

УДК 536.45

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ТРИНИТРОТОЛУОЛ/ТРИНИТРОБЕНЗОЛ

П. Ма¹, Я.-Т. Цзинь¹, П.-Х. У¹, В. Ху¹, Ю. Пань¹, С.-В. Цзан¹, Ш.-Г. Чжу²

¹Нанкинский технологический университет, 210009 Нанкин, Китай, mapengcn@hotmail.com

²Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Китай

Статья посвящена синтезу, экспериментальному и теоретическому исследованию энергетического материала, представляющего собой сокристаллическую форму тринитротолуол/тринитробензол (TNT/TNB). Испытания показали, что этот материал характеризуется высокой скоростью детонации и меньшей чувствительностью к удару по сравнению с TNT и TNB. Проведено молекулярно-динамическое моделирование сокристаллической формы TNT/TNB с использованием силового поля COMPASS в *NPT*-ансамбле. Методом теории функционала плотности исследованы зонная структура и плотность состояний при различных давлениях и температурах. Показано, что чувствительность кристалла TNT/TNB повышается в интервале давления 35 ÷ 50 ГПа, температура плавления кристалла составляет ≈320 К. Полученные результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными. Для исследования слабых взаимодействий в кристалле проведен анализ поверхностей Хиршфельда и их двумерных разверток. Показано, что упаковку кристалла обеспечивают контакты H...O, C...O и O...O.

Ключевые слова: TNT/TNB, сокристаллическая форма энергетических материалов, молекулярно-динамическое моделирование, теория функционала плотности, поверхность Хиршфельда.

DOI 10.15372/FGV20170514

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы находят широкое применение в военных и гражданских целях [1–4]. В настоящее время актуальна задача создания новых высокоэффективных взрывчатых веществ с низкой чувствительностью к удару [5, 6]. Однако найти такие материалы, которые имели бы высокую скорость детонации и при этом низкую чувствительность к удару, очень сложно [7–9]. Одним из наиболее перспективных способов создания безопасных материалов с высокой плотностью энергии является сокристаллизация [10–12]. Этот метод широко применяется в фармацевтической промышленности, он позволяет создавать новые формы путем комбинирования двух и более компонентов без разрушения их химической

структуры [13, 14]. Таким образом, метод совместной кристаллизации можно использовать и для синтеза энергетических материалов с высокими взрывчатыми характеристиками и низкой чувствительностью к удару [15, 16]. Авторы работ [17–24] синтезировали этим методом различные энергетические материалы с улучшенными характеристиками, такими как более высокая плотность, повышенная термическая устойчивость и т. д., и показали, что свойства получаемых энергетических материалов определяются в процессе совместной кристаллизации.

В работах [18, 20] показано, что при использовании в качестве исходных материалов для совместной кристаллизации взрывчатого вещества и балласта получены материалы (в [18, 20] это 17 новых сокристаллических форм TNT с ароматическими и гетероциклическими соединениями), чувствительность которых к удару снизилась по сравнению с TNT, но при этом другие характеристики, такие как скорость детонации, плотность, температура разложения, ухудшились. Развитие

© Ma Peng¹, Jin Yanting¹, Wu Peihong¹, Hu Wei¹, Pan Yong¹, Zang Xiaowei¹, Zhu Shunguan², 2017.

¹Jiangsu Key Laboratory of Hazard Chemicals Safety and Control, College of Safety Science and Engineering, Nanjing Tech University, 210009 Nanjing, China. ²School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094 Nanjing, China.

получила новая тенденция в области создания энергетических материалов — совместная кристаллизация различных взрывчатых веществ. Исследование сокристаллических форм октоген/ТАТВ, TNT/CL-20 показало, что их чувствительность к удару также меньше, чем у чистого октогена и TNT. 2,4,6-тринитротолуол (TNT) — это одно из наиболее широко используемых взрывчатых веществ, которое по сравнению с другими имеет низкую чувствительность к удару и трению. Другое взрывчатое вещество, также широко применяемое в гражданских и военных целях, — это 1,3,5-тринитробензол (TNB), имеющий сходную с TNT химическую структуру. Оба соединения могут легко образовывать сокристаллы. В настоящей работе синтезирована сокристаллическая форма TNT/TNB в молярном соотношении 1 : 1. Для исследования свойств полученной сокристаллической формы проведено моделирование методами молекулярной динамики и теории функционала плотности. Полученные результаты могут послужить основой для более глубокого исследования сокристаллических форм.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

1.1. Методика синтеза

Образец получали следующим образом. В этанол (10 мл) добавляли 1 г TNT и 1 г TNB, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем полученный раствор держали без перемешивания на водяной бане при 50 °С. Через несколько дней была получена сокристаллическая форма TNT/TNB.

