

РАСЧЕТ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ

А. В. Белик, В. А. Потемкин, С. Н. Слука

Челябинский государственный университет, 454021 Челябинск

Проведен расчет чувствительности взрывчатых веществ к удару для 53 полинитроолифатических соединений в рамках предложенной модели. В качестве численной характеристики чувствительности использовалась пятидесятипроцентная частота. Ее значения рассчитывали с помощью средней резонансной энергии, вычисленной в приближении CNDO/2, и двух индивидуальных расчетных молекулярных дескрипторов. Получено хорошее согласие теории и эксперимента.

Прогнозирование чувствительности органических взрывчатых веществ (ВВ) к удару имеет большое практическое и теоретическое значение при получении новых ВВ и для повышения их эффективности [1]. Поскольку различные индивидуальные соединения имеют различную чувствительность к удару, возникает задача поиска связи ее с внутренними структурными характеристиками молекул или вещества. Известны различные подходы к решению этой задачи (см., например, [2–6]). Решение осложняется тем, что само понятие чувствительности к удару строго не определено. Поэтому одни и те же соединения могут быть по-разному ранжированы в зависимости от методики определения этого понятия (см. [7–9]).

В настоящей работе в качестве численной характеристики чувствительности к удару выбрана пятидесятипроцентная частота (H_{50}). Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, в литературе представлено достаточно большое количество ВВ, для которых определены величины H_{50} по стандартной методике [8], что удобно для статистической обработки и анализа данных. Во-вторых, сама постановка эксперимента может служить прототипом математической модели для имитации результатов через связь с внутримолекулярными параметрами. Действительно, с «математической точки зрения» эксперименты Камлета [8] могут выражаться одним из основных распределений вероятностей, известным как распределение Бернулли (биномиальное распределение):

$$P_m = C_n^m p^m (1-p)^{n-m},$$

где C_n^m — биномиальный коэффициент; n и p — параметры; m — целочисленные значения, ко-

торые принимает случайная величина X . При малых значениях P это распределение может быть аппроксимировано экспоненциальным (пуассоновское распределение), что оказывается полезным при решении конкретных задач (см., например, [10]). Принцип соответствия, довольно часто используемый в квантовой механике, позволяет воспользоваться экспоненциальной зависимостью для моделирования связи величины H_{50} с внутренними структурными параметрами молекул. Впервые такой подход реализован в работе [11]. Следовательно,

$$H_{50} = A \exp(aE),$$

где A , a и E — индивидуальные расчетные молекулярные дескрипторы. Исследования [12–14] показывают, что традиционные пути оценки величин A , a и E непригодны, поскольку при ударе реализуется новый неизвестный механизм, не являющийся термоактивационным. Согласно [15–18] очаг инициирования «...представляет собой область с сильно возбужденной электронной подсистемой и практически невозбужденной атомной подсистемой» [15]. Поэтому молекулярные дескрипторы должны отражать отмеченную в [15–18] специфику поведения системы.

Квантово-химические исследования электронной структуры молекул нитросоединений [19, 20] позволили в качестве обобщенной характеристики электронной подсистемы молекулы использовать среднюю двухцентровую резонансную энергию парных взаимодействий (\bar{E}^R). Эта величина вычисляется в приближении CNDO/2 [21]. Для пары атомов A и B резонансная энергия связи E_{AB}^R равна:

$$E_{\bar{A}\bar{B}}^R = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} \beta_{\bar{A}\bar{B}}^0 S_{\mu\nu},$$

где $P_{\mu\nu}$ — порядок связи; $\beta_{\bar{A}\bar{B}}^0$ — резонансный интеграл; $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрытия [21, 22]. В работах [11, 23] нами предложено в качестве дескриптора E использовать величину \bar{E}^R .

