的难点在于如何保证飞片的平整度以及如何实验过程中实时监测飞片的飞行姿态。在后续工作中,将通过高斯激光脉冲进行整形处理,同时引入闪光摄影技术逐步解决以上问题。

综上所述,本文中所介绍的桌面式激光驱动冲击波技术具有与大型加载技术完全不同的独特优势,适用于从分子层次上解析含能材料的冲击响应特性,在冲击化学领域具有巨大的潜在应用空间。本课题组在该技术研究上已有初步成果,未来将在现有工作的基础上逐步改进并扩充激光驱动冲击波技术能力,使其具备更高的时间分辨能力和探测灵敏度。作为大型加载手段的重要补充,小型化激光加载技术将有助于深入研究含能材料点火过程的分子反应机制。

参考文献:

- [1] 陈源福,刘福生,张宁超,等.瞬态激光拉曼光谱测量系统及其在苯冲击压缩实验中的应用[J].高压物理学报,2013,27(4):505-510.
CHEN F Y, LIU F S, ZHANG N C, et al. Measurement system of transient raman spectroscopy and its application to benzene under shock compression [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(4): 505-510.
- [2] 文尚刚,孙承纬,赵锋,等.多级爆轰驱动——研究超高速碰撞的一种新的加载技术[J].高压物理学报,2000,

- 14(1):22-27.
- WEN S G, SUN C W, ZHAO F, et al. Multi-stage detonation system — a new loading technology for studying hypervelocity impact [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2000, 14(1):22-27.
- [3] 孙承伟, 赵剑衡, 王桂吉, 等. 磁驱动准等熵平面压缩和超高速飞片发射实验技术原理、装置及应用 [J]. *力学进展*, 2012, 42(2):206-219.
- SUN C W, ZHAO J H, WANG G J, et al. Progress in magnetic loading techniques for isentropic compression experiments and ultra-high velocity flyer launching [J]. *Advances in Mechanics*, 2012, 42(2):206-219.
- [4] WINEY J M, GUPTA Y M. Shock-induced chemical changes in neat nitromethane: use of time-resolved Raman spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(50):10733-10743.
- [5] PATTERSON J E, DREGER Z A, GUPTA Y M. Shock wave-induced phase transition in RDX single crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(37):10897-10904.
- [6] YANG Y Q, WANG S F, SUN Z Y, et al. Propagation of shock-induced chemistry in nanoenergetic materials: the first micrometer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(7):3667-3676.
- [7] TOKMAKOFF A, FAYER M D, DLOTT D D. Chemical reaction initiation and hot-spot formation in shocked energetic molecular materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(9):1901-1913.
- [8] SAKATA J, WIGHT C A. Shock-initiated chemistry of energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(17):6584-6588.
- [9] KUKLJA M M. On the initiation of chemical reactions by electronic excitations in molecular solids [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 76(3):359-366.
- [10] BHATTACHARYA A, BERNSTEIN E R. Nonadiabatic decomposition of gas-phase RDX through conical intersections: an ONIOM-CASSCF study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(17):4135-4147.
- [11] CHEN S, TOLBERT W A, DLOTT D D. Direct measurement of ultrafast multiphonon up-pumping in high explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(32):7759-7766.
- [12] HONG X H, CHEN S, DLOTT D D. Ultrafast mode-specific intermolecular vibrational energy transfer to liquid nitromethane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(22):9102-9109.
- [13] KOENIG M, FARAL B, BOUDENNE J M, et al. Relative consistency of equations of state by laser driven shock waves [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(12):2260-2263.
- [14] TAKAMATSU K, OZAKI N, TANAKA K A, et al. Equation-of-state measurements of polyimide at pressures up to 5.8 TPa using low-density foam with laser-driven shock waves [J]. *Physical Review E*, 2003, 67(5):056406.
- [15] COTTET F, HALLOUIN M, ROMAIN J P, et al. Enhancement of a laser-driven shock wave up to 10 TPa by the impedance-match technique [J]. *Applied Physics Letters*, 1985, 47(7):678-680.
- [16] DEVAUX D, FABBRO R, TOLLIER L, et al. Generation of shock waves by laser-induced plasma in confined geometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(4):2268-2273.
- [17] TAS G, FRANKEN J, HAMBIR S A, et al. Ultrafast Raman spectroscopy of shock fronts in molecular solids [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(24):4585-4588.
- [18] SONG Y F, ZHENG X X, YU G Y, et al. The characteristics of laser-driven shock wave investigated by time-resolved Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(3):345-348.
- [19] YU G Y, ZHENG X X, SONG Y F, et al. Observation of laser-driven shock propagation by nanosecond time-resolved Raman spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(3):033102.
- [20] DANG N C, DREGER Z A, GUPTA Y M, et al. Time-resolved spectroscopic measurements of shock-wave induced decomposition in cyclotrimethylene trinitramine (RDX) crystals: anisotropic response [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(43):11560-11566.
- [21] DEAK J C, IWAKI L K, DLOTT D D. Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: ultrafast IR-Raman spectroscopy of nitromethane [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(8):971-979.

A Desktop Laser Driven Shock Wave Technique and Its Applications to Molecular Reaction Mechanism of Energetic Materials

SONG Yunfei, ZHENG Zhaoyang, WU Honglin, ZHENG Xianxu,
WU Qiang, YU Guoyang, YANG Yanqiang

*(National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics,
Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China)*

Abstract: The miniature desktop pulse laser equipment can be used to drive shock wave and load dynamic high pressure (DHP) in materials, a technique marked by its low cost, high experimental repetition frequency and ultra high loading rate. The present paper presents the work we have done so far on the desktop laser driven shock wave technique and its corresponding application in exploring the molecular reaction mechanism of energetic materials under shock. We have built an experimental system using nanosecond laser pulses and developed a method to characterize the features of shock wave. The laser driven shock wave obtained in our experiment has a rise-time of only a few nanoseconds and a peak pressure of no less than 2 GPa. This experimental system has been used to study the shock sensitivity of the typical energetic materials RDX. It was found that the intramolecular charge transfer induced by DHP is a key factor influencing the sensitivity. Under high pressure, the electrons on the C-N heterocycle will transfer to the nitro group, leading to the increase of the sensitivity of NO_2 . This result can provide experimental reference for understanding the shock ignition mechanism of RDX. Through the present and the future subsequent work, we expect to develop a comprehensive experimental technique that can support the investigation about the shock ignition mechanism of energetic materials on the molecular level.

Keywords: desktop laser driven shock wave technique; energetic materials; shock reaction; RDX