1.2. Рентгеновская кристаллография

Образец размерами 0.2 × 0.2 × 0.2 мм исследовался при температуре 293 (±2) К с применением четырехкružного дифрактометра CAD4/PC, оборудованного графитовым монохроматором, с излучением MoK_α ($\lambda = 0.71074 \text{ \AA}$) (см. табл. 1).

Данные получены в режиме $\omega/2\theta$ -сканирования с тремя стандартными отражениями, измерения проводили каждые 120 мин. Обработка данных выполнена при помощи программы XCAD-4. Поглощение учитывалось методом ψ -сканирования. Структура была разрешена прямыми методами и уточнена методом

Таблица 1
Параметры кристалла и результаты уточнения структуры исследуемого соединения

Эмпирическая формула	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_{12}$
Молекулярная масса	440.25
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0.71073
Кристаллическая структура	Моноклинная
Пространственная группа	P21/c
a , Å	20.4528(10)
b , Å	6.1243(4)
c , Å	15.1432(6)
α , град	90.0
β , град	110.103(6)
γ , град	90.0
Объем, Å^3	1779.96(6)
Z	2
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.2 × 0.2
Плотность (расчетная), $\text{мг}/\text{м}^3$	1.663
F(000)	920
Коэффициент поглощения	0.616
θ -диапазон сбора данных, град	1.14 ÷ 25.36
Точность приближения на F2	1.024

полной матрицы наименьших квадратов на F2 с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов при помощи программы SHELXS97 [25].

1.3. Методика численных расчетов

Кристаллическая структура TNT/TNB, показанная на рис. 1, рассчитана с использованием кода CASTEP, реализованного в среде Materials Studio 4.4 [26]. Квантово-механический код построен на основе теории функционала плотности. Оптимизация геометрии проводилась методом Бройдена — Флетчера — Голдфраба — Шанно (BFGS) [27]. В нашей предыдущей работе было показано, что стандартные методы теории функционала плотности (DFT), такие как латентное размещение Дирихле (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA), подходят для моделирования сокристаллических форм. Чтобы прове-

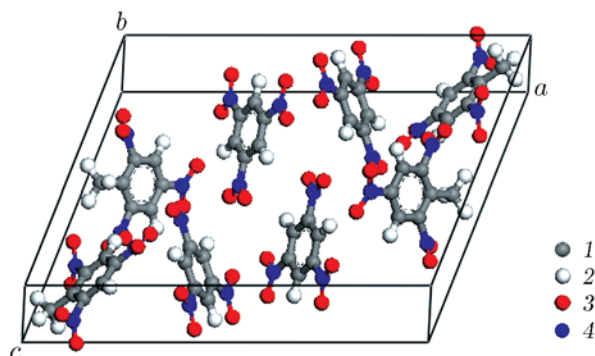


Рис. 1. Кристаллическая структура TNT/TNB:
атомы: 1 — С, 2 — Н, 3 — О, 4 — N

Таблица 2
Сравнение рассчитанных параметров решетки a , b , c
в кристалле TNT/TNB с данными экспериментов

a , Å	b , Å	c , Å
LDA		
19.743 (−3.49 %)	6.0537 (−1.12 %)	15.3063 (0.94 %)
GGA		
21.1034 (3.15 %)	6.20114 (1.28 %)	15.0220 (−0.93 %)
Эксперимент		
20.4570	6.1222	15.1635

речь точность методов LDA и GGA, мы сравнили результаты вычислений и экспериментов (табл. 2). По сравнению с экспериментом, значение параметра a решетки, рассчитанное по методу LDA, меньше на 3.49 %, тогда как по методу GGA больше на 3.15 %. Для других параметров решетки метод GGA дает значения, существенно более близкие к экспериментальным. В целом стандартный метод GGA хорошо воспроизводит структуру основного состояния и может использоваться для вычисления других свойств. OTF*-генерирование псевдопотенциалов выполнялось в пакете CASTEP с граничной энергией плоской волны 650 эВ, что обеспечивало сходимость обоих параметров решетки и полных энергий (менее 5 мэВ в элементарной ячейке). Для выбора зоны Бриллюэна использовалась схема Монхоста — Пака с K -точечной сеткой $2 \times 3 \times 1$. Исходные координаты атомов взяты из заключительного рентгеновского цикла уточнения. Структу-

ры оптимизированы (методом BFGS), с тем чтобы одновременно можно было оптимизировать атомные координаты и векторы элементарной ячейки в рамках пространственной группы симметрии (критерии сходимости: максимальное изменение энергии системы $2 \cdot 10^{-5}$ эВ, максимальная среднеквадратическая сила взаимодействия 0.025 эВ/Å, максимальное среднеквадратическое напряжение 0.01 ГПа, максимальное среднеквадратическое смещение 0.002 Å).