Для нахождения дескрипторов A и a рассмотрим специальную модельную задачу о возможных колебаниях атомной подсистемы с сильно возбужденной электронной подсистемой. Общее выражение векового уравнения для колебательной задачи хорошо известно [24]. В матричной форме оно имеет вид

$$GFL = L\Lambda,$$

где G — матрица кинематических постоянных; F — матрица силовых постоянных; L — матрица квадратичных форм колебаний; Λ — диагональная матрица квадратов частот колебаний. Для простоты решения задачи будем считать, что каждый из атомов молекулы имеет только одну степень свободы. Это понижает поря-

док уравнений до N — числа атомов в молекуле. Такой подход вполне оправдан, так как согласно [25] для системы взаимодействующих частиц помимо добавления к функции Лагранжа члена потенциальной энергии необходимо еще уменьшить число степеней свободы. Перепишем исходное уравнение в новом виде:

$$F^{-1}G^{-1}L = L\Lambda^{-1}.$$

Тогда при условии сохранения равновесной ядерной конфигурации системы матрица G^{-1} будет иметь диагональный вид, где на главной диагонали располагаются атомные массы. Следовательно, радикальные изменения в электронной подсистеме будут моделироваться матрицей F^{-1} . Мы предлагаем построить матрицу F^{-1} следующего вида:

$$f_{ij}^{-1} = R_{ij}(m_i m_j)^{-1/2},$$

где R_{ij} — евклидово расстояние (в A) между атомами i и j ; m_i, m_j — массы этих атомов. Как следует из [26], элементы матрицы Λ^{-1} получаются при диагонализации структурной матрицы, где недиагональные элементы равны ев-

Таблица 1

№ п/п	Вещество	a	\bar{E}^R , а.е.
1	2	3	4
1	Метилендинитрамин	14,5907	-1,12655
2	Метил-2,2,2-тринитроэтилнитрамин	14,4620	-1,15470
3	2,2,2-тринитроэтилкарбамат	13,9098	-1,20420
4	Метил-2,2,2-тринитроэтилкарбонат	13,8784	-1,15470
5	N -метил- N' -тринитроэтилэтилендинитрамин	14,4502	-1,11640
6	Бис(2,2-динитропропил)нитрамин	14,0343	-1,14480
7	Бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин	14,5748	-1,21780
8	3,5,5-тринитро-3-азагексилнитрат	14,6178	-1,07850
9	1,1,1,3,5,5,5-гептанитропентан	14,3938	-1,19780
10	N -(2,2,2-тринитроэтил)нитраминоэтилнитрат	14,6818	-1,14490
11	Бис(2,2,2-тринитроэтил)карбонат	14,1260	-1,21640
12	Метилен-бис(2,2,2-тринитроацетамид)	14,2149	-1,24640
13	2,2,2-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутират	14,0886	-1,18470
14	3-[N -(2,2,2-тринитроэтил)нитрамино]пропилнитрат	14,6764	-1,11470
15	2,2,2-тринитроэтил-3,3-динитробутилнитрамин	14,2010	-1,12940
16	N, N' -бис(2,2,2-тринитроэтил)мочевина	14,0854	-1,19470
17	2,2,2-тринитроэтил-2,5-динитрозагексаноат	13,9783	-1,14304

