

Л. Х. Бадретдинова, А. Н. Анисимов, Д. А. Хадиева,
В. Я. Базотов

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: чувствительность к удару, квантово-химические методы, величина заряда на нитрогруппе.

В работе предложен новый метод прогнозирования чувствительности к удару, показывающий при использовании квантово-химических моделей расчета необходимость учета взаимодействия молекул энергетического материала (ЭМ) друг с другом в молекулярном кластере и учета эффектов возникающих на границе раздела кластер-пространство.

Keywords: sensitivity to impact, quantum-chemical methods, the amount of charge on the nitrogroup.

In work the new method of forecasting of sensitivity to impact, showing when using quantum and chemical models of calculation need of the accounting of interaction of molecules of a power material with each other in a molecular cluster and the accounting of effects arising on limit of the section a cluster space is offered.

Введение

Прогнозирование чувствительности энергонасыщенных материалов (ЭМ) к внешним воздействиям имеет большое теоретическое и практическое значение. Для расчетного определения параметров чувствительности ЭМ к удару применяются методики, использующие зависимость чувствительности к удару от прямых и косвенных молекулярных, структурных и электронных свойств ЭМ, таких как кислородный баланс, энтальпия образования, электроотрицательность.

Из различных расчетных методик для определения чувствительности ЭМ к удару метод Камлета и Адольфа [1] применялся для расчета различных классов взрывчатых веществ.

С развитием высокопроизводительной вычислительной техники в расчетных методиках по оценке чувствительности ЭМ стали применять квантово-химические методы с использованием различных молекулярных дескрипторов, характеризующих внутри- и межмолекулярные параметры материала. В качестве численной характеристики чувствительности к удару в них обычно используется величина h_{50} , это обусловлено большим количеством данных по значениям h_{50} для различных ЭМ, определенных по известной методике [1], а сама постановка эксперимента может служить основой математической модели для корреляции результатов через связь со структурными параметрами молекулы.

Так в работе [2] значения чувствительности рассчитывали с помощью средней резонансной энергии E_R , вычисленной в приближении CNDO/2 и двух индивидуальных расчетных молекулярных дескрипторов A и a . С помощью уравнения вида:

$$h_{50} = A \cdot \exp(a \cdot E_R)$$

Райс и Хар [3] разработали несколько расчетных моделей для прогнозирования чувствительности ВВ, используя параметры, связанные с особенностями распределения поверхностных электростатических потенциалов в молекуле ЭМ.

Данные модели имеют достаточно хорошее согласование теории и эксперимента, но требуют для вычислений большое количество входных параметров.

При выборе молекулярных дескрипторов, используемых в подобных моделях, необходимо учитывать, что очаг инициирования «представляет собой область с сильно возбужденной электронной подсистемой и практически невозбужденной атомной» [4].

В работах [5,6] расчеты выполнены DFT методом. Отобраны нитроароматические соединения для определения корреляций между зарядом на нитрогруппе Q_{NO_2} , наиболее удаленной от соответствующего атома углерода в молекуле, и экспериментальными значениями чувствительности h_{50} . Выбор Q_{NO_2} в качестве молекулярного дескриптора обусловлен концепцией «спускового механизма» [7], в котором ключевым моментом инициирования считается разрыв наиболее слабой C-NO₂, N-NO₂, O-NO₂ связи в молекуле. Отношения между h_{50} и Q_{NO_2} показывают очевидную тенденцию: чем меньше Q_{NO_2} , тем больше h_{50} , то есть чем отрицательней заряд на нитрогруппе в молекуле ЭМ, тем более устойчив и нечувствителен ЭМ, что позволяет использовать величину Q_{NO_2} в моделях прогнозирования чувствительности ЭМ к удару.

Однако, квантово-химический расчет одиночной молекулы ЭМ не является достаточным для прогнозирования свойств ЭМ в целом. ЭМ представляют собой твердые тела с характерной молекулярной структурой, т.е. являются молекулярными кристаллами с выраженным внутри- и межмолекулярным комплексом взаимодействий, а так же содержат большое количество дефектов. Для описания таких кристаллов достаточно использовать модифицированные молекулярные модели, выделив некоторый атомный или молекулярный фрагмент – кластер.

Расчетная часть

В работе изучались молекулярные кластеры, состоящие из нескольких молекул ЭМ, геометрия и упаковка молекул в кластерах задавалась по данным рентгеноструктурного анализа.

Расчеты кластеров ЭМ для сокращения времени расчета, без потери качества были выполнены полуэмпирическим методом AM1. Спиновая

мультиплетность молекул в расчетах равнялась единице, что соответствует их основному энергетическому состоянию. Для расчетов были выбраны три ЭМ – ТАТБ, НМХ и RDX. ТАТБ – одно из наименее чувствительных к внешним воздействиям ЭМ, НМХ и RDX – одни из наиболее широко применяемых бризантных ЭМ обладающих высокой чувствительностью.