1.4. Моделирование структуры TNT/TNB методом молекулярной динамики

Проведено молекулярно-динамическое моделирование (NPT -ансамбль, 293 К) структуры оптимизированной сокристаллической ($3 \times 3 \times 2$) суперячейки. Структуру и свойства сокристаллической формы TNT/TNB рассчитывали с применением силового поля COMPASS, которое широко применяется при моделировании энергетических материалов. Электростатические и ван-дер-ваальсовы взаимодействия находили соответственно методами Эвальда и атом-атомных потенциалов. Точность метода Эвальда 0.0001 ккал/моль. Радиус отсечки и ширина буфера в методе атом-атомных потенциалов составляли 15.5 и 2.0 Å соответственно. Временной шаг выбран равным 1.0 фс. Общее время эволюции рассматриваемой системы составляло 100 пс, этого достаточно для прихода системы к равновесию. Считалось, что система достигала равновесия, когда флуктуации энергии и температуры не превышали 10 %. Все молекулярно-динамические расчеты проводились в среде Materials Studio 4.4.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Тесты на чувствительность и скорость детонации

Чувствительность сокристаллической формы TNT/TNB к удару измеряли на копре Каста с падающим грузом массой 10 кг. Проводили также испытания образцов TNT и TNB, масса навески 30 ± 0.05 мг. Результаты испытаний представлены в виде параметра H_{50} , который означает, что вероятность детонации на указанной высоте H_{50} составляет 50 %. Чувствительность к удару сокристалла

*On-the-fly.

TNT/TNB ($H_{50} = 17.75$ см) ниже, чем чувствительность TNT ($H_{50} = 15.81$ см) и TNB ($H_{50} = 12.30$ см), т. е. TNT/TNB гораздо более безопасный материал, чем его исходные составляющие.

Одна из важнейших характеристик энергетических материалов — скорость детонации определялась на интеллектуальном десятизональном приборе измерения скорости детонации ZBS-10A100MHz при комнатной температуре. Установлено, что скорость детонации сокристаллической формы TNT/TNB (7 025 м/с) выше, чем у TNT (6 900 м/с), но ниже, чем у TNB (7 190 м/с).

2.2. Зонная структура при высоком давлении

Зонная структура играет важную роль в оптоэлектронных материалах. Обменно-корреляционный потенциал задавался с использованием обобщенного приближения (GGA) на основе оптимизации геометрии, электрон-ионное взаимодействие было описано сгенериро-

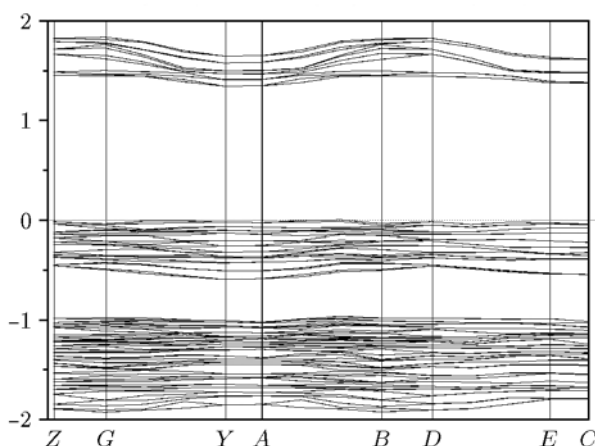


Рис. 2. Зонная структура кристалла TNT/TNB

ванным ультрамягким потенциалом. Рассчитанная зонная структура и плотность состояний представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

