

Основным источником информации чувствительности энергетических материалов (ЭМ) к механическим воздействиям до сих пор остаются экспериментальные методы оценки чувствительности на копрах К-44-2 и К-44-3. Однако эти испытания всегда связаны с проведением большого числа трудоемких опытов. В этой связи, прогнозирование показателей чувствительности ЭМ является весьма важной задачей и имеет большое практическое значение. Из литературы известно, что в расчетных методах оценки чувствительности ЭМ применяются различные квантово-химические методы, в основе которых лежит расчет молекулярных параметров, которые характеризуют внутри и межмолекулярные взаимодействия в ЭМ. В работах [1, 2] расчет чувствительности ведется на основе величин средней резонансной энергии особенностей распределения поверхностных электростатических потенциалов. На основании величин и знаков зарядов можно определить наиболее вероятные направления электрофильных, нуклеофильных и радикальных атак. В работе [2] с помощью квантово-химического метода AM1 определены набор собственных значений и энергетических уровней, на которых размещены все электроны молекул ЭМ, а также полные заряды на атомах. Полные заряды на атомах вычислялись по методу Малликена: $q_I = \frac{Z_I - N_I}{N_I}$, где q_I - полный заряд на атоме I (эффективный заряд); Z_I - заряд ядра атома I; N_I - полное число электронов, приписываемое атому I. Малликен предложил оценивать электронные заселенности атомов путем деления заселенности перекрывания орбиталей между рассматриваемой парой атомов поровну. Тогда полное число электронов, приписываемое атому I, равно: $N_I = \sum_a P_{\alpha}(I)$, где $P_{\alpha}(I)$ - электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме I; $S_{\alpha\beta}(I, J) = \sum_a P_{\alpha}(I) P_{\beta}(J)$ - электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , центрированных на атомах I и J. Интеграл перекрывания равен $S_{\alpha\beta}(I, J) = 1$, если $\alpha = \beta$, $I = J$. В методе Камлета и Адольфа [3] чувствительность к удару линейно связана с величиной кислородного баланса ЭМ следующим уравнением: $\ln K_{B100} = a_1 + a_2 \cdot h_{50}$, где константы a_1 и a_2 имеют определённые значения для различных классов ЭМ вида $C_nH_mN_cO_d$; h_{50} - высота, при которой вероятность взрыва равна 50 %; K_{B100} - кислородный баланс ЭМ. В работе [4] значения чувствительности рассчитывали с помощью средней резонансной энергии E_R с помощью уравнения вида: $\ln K_{B100} = E_R \cdot \beta_{0AB} \cdot S_{\mu\nu}$, где E_R для пары атомов A и B равна: $E_R = \frac{E_{AB}}{2}$, где E_{AB} - порядок связи; β_{0AB} - резонансный интеграл; $S_{\mu\nu}$ - интеграл перекрывания. В работе [5] для прогнозирования чувствительности ЭМ, используются параметры, связанные с особенностями распределения поверхностных электростатических потенциалов в молекуле ЭМ. Приблизительный электростатический потенциал V_M был рассчитан ими в средней точке относительно каждой связи, используя частичные заряды для всех атомов в молекуле, а не только для двух атомов (углерода и азота), создающих связь C-N в C-NO₂, как это сделано в работе [4]: $V_M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{r_i}$, где n - число атомов в молекуле; N число связей в молекуле, для которых были рассчитаны

электростатические потенциалы в средней точке связи; q_j - частичный заряд на каждом атоме; r_{ij} - расстояние от середины i -ой связи к j -му атому. В последнее время для прогнозирования чувствительности ЭМ к удару стали использоваться расчетные модели, в которых чувствительность того или иного ЭМ связывается с величиной заряда на наиболее удаленной от состава молекулы (а значит наиболее уязвимой для электронной атаки) нитрогруппе. В работах [6,7] определена корреляция между зарядом на нитрогруппе QNO₂, полинитросоединений наиболее удаленной от соответствующего атома углерода в молекуле и экспериментальными значениями чувствительности. Нитрогруппы в молекуле полинитросоединений имеют большой потенциал для привлечения электронов, этот потенциал может быть выражен через заряд нитрогруппы QNO₂. Чем больше заряд на нитрогруппе, тем больше её способность привлечь электрон и тем меньше устойчивость молекулы. На практике чаще пользуются полуэмпирическими методами, в которых используют приближенные эмпирические формулы и известные из экспериментов параметры атомов. Полуэмпирические расчеты в настоящее время проводят в валентных приближениях CNDO, INDO и NDDO [6]. В этих приближениях расчет проводится только для валентных электронов, а электроны внутренних оболочек включают в остов молекулы; используют минимальный базис; пренебрегают значительной частью кулоновских интегралов. Последнее допущение является наиболее существенным и позволяет значительно упростить расчет. В последние годы наиболее широко из полуэмпирических используют MNDO-подобные методы, к которым относят MNDO [8], AM1 [9] и PM3 [10]. Все три метода незначительно отличаются друг от друга и дают примерно одинаковые результаты. Подробный обзор применения MNDO-подобных методов к различным задачам приводится в работе [6]. Особенностью метода AM1 является несколько лучшее описание межмолекулярных взаимодействий, тогда как в методе PM3 разработаны параметры для большего числа элементов, в т.ч. и металлов. Следует отметить, что в MNDO-подобных методах рассматриваются только s- и p-орбитали, хотя в настоящее время ведутся работы по включению в них d-орбиталей. Для квантово-химических расчетов молекулярных взаимодействий в ЭМ применялся современный MNDO-подобный полуэмпирический метод AM1. Подробный обзор применения данного метода приводится в работе [6]. Так, в работе [11] была использована данная модель, она имеет хорошую сходимость расчетных данных с экспериментом, и может быть использована при прогнозе чувствительности разрабатываемых перспективных ЭМ и составов. Таким образом использование современных методов квантовой химии позволяет прогнозировать с достаточно высокой точностью уровень чувствительности ЭМ к механическим воздействиям, что позволит усовершенствовать процесс создания новых энергонасыщенных веществ с заданным уровнем чувствительности.