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
18	<i>N, N'</i> -бис(2,2,2-тринитроэтил)метиленидинитрамин	14,4502	-1,19880
19	<i>N</i> -нитро- <i>N'</i> -(3,3,3-трипропилопропил)-2,2,2-тринитроэтилкарбамат	14,3060	-1,20030
20	2,2,4,4,6,6-гексанитрогептан	14,1423	-1,11420
21	2,2,2-тринитроэтил-3,3,3-тринитропропилнитрамин	14,5584	-1,18310
22	2,2,2-тринитроэтил-2,5,5-тринитро-2-азагексаноат	14,0345	-1,14970
23	2,2,2-тринитроэтил-2,4,6,6-тетранитро-2,4-диазагептаноат	14,2990	-1,16592
24	Этилендинитрамин	14,1052	-1,07330
25	3-нитраза-1,5-пентандинитрамин	14,0475	-1,05830
26	3,3-динитро-1,5-пентандинитрамин	13,8228	-1,07998
27	1,1,1,3-тетранитробутан	14,1232	-1,12800
28	2,2,2-тринитроэтил-4-нитразавалерат	13,8194	-1,11490
29	2,2,2-тринитроэтил-4,4-динитровалерат	13,8395	-1,12800
30	2,2,4,6,6-пентанитрогептан	13,9183	-1,08232
31	Бис(2,2,2-тринитроэтил)сукцинат	13,9103	-1,17200
32	1,1,1,7,7,7-гексанитрогептанон-2	14,0195	-1,15420
33	2,2,6,9,9-пентанитро-4-окса-5-оксо-6-азадекан	13,7794	-1,10480
34	Ангидрид-4,4,4-тринитробутирата	14,0182	-1,17640
35	<i>N, N'</i> -бис(2,2,2-тринитропропил)оксамид	13,8212	-1,15370
36	3,6-динитраза-1,8-октандинитрамин	13,8034	-1,05180
37	<i>N</i> -метилэтилендинитрамин	13,7767	-1,03812
38	5,5,5-тринитропентанон-2	13,8849	-1,11200
39	Бис(2,2-динитробутил)нитрамин	13,7625	-1,06270
40	Этил-2,2,2-тринитроэтилкарбонат	13,6757	-1,11550
41	2,2,2-тринитроэтил-4,4-динитрогексаноат	13,8084	-1,10590
42	3,3,4,4-тетранитрогексан	13,8129	-1,07260
43	Нитроизобутил-4,4,4-тринитробутират	13,4325	-1,07730
44	2,2-динитропропил-4,4,4-тринитробутирамид	13,7801	-1,12000
45	Бис(2,2-динитропропил)оксалат	13,5403	-1,11550
46	2,2-динитропропил-4,4-динитровалерат	13,5391	-1,07590
47	2,2-нитробутил-4,4,4-тринитробутират	13,7790	-1,0580
48	<i>N, N'</i> -динитро- <i>N, N'</i> -бис(3-нитразабутил)оксамид	13,6510	-1,09980
49	2,2,4,7,9,9-гексанитро-4,7-диазадекан	13,8675	-1,08320
50	Метилени-бис(4,4,4-тринитробутирамид)	13,7427	-1,11820
51	Гексоген	14,1548	-1,11150
52	Октоген	14,1831	-1,10946
53	Тетрил	13,7290	-1,24610

Таблица 2

№ п/п	$A \cdot 10^{-8}$	H_{50} , см		δ , см	№ п/п	$A \cdot 10^{-8}$	H_{50} , см		δ , см
		расчет	эксперимент				расчет	эксперимент	
1	2,0176	15	13	-2	28	1,8682	38	35	-3
2	2,0770	12	9	-3	29	3,9957	66	70	4
3	2,1090	11	18	7	30	1,7683	51	56	5
4	1,9761	22	28	6	31	4,2427	35	30	-5
5	2,0387	25	11	-14	32	4,0745	38	34	-4
6	1,8082	19	29	10	33	1,5323	37	47	10
7	2,1703	4	5	1	34	4,1721	29	30	1
8	1,7787	25	21	-4	35	4,2676	51	45	-6
9	2,1209	7	8	1	36	1,2590	62	53	-9
10	2,0053	10	7	-3	37	1,6836	104	114	10
11	2,0587	7	16	9	38	3,5107	70	125	55
12	2,1486	4	9	5	39	1,5429	69	80	11
13	1,9404	11	18	7	40	3,6088	86	81	-5
14	1,8310	14	12	-2	41	4,0801	95	138	43
15	1,8308	20	20	0	42	1,7633	65	80	15
16	1,9955	10	17	7	43	4,0124	208	279	71
17	1,7155	20	15	5	44	4,0174	80	72	-8
18	2,0387	6	5	-1	45	4,0018	110	227	117
19	1,9369	7	9	2	46	3,9729	187	> 320	133
20	1,8557	27	29	2	47	4,0726	98	101	3
21	2,0188	7	6	-1	48	4,2242	128	90	-38
22	1,7473	17	22	5	49	1,4772	44	72	28
23	1,7674	10	18	8	50	4,3711	93	113	16
24	1,8576	50	34	-16	51	1,9463	29	24	-5
25	1,5475	54	39	-15	52	1,9260	28	26	-2
26	1,6653	55	35	-20	53	2,0026	7	32	25
27	1,9951	24	33	9					

клиндовым межатомным расстояниям, а диагональные элементы — атомным массам. В результате можно заключить, что необходимые дескрипторы A и a следует искать среди элементов матрицы Λ^{-1} .