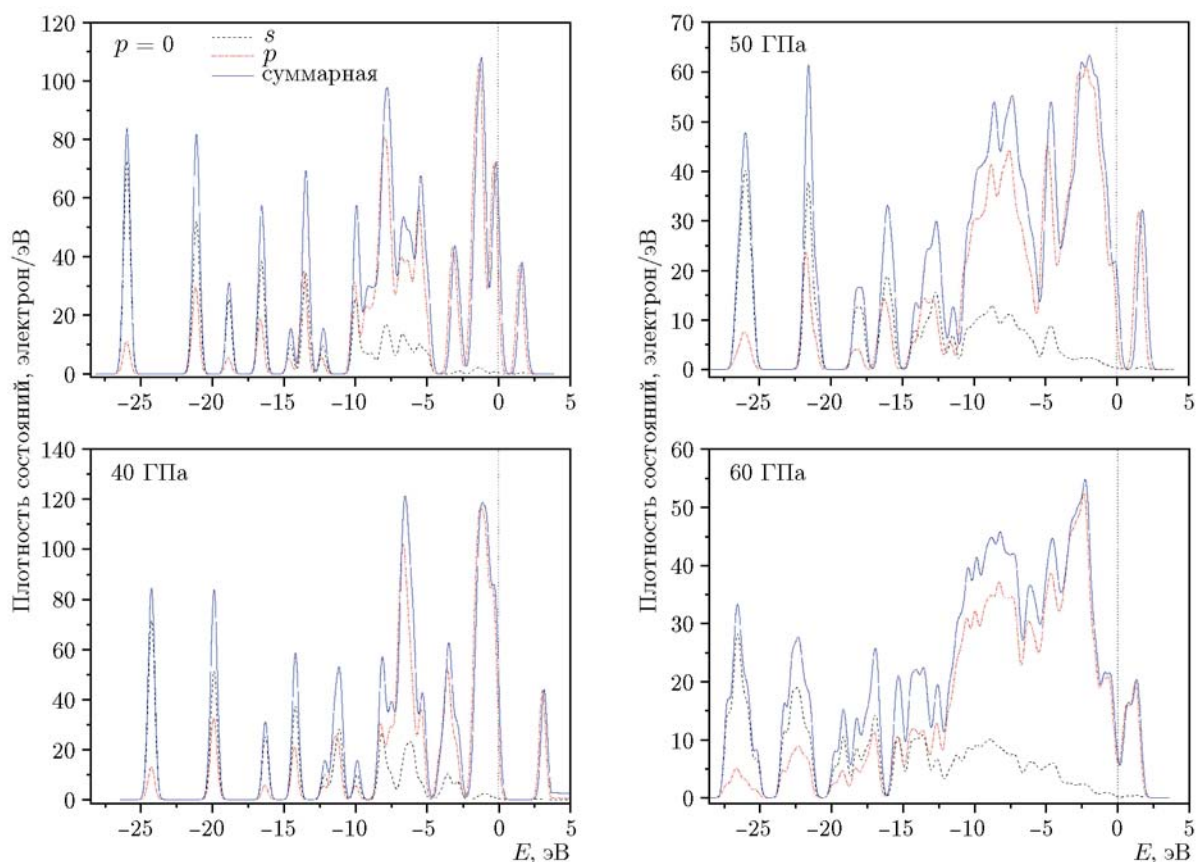


Рис. 3. Парциальная плотность состояний в кристалле TNT/TNB при различных давлениях

В ряде работ [28–32] было показано, что электронная структура энергетических соединений существенно влияет на их строение и свойства. В работе [33] сообщалось о взаимосвязи между шириной запрещенной зоны и чувствительностью к удару: чем меньше ширина, тем проще перевести электрон из валентных зон в зоны проводимости и, следовательно, требуется меньшее внешнее воздействие, чтобы разрушить энергетический материал (привести к его взрыву). Ширина запрещенной зоны TNT/TNB составляет 2.686 эВ, т. е. TNT/TNB можно считать диэлектриком с низкой чувствительностью к внешним воздействиям.

Метод плотности состояний является эффективным при анализе изменений электронной структуры с увеличением давления. Рассчитанная плотность состояний TNT/TNB приведена на рис. 3, уровень Ферми показан пунктирной линией. Из рисунка можно сделать следующие выводы. (1) С увеличением давления число пиков уменьшается. При давлении, равном нулю, насчитывается шесть основных пиков плотности состояний, а при давлении 50 ÷ 60 ГПа остается только четыре. Это происходит по той причине, что при высоком давлении орбитали сильнее гибридизированы. (2) Верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости в основном составлены из p -орбиталей, что указывает на их важную роль в химической реакции. Кроме того, зона проводимости сдвигается вниз по энергии с увеличением давления.

