

Введение В настоящее время в расчетных методах оценки чувствительности энергетических материалов (ЭМ) применяются различные квантово-химические методы, в основе которых лежит расчет молекулярных параметров, которые характеризуют внутри и межмолекулярные взаимодействия в ЭМ [1]. Однако во многих известных моделях расчета чувствительности, где используются квантово-химические методы, проводят расчет одной молекулы ЭМ и на основании этого расчета получают значения молекулярных дескрипторов, которые не учитывают вклад соседних молекул ЭМ. А так же при расчетах в этих моделях используются молекулы геометрия которых получена так же расчетным способом. В данной работе начальная геометрия молекул (расстояния между атомами, валентные и торсионные углы) была получена на основании данных рентгеноструктурного анализа, и для просчета использовалась не одна молекула, а кластер, состоящий из нескольких молекул (от 4 до 24 молекул). Расчетная часть Квантово-химические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом квантовой химии AM1 [2]. Спиновая мультиплетность молекул равнялась единице, что соответствует их основному энергетическому состоянию. Приведенные в работе молекулы ЭМ являются жесткими реагентами [3]. Известно, что положение реакционных центров в жестких реагентах определяется зарядами на их атомах. Поэтому в работе произведен расчет распределения зарядов на атомах исследуемых молекул ЭМ по Малликену [4], на основании величин и знаков зарядов можно определить наиболее вероятные направления электрофильных, нуклеофильных и радикальных атак. В таблице 1 приведены параметры чувствительности к механическим воздействиям исследуемых, а также некоторых ЭМ совместно с квантово-химическими расчетами. Таблица 1 - Зависимость чувствительности индивидуальных ЭМ от величины заряда на нитрогруппах

Название ЭМ	QNO2	наиб. отд., -е	Длина связи, С(N)- NO2, Å	ЧУ (частота), % ЧУ (НП) мм ЧТ (НП) МПа
TATB	-0,19	1,4794	0 400 800	TNT -0,1 1,4988 4-8 100 350 Fox-7 -0,119 1,4728 0-12 150 400 CL-14 -0,156 1,4758 16-24 120 250 HNS -0,1 2,3461 68 90 200 RDX -0,036 1,4175 88 70 200 HMX -0,018 1,4262 100 70 200 CL-20 0,03 1,4225 100 50 180

В работе [5] рассчитаны эффективные энергии взаимодействия функциональных групп в исследуемых соединениях. Показано, что в HMX энергии взаимодействия положительные, т.е. имеет место дестабилизация молекул за счет взаимодействия нитрогрупп. В TATB, CL-14 и Fox-7 взаимодействие аминных и нитрогрупп между собой приводят к отрицательной величине энергии взаимодействия, т.е. к стабилизации молекулы. Согласно данным таблицы 1, а так же результатам работ [6], первоначальным и ключевым актом разложения гетероциклических нитроаминов является отрыв нитрогруппы от «остова» молекулы ЭМ. Нитрогруппы в молекулах полинитросоединений имеют большой потенциал для привлечения электронов и этот потенциал может быть выражен через заряд, сосредоточенный на нитрогруппе (QNO2) [7]. Чем больше заряд на