В качестве объектов исследования выбраны молекулы 53 органических ВВ, приведенных в табл. 1.

Для каждой из молекул была построена

структурная матрица [26, 27] с использованием тех геометрических параметров (длин валентных связей и углов), которые применялись в квантово-химических расчетах. После приведения структурной матрицы к диагональному виду все ее элементы располагались по порядку возрастания их значений. Как показано выше, а также в работе [26], полученная диагональная матрица является матрицей Λ^{-1} в мо-

дельной колебательной задаче. Обозначим набор из N элементов этой матрицы через b_i . Коэффициент a для каждой молекулы выбирался из последовательности b_i с помощью простого правила. Сформулируем его в виде последовательности операций, позволяющих определить нужный порядковый номер X элемента в ряду b_i . Тогда $X = N - d$, где $d = K - l$, K — количество остовных атомов в молекуле, т. е. таких атомов, которые не являются концевыми и находятся «внутри» молекулы; $l = N_{C-NO_2} + 2N_{N-NO_2} + 6N_{O-NO_2}$; N_{C-NO_2} , N_{N-NO_2} , N_{O-NO_2} — количество нитрогрупп в молекуле, которые связаны химической связью с атомами углерода, азота и кислорода соответственно. Если вычисленное значение d оказывается меньше l , ему присваивается значение l . Причины проявления такого правила кроются в особенностях электронной структуры молекулы (как результат анализа различных парных резонансных энергий связей) и определяются спецификой матрицы L (как результат анализа «форм» колебаний в модельной задаче).

Предэкспоненциальный множитель A в модели принимается равным $\ln P$ [см] $\cdot 10^8$, где $P = s^{-1} \sum_{i=1}^s b_i$. Как правило, s можно считать равным номеру такого первого элемента в ранжированной последовательности b_i (элементов матрицы Λ^{-1}), значение которого превышает $(b_1 + b_N)/2$.

В табл. 1 представлены ВВ вычисленные значения a и значения \bar{E}^R , рассчитанные в приближении CNDO/2. В табл. 2 приведены расчетные значения $A \cdot 10^{-8}$, экспериментальные [8] и вычисленные значения H_{50} . Очевидно, что теория хорошо согласуется с экспериментом. Так, для веществ, относящихся к классу высокочувствительных ($H_{50} < 30$ см), среднее отклонение (δ) равно 5 см; для среднечувствительных веществ ($H_{50} = 30 \div 70$ см) $\delta = 12$ см; для низкочувствительных веществ ($H_{50} > 70$ см) $\delta = 56$ см.