Рассчитанная ширина d запрещенной зо-

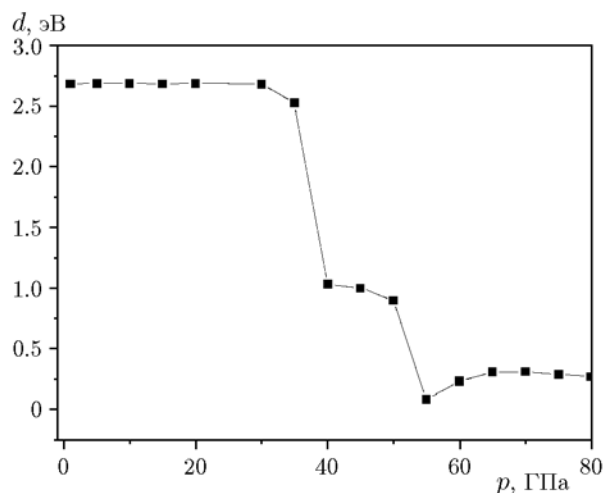


Рис. 4. Ширина запрещенной зоны кристалла TNT/TNB в зависимости от давления

ны TNT/TNB в зависимости от давления представлена на рис. 4. В целом ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением давления. В интервале давления 0 ÷ 30 ГПа ширина меняется слабо, т. е. в этом диапазоне ее можно считать практически постоянной. В интервале 35 ÷ 60 ГПа ширина запрещенной зоны резко уменьшается от 2.527 до 0.234 эВ, что свидетельствует о повышении чувствительности сокристалла TNT/TNB. Это происходит из-за сжатия элементарной ячейки, которое приводит к увеличению зарядового перекрывания. В интервале давления 60 ÷ 80 ГПа ширина запрещенной зоны близка к значению 0.3 эВ. Чем меньше ширина, тем легче электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости. Это означает, что кристалл TNT/TNB становится более чувствительным к внешним воздействиям при высоком давлении.

2.3. Параметры решетки при высокой температуре

Зависимости параметров решетки от температуры показаны на рис. 5. Видно, что параметры решетки a , b , c слабо зависят от температуры в области ниже 310 К, т. е. здесь кристаллическую структуру TNT/TNB можно считать стабильной. Однако при приближении температуры к 320 К значения a и c резко уменьшаются, а параметр b существенно возрастает. Это может быть связано с разрушением структуры TNT/TNB, что согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, которые показывают наличие эндотермического пика плавления при 335 К

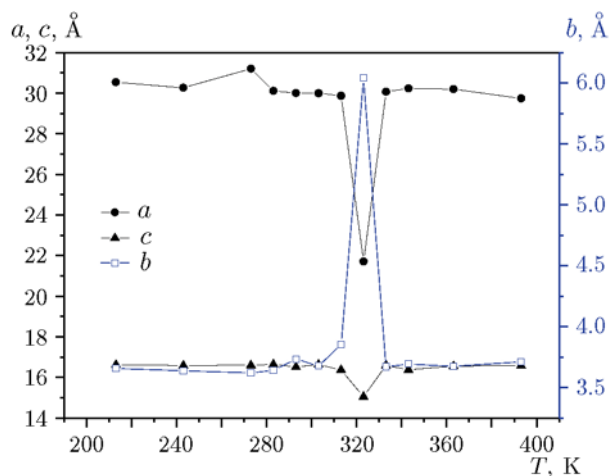


Рис. 5. Параметры решетки TNT/TNB при различной температуре

Таблица 3

Морфологически значимые грани кристалла TNT/TNB

Плоскость	Mulliken	d_{hkl} , Å	E_{att}^{tot}	E_{att}^{VdW}	E_{att}^{electr}	Относительная площадь грани, %
			кДж/моль			
(100)	2	3.4	-127.43	-123.3	-4.13	23.1
(30-2)	4	4.8	-164.83	-158.98	-5.84	5.2
(002)	2	7.1	-153.85	-146.76	-7.08	14.1
(21-1)	4	5.1	-165.9	-159.96	-5.94	17.0
(11-1)	4	5.6	-172.21	-165.51	-6.69	8.3

Примечание. Вклад энергии водородных связей отсутствует.

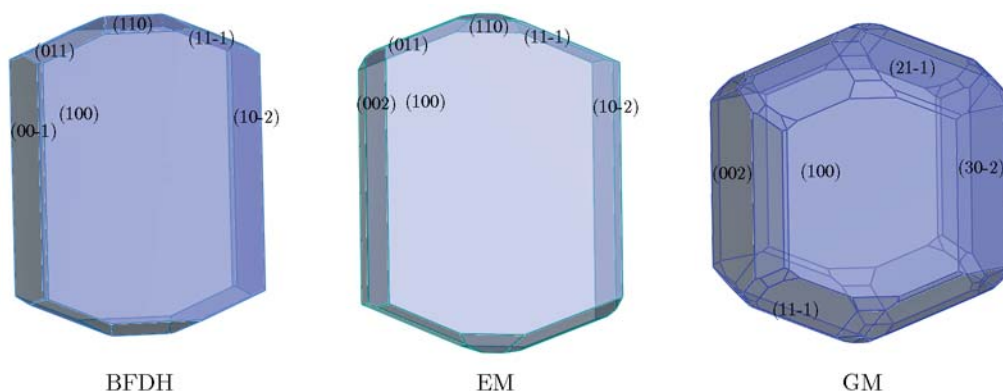


Рис. 6. Морфология роста кристалла TNT/TNB

[34]. Более низкая температура плавления сокристаллической формы TNT/TNB позволяет использовать ее вместе с TNT в качестве мобильной фазы литых взрывчатых веществ для улучшения процесса литья.