нитрогруппе, тем больше вероятность (присоединив электрон) оторваться от остова молекулы. В работах [6,7] показана связь между зарядом на нитрогруппах в молекулах полинитросоединений и их чувствительностью к ударному импульсу. Так, с увеличением заряда на наиболее отдаленной от «остова» молекулы ВВ нитрогруппе, чувствительность ЭМ к удару возрастает. Согласно расчетам, проведенным в работе [3], наименьшими значениями зарядов обладают нитрогруппы, ближайшими соседями которых являются атомы водорода -NH₂ групп. В кристаллах НМХ -NH₂ группы отсутствуют, а наибольшими значениями QNO₂ обладают наиболее удаленные от остова молекулы или кластера -NO₂ группы. Было показано [3,8], что если ввести в контакт концевую -NO₂ группу молекулы или кластера ЭМ с одной стороны, и концевую -NH₂ группу молекулы или кластера МЧЭМ, возможно уменьшить заряд на -NO₂ группе, тем самым уменьшить её электроноакцепторные свойства и повысить стабильность молекулы или кластера в целом. В работе применялись молекулярные кластеры, состоящие из молекул НМХ, CL-14, TATB, Fox-7. При составлении квантово-химических моделей молекулярных кластеров применялась теория диполь-дипольного взаимодействия [9], согласно которой между молекулами, обладающими (в силу несимметричного распределения зарядов) постоянными дипольными моментами, возникает ориентационное взаимодействие. Первоначальная геометрия молекул в кластере задавалась из данных РСА, расстояние между атомами концевых групп соседних молекул составляло 2-3Å, молекулы НМХ и МЧЭМ (CL-14, TATB, Fox-7) ориентировались по отношению друг к другу по типу «голова к хвосту» (-NO₂ группа НМХ располагалась в одной плоскости с -NH₂ группой CL-14, TATB, Fox-7). Энергия электростатического притяжения молекул принималась выше энергии их теплового движения. Полученные данные использовались для расчета распределения зарядов в молекулах исследуемых ЭМ в кластерах. Расчет распределения зарядов на нитрогруппах для молекулярных кластеров, состоящих из двух молекул ЭМ проводился полуэмпирическим методом AM1 [2]. На рисунке 1 представлены фрагменты двухмолекулярных кластеров. Расположение молекул TATB, Fox-7 и CL-14 в кластерах варьируется относительно -NO₂ групп, входящих в молекулу НМХ. Расчетные значения зарядов на нитрогруппах в молекулах НМХ с CL-14, TATB, Fox-7 в кластерах представлены в таблице 2. Сравнение данных таблиц 1 и 2, показывает, что заряд на -NO₂ группе в молекуле НМХ, находящейся в непосредственной близости от -NH₂ группы молекулы МЧЭМ, меньше (QNO₂ -0,049e- для кластера НМХ - Fox-7; QNO₂ -0,061e- для кластера НМХ - TATB; QNO₂ -0,047e- для кластера НМХ - CL-14), чем заряд на этой же нитрогруппе в индивидуальной молекуле октогена (QNO₂ = -0,018 e-). Как видно, электроноакцепторные свойства нитрогруппы НМХ, стабилизированной -NH₂ группой TATB, Fox-7 и CL-14 уменьшаются, следовательно, уменьшается вероятность захвата электрона этой

нитрогруппой и её последующего отрыва от «остова» молекулы в процессе инициирования. Значения зарядов остальных нитрогрупп в молекулах практически не изменяются. а), б) НМХ - Fox-7 с варьируемым расположением молекулы Fox-7 относительно молекулы НМХ; в) НМХ +ТАТВ; г) НМХ + CL-14 Рис. 1 - Модели фрагментов двухмолекулярных кластеров Электроноакцепторные свойства других нитрогрупп в молекулах НМХ в кластере практически не меняются (в силу малого изменения зарядов). Таблица 2 - Результаты квантово-химических расчетов двухкомпонентных систем, проведенных

п/п	Название ЭМ	Положение -NH ₂ группы относительно -NO ₂ НМХ в кластере QNO ₂ , -е	Длина связи C(N)-NO ₂ , Å	QNO ₂ , -е	Длина связи C(N)-NO ₂ , Å
1	НМХ - Fox-7	-0,031	1,3962	-0,017	1,3962
2	НМХ - ТАТВ	-0,016	1,4010	-0,037	1,4009
3	НМХ - CL-14	-0,025	1,3972	-0,021	1,3971
4	НМХ - Fox-7	-0,049	1,4142	-0,011	1,4142
5	НМХ - ТАТВ	-0,033	1,3962	-0,021	1,3962
6	НМХ - CL-14	-0,015	1,4009	-0,042	1,4008
7	НМХ - Fox-7	-0,029	1,3972	-0,022	1,3972
8	НМХ - ТАТВ	-0,061	1,4142	-0,026	1,4143
9	НМХ - CL-14	-0,024	1,3962	-0,016	1,3962
10	НМХ - Fox-7	-0,008	1,4010	-0,030	1,4010
11	НМХ - ТАТВ	-0,013	1,3972	-0,015	1,3971
12	НМХ - CL-14	-0,047	1,4142	-0,012	1,4143

Выводы Таким образом, результаты квантово-химических расчетов полностью подтверждают предположение о том, что введение в контакт поверхностных -NH₂ групп Fox-7, CL-14, ТАТВ с -NO₂ группами НМХ вызывает снижение заряда и, следовательно, уменьшение электроноакцепторных свойств -NO₂ групп. Полученные в результате расчетов данные позволяют учитывать вклад кластерного взаимодействия в значения молекулярных дескрипторов и могут быть использованы при прогнозировании чувствительности полиморфных модификаций различных ЭМ.