При исключении из списка веществ всего нескольких объектов с максимальной ошибкой, прогнозируемой H_{50} , получаем следующие результаты. Исключение веществ № 5 и 6 из общего списка высокочувствительных ВВ дает $\delta = 1$ см и $\sigma_{n-1} = 5$ см (σ_{n-1} — среднеквадратичное отклонение). Исключение вещества № 53 из общего списка среднечувствительных ВВ дает $\delta = 4$ см и $\sigma_{n-1} = 10$ см. Исключение веществ № 45 и 46 из общего списка низкочувствительных ВВ дает $\delta = 17$ см и $\sigma_{n-1} = 34$ см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвинов Б. В., Файнзилберг А. А., Пекин В. И. и др. Повышение эффективности высокоэнергетических химических веществ: высокоэнергетические соединения, содержащие в молекуле активный фтор и активный кислород // Докл. РАН. 1994. Т. 336, № 1. С. 67–68.
2. Велик А. В., Потемкин В. А. Прогнозирование чувствительности ВВ к удару // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 5. С. 103–106.
3. Петров Э. А., Попов И. С., Кузнецов В. Г. Эмпирическая связь чувствительности индивидуальных вторичных ВВ с их химической структурой // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 109–110.
4. Петров Э. А., Еременко Л. Т. Влияние надмолекулярной структуры бризантных ВВ на их чувствительность // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 3. С. 80–82.
5. Ениколопян Н. С., Ларионов Л. В., Бабенко П. П. и др. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на чувствительность жидких взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320, № 1. С. 148–150.
6. Сухачев Д. В. Разработка нового метода поиска корреляций «структура — свойство» и прогнозирование параметров энергетических соединений: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 1993.
7. Лисанов М. В., Дубовик А. В. Обобщенный показатель чувствительности к механическим воздействиям вязкотекучих, пастообразных и твердых взрывчатых систем // X Симпозиум по горению и взрыву. Детонация: Тез. докл. Черноголовка: ОИФХ РАН, 1992. С. 60–62.
8. Камлет М. Связь между чувствительностью к удару и структурой полинитроалифатических органических взрывчатых веществ // Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981. С. 142–159.
9. Страковский Л. Г. Связь между воспламеняемостью твердых ВВ и их чувствительностью к ударным и ударно-волновым воздействиям // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 125–129.
10. Долوماتов М. Ю., Каменир Ю. Г. О термодинамической устойчивости и идентификации характерных спектров живого вещества // Журн. Всесоюз. хим. о-ва Д. И. Менделеева. 1991. Т. 36, № 3. С. 384.
11. Велик А. В., Потемкин В. А., Зефиров Н. С. Взаимосвязь между геометрическим строением молекул взрывчатых веществ и чувствительностью к удару // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 4. С. 882–886.
12. Ениколопян Н. С. Детонация — твердофазная химическая реакция // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 3. С. 630–634.

13. Ениколопан Н. С. Сверхбыстрые химические реакции в твердых телах // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, вып. 9. С. 2289–2298.
14. Хзарджян А. А., Вольева В. В., Кармилов А. Ю. и др. О нетермоактивационном механизме твердофазных химических реакций // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 2. С. 410–412.
15. Рябых С. М., Варелко В. В., Карабукаев К. Ш. Нетермическое инициирование азидов свинца и серебра импульсом электронов // X Симпозиум по горению и взрыву. Детонация: Тез. докл. Черногловка: ОИФХ РАН, 1992. С. 78–80.
16. Рябых С. М., Барелко В. В., Карабукаев К. Ш. О возможности безгазовой детонации азидов свинца и серебра // Там же. С. 27–29.
17. Иванов Ф. И. Об электрической природе «горячих точек» при инициировании детонации азидов свинца // Там же. С. 64–66.
18. Исаков Т. Н., Александров А. В., Людвигов В. Ф. Влияние электрического поля на чувствительность к удару бризантных ВВ // Там же. С. 70–71.
19. Велик А. В., Захарян Р. З., Шляпочников В. А. Электронное строение молекул нитросоединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. Вып. 8. С. 1714–1719.
20. Велик А. В., Бакеева С. К., Шляпочников В. А. Электронное строение гидразинов и нитраминнов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Вып. 11. С. 2608–2610.
21. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. New York: McGraw-Hill, 1970.
22. Ficher H., Kollmar H. Energy partitioning with the CNDO method // Theoret. Chim. Acta (Berl.). 1970. V. 16. P. 163–174.
23. Потемкин В. А., Велик А. В. Модель расчета чувствительности ВВ к удару // X Симпозиум по горению и взрыву. Детонация: Тез. докл. Черногловка: ОИФХ РАН, 1992. С. 62–63.
24. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 526.
25. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. Электродинамика. М.: Наука, 1969. С. 22.
26. Велик А. В., Потемкин В. А. Новая интерпретация ряда геометрических индексов // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312, № 2. С. 377–379.
27. Велик А. В., Потемкин В. А. Новая методика прогноза чувствительности ВВ к удару // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 1. С. 115–116.

*Поступила в редакцию 23/X 1995 г.,
в окончательном варианте — 27/X 1998 г.*