2.4. Доминирующие грани кристалла TNT/TNB

Данные расчета основных граней роста кристалла TNT/TNB методом морфологии роста приведены в табл. 3. Кристалл TNT/TNB имеет пять доминирующих граней: (100), (30-2), (002), (21-1) и (11-1). Наибольшую площадь занимает грань (100), что свидетельствует о ее наибольшей морфологической значимости. Грани (002), (21-1) и (11-1) с большими межплоскостными расстояниями (d_{hkl}) являются медленно растущими, а с более короткими межплоскостными расстояниями — быстро растущими. Вклад в энергию взаимодействия (E_{att}) дают, главным образом, силы электростатического взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса

(VdW), а вклад энергии водородных связей отсутствует.

На рис. 6 представлены результаты моделирования морфологии кристалла TNT/TNB, полученные разными методами: Браве — Фриделя — Доннея — Харкера (BFDH), равновесной морфологии (EM) и морфологии роста (GM). Видно, что при расчете методами BFDH (с аспектным отношением 3.71) и EM (с аспектным отношением 1.523) кристалл TNT/TNB имеет шесть доминирующих граней, а согласно методу GM — пять доминирующих граней с аспектным отношением 4.59. Метод BFDH является приближенным и не учитывает энергетику системы. Чем больше в кристалле влияние химических связей, тем менее точен этот метод. Расчет методом EM проводится при температуре 0 К, при этом предполагается, что поверхность представляет собой идеальную грань, т. е. отсутствует релаксация поверхности. Метод GM основан на моделировании формы кристаллизации в неравновесных условиях.

Он более точен, чем BFDH, так как учитывает энергетику системы. Основные параметры для нескольких значимых граней (hkl) кристалла TNT/TNB приведены в табл. 3.

2.5. Моделирование рентгеновской дифракции

Чтобы понять, как происходит формирование сокристаллической структуры, были проведены расчеты в программном пакете Materials Studio, при этом в модуле Reflex использовалась функция Powder Diffraction. Расчеты выполнены в интервале углов $5 \div 50^\circ$ с шагом 0.02 фс. Результаты моделирования приведены на рис. 7 и в табл. 4, из которых видно их хорошее согласие с данными экспериментов.

Из рис. 7 видно, что в сравнении с TNT и TNB некоторые характерные пики на дифрактограмме сокристаллической формы

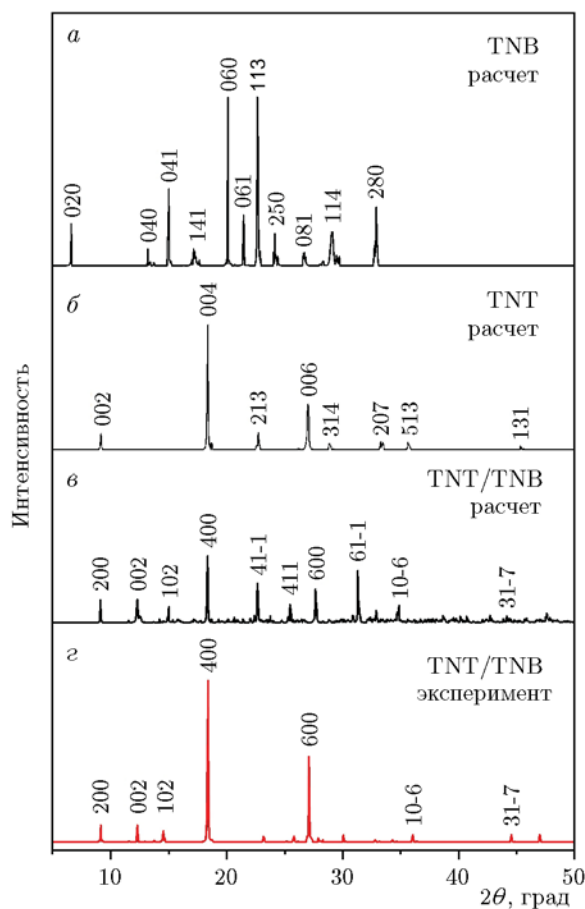


Рис. 7. Рассчитанные (а-в) и экспериментальные (г) дифрактограммы кристалла TNT/TNB

Таблица 4
Положение угла 2θ и интенсивности I дифракционных максимумов кристалла TNT/TNB по результатам расчетов

Плоскость	2θ , град	I , отн. ед.
(102)	14.6657	12.27
(10-6)	36.4850	1.616
(002)	12.4208	52.426
(200)	9.1986	5.974
(400)	18.3787	29.258
(41-1)	22.6360	21.511
(411)	25.9561	32.625
(600)	27.8392	11.878
(61-1)	33.1597	40.02
(31-7)	44.3353	0.031

TNT/TNB исчезли, а некоторые появились. Поскольку положение и интенсивность пиков обусловлены фазой объекта, размером и ориентацией кристалла, этот факт свидетельствует о том, что TNT/TNB — новый вид материала, отличающийся и от TNT, и от TNB. Структура TNT и TNB разрушается под влиянием слабых взаимодействий, таких как ван-дер-ваальсовы силы.

