

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 -NH₂ и -NO₂ 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 QNO₂. 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 (QNO₂) в молекулах и кластерах ЭМ

Молекула	Кластер	QNO ₂ , e (DFT) мин.	макс.
ТАТБ		-0,416	-0,267
НМХ		-0,246	-0,292
RDX		-0,254	-0,112
Молекула	Кластер	QNO ₂ , e- (AM1)	
ТАТБ		-0,416	-0,267
НМХ		-0,112	-0,044
RDX		-0,025	-0,102
Молекула	Кластер	QNO ₂ , e- (AM1)	
ТАТБ		-0,416	-0,267
НМХ		-0,112	-0,044
RDX		-0,025	-0,102

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.