Расчеты показывают, в молекулах составляющих кластер ТАТБ, наблюдается сдвиг величины заряда на всех нитрогруппах к более отрицательным значениям относительно заряда на нитрогруппах в индивидуальной молекуле ТАТБ.

Это объясняется наличием сильных меж- и внутримолекулярных водородных связей между $-NH_2$ и $-NO_2$ группами в кристаллах ТАТБ, оказывающих стабилизирующее действие на молекулы, составляющие кристаллическую решетку этого ЭМ, что хорошо согласуется с данными рентгено-структурного анализа (РСА).

В кластерах НМХ и RDX происходит увеличение максимальных значений Q_{NO_2} . Причем наибольшими значениями заряда и, следовательно, повышенными электроноакцепторными свойствами характеризуются «внешние» поверхностные нитрогруппы в молекулярном кластере. Значения заряда на «концевых», удаленных от центра кластера нитрогруппах, достигает $-0,022e^-$ для НМХ и $-0,025e^-$ для RDX (табл.1).

Таблица 1 – Значения зарядов (Q_{NO_2}) в молекулах и кластерах ЭМ

ЭМ	Молекула			Кластер	
	Q_{NO_2}, e^- (DFT)	мин.	макс.	мин.	макс.
		Q_{NO_2}, e^- (AM1)			
ТАТБ	-0,416	-0,267	-0,246	-0,292	-0,254
НМХ	-0,112	-0,044	-0,025	-0,102	-0,022
RDX	-0,105	-0,037	-0,036	-0,113	-0,025

Нитрогруппы молекул ЭМ, обращенные внутрь молекулярных кластеров, обладают меньшими значениями зарядов, так как они стабилизированы атомами соседних молекул посредством водородных связей типа $O...H-N$ (для ТАТБ) и $O...H-C$ (для НМХ и RDX), что подтверждается данными РСА.

Согласно полученным данным, поверхностные нитрогруппы в кристаллах НМХ и RDX обладают наиболее сильными электроноакцепторными свойствами, а очаг инициирования представляет собой область с сильно возбужденной электронной системой.

Следовательно, вероятность присоединения электрона к таким нитрогруппам, с их последующим отрывом от остова молекулы в процессе инициирования реакции разложения ЭМ, сильно возрастает. Это предположение хорошо согласуется с мезоскопической теорией чувствительности, согласно которой процесс интенсивного разложения кристаллов многих ЭМ в процессе инициирования начинается на их поверхности, а ключевым этапом инициирования является отрыв $-NO_2$ группы от остова молекулы ЭМ.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что снижение заряда (уменьшение электроноакцепторных свойств) на наиболее уязвимых для электронных атак нитрогруппах повышает стабильность молекулы и кластера в целом.

Таким образом прогнозирование свойств ЭМ с помощью современных квантово-химических методов дает возможность идентифицировать перспективные энергетические материалы для дальнейших исследований, а учет их реальной молекулярной структуры позволяет повысить точность данных расчетов, определять и отклонять неперспективные ЭМ включая их возможные кристаллические модификации, экономить финансовые и временные ресурсы.

Литература

1. Камлет М. Связь между чувствительностью к удару и структурой полинитроалифатических органических взрывчатых веществ // Детонация и взрывчатые материалы. – 1981 – №1. – С. 142-159.
2. Белик А.В. Расчет чувствительности органических веществ к удару // ФГВ. – 1999 - №5. - С.107-112.
3. Rice В.М. // J. Phys. Chem. – 2002 - №106. - Р. 1770.
4. Исхаков Т.Н. Влияние электрического поля на чувствительность к удару бризантных ВВ // 10 симпозиум по горению и взрыву: тез. докл., Черногловка. – 1992 - С. 70-71.
5. Анисимов А.Н. Прогнозирование чувствительности к удару полинитросоединений с использованием молекулярных дескрипторов / А.Н. Анисимов, В.Я. Базотов, Ю. В. Филиппов и др. // Вестник КГТУ. – 2008 - №3. - С. 45-49.
6. Бадретдинова Л.Х. Анализ чувствительности к удару нитропиридинов и их бензольных аналогов с помощью метода AM1 // Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Р.З. Гильманов и др. / Вестник КГТУ. – 2012 – Т.15, №6. - С. 33 – 34.
7. Delpucch A. // J. Propellants and Explosives. – 1979 - №4. - Р.121.

© Л. Х. Бадретдинова – канд. техн. наук, асс. каф ТТХВ КНИТУ, salamandra_1985@mail.ru; А. Н. Анисимов – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, zumo@gambler.ru, Д. А. Хадиева – асп. той же кафедры, diljara88@mail.ru; В. Я. Базотов - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, ttxb@mail.ru.