Пики низкой интенсивности от плоскостей (41-1) и (411) сокристаллической формы TNT/TNB не обнаружены ни экспериментально, ни в расчетах.

2.6. Межмолекулярные взаимодействия

2.6.1. Водородные связи

Водородные связи в сокристаллической форме TNT/TNB показаны на рис. 8. Они образуются в результате взаимодействия $C-H \cdots O$. Каждая молекула является донором и акцептором водородной связи. Водородные связи в сокристаллической форме связывают все молекулы друг с другом и образуют стабильную кристаллическую решетку, играя тем самым большую роль в формировании сокристаллической формы. В работе [35] сообщалось, что взрывчатые вещества, у которых кристаллическая структура не является слоистой, более чувствительны к внешним воздействиям. Сокристаллическая форма TNT/TNB

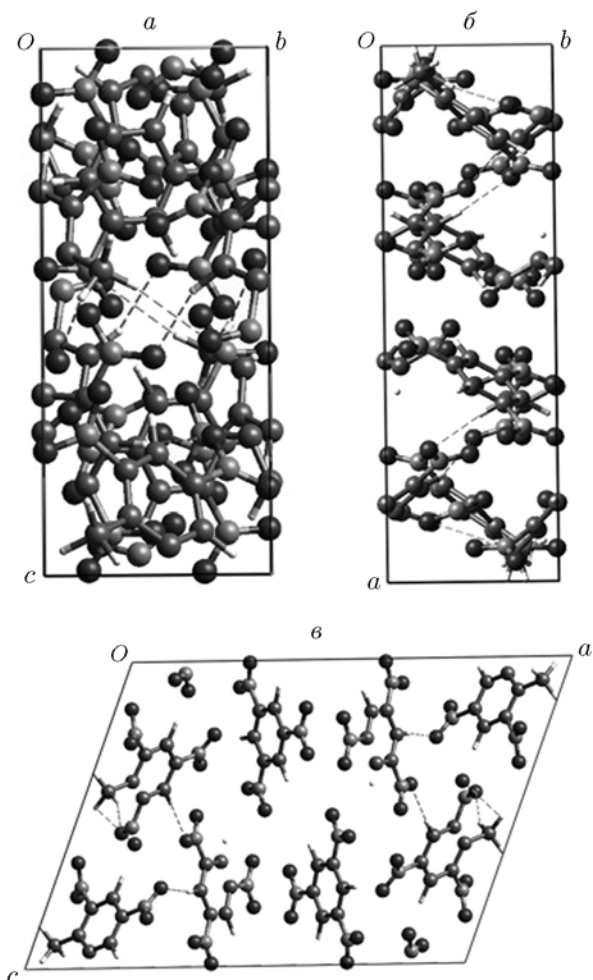


Рис. 8. Водородные связи в сокристаллической форме TNT/TNB (показаны штриховыми линиями):

a — вдоль оси *a*, *b* — вдоль оси *c*, *v* — вдоль оси *b*

имеет слоистую кристаллическую структуру, отличную от структуры TNT и TNB, поэтому она менее чувствительна к удару, что доказано экспериментально.

2.6.2. Поверхности Хиршфельда

Для анализа межмолекулярных взаимодействий применялся метод поверхностей Хиршфельда. Для построения поверхностей использовалось нормированное расстояние контакта (d_{norm}), которое рассчитывалось следующим образом:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VdW}}{r_i^{VdW}} + \frac{d_e - r_e^{VdW}}{r_e^{VdW}},$$

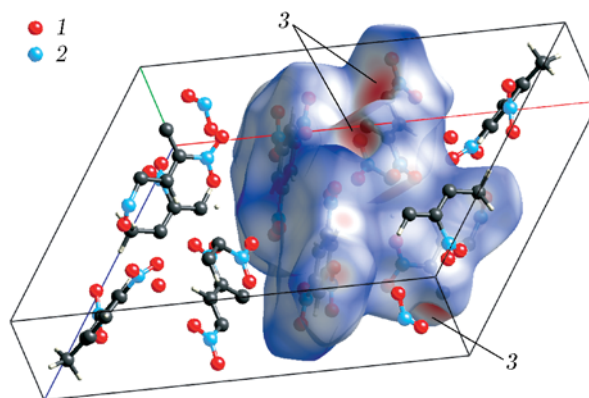


Рис. 9. Поверхность Хиршфельда в структуре TNT/TNB с нанесенной на нее картой нормированных расстояний контакта (d_{norm})

где d_i и d_e — расстояние от поверхности до ближайшего атома внутри и вне поверхности соответственно, r^{VdW} — ван-дер-ваальсов радиус атома. Величина d_{norm} позволяет идентифицировать области, играющие большую роль в межмолекулярных взаимодействиях. Трехмерные карты поверхности Хиршфельда (d_{norm}) отражают короткие контакты, ван-дер-ваальсовы контакты и длинные контакты. Были также построены двумерные развертки поверхности Хиршфельда с использованием расстояний d_e и d_i . Анализ поверхностей Хиршфельда и связанных с ними двумерных разверток для TNT/TNB проводился с применением программы CrystalExplorer 3.1. Каждой точке поверхности Хиршфельда соответствует пара (d_i , d_e), которая дает информацию о расстояниях от поверхности до соответствующих контактов. На поверхности Хиршфельда TNT/TNB были нанесены значения d_{norm} в интервале $-0.5 \div 1.5$ Å. Точками 1 на поверхности Хиршфельда на рис. 9 обозначены контакты водородных связей, слабым взаимодействиям C—H и N—O соответствуют области 3. Точками 2 отмечены наиболее значимые π - π взаимодействия. На полученных нами двумерных развертках поверхности TNT/TNB видно, что слабыми взаимодействиями являются контакты H...O, O...O и C...O. Межмолекулярные взаимодействия H...O и C...O занимают соответственно 20.5 и 11.7 % общей площади поверхностей Хиршфельда, а взаимодействия O...O, соответствующие средней части двумерной развертки, — 22.8 %. Высокая частота встречаемости взаимодействий O...O обу-

словлена тем, что кристалл окружают 12 нитрогрупп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезирована сокристаллическая форма TNT/TNB и проведены теоретические расчеты ее параметров. Показано, что чувствительность к удару сокристаллической формы TNT/TNB значительно ниже, чем чувствительность TNT и TNB, т. е. сокристалл TNT/TNB является гораздо более безопасным материалом, чем его исходные составляющие. Кроме того, скорость детонации TNT/TNB (7025 м/с) выше скорости детонации TNT и TNB. Дифрактограмма TNT/TNB отличается от дифрактограмм TNT и TNB наличием ряда новых пиков. Это свидетельствует о том, что и кристаллическая структура TNT/TNB отличается от структур TNT и TNB. Исследование свойств TNT/TNB при повышенных давлениях и температурах показало, что чувствительность сокристаллической формы не зависит от давления в интервале 0 ÷ 30 ГПа, однако в области 35 ÷ 60 ГПа ширина запрещенной зоны резко уменьшается, что указывает на существенное увеличение чувствительности. Исследование зависимости параметров решетки от температуры показало, что температура плавления TNT/TNB составляет около 320 К. Полученный результат хорошо согласуется с результатами анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ поверхностей Хиршфельда показал наличие близких контактов Н...О, С...О и О...О.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (N 21436006, 21576136).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Badgujar D., Talawar M., Asthana S., Mahulikar P.** Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 151, N 2. — P. 289–305.
2. **Rice B. M., Hare J. J., Byrd E. F. C.** Accurate predictions of crystal densities using quantum mechanical molecular volumes // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 42. — P. 10874–10879.
3. **Dippold A. A., Izsak D., Klapotke T. M.** A study of 5-(1,2,4-triazol-C-yl)tetrazol-1-ols: combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials // *Chem. Eur. J.* — 2013. — V. 19, N 36. — P. 12042–12051.
4. **Xue H., Gao Y., Twamley B., Shreeve J. M.** Energetic azolium azolate salts // *Inorg. Chem.* — 2005. — V. 44, N 14. — P. 5068–5072.
5. **Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M.** Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2015. — V. 137, N 14. — P. 4778–4786.
6. **Ghule V. D.** Computational screening of nitrogen-rich energetic salts based on substituted triazine // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, N 33. — P. 16840–16849.
7. **Zhang J., Shreeve J. M.** 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: an assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — V. 136, N 11. — P. 4437–4445.
8. **Van der Heijden A. E., Bouma R. H., van der Steen A. C.** Physicochemical parameters of nitramines influencing shock sensitivity // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2004. — V. 29, N 5. — P. 304–313.
9. **Sikder A. K., Sikder N.** A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications // *J. Hazard. Mater.* — 2004. — V. 112, N 2. — P. 1–15.
10. **Lin H., Zhu S. G., Zhang L., Peng X. H., Chen P. Y., Li H. Z.** Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive // *Intern. J. Quant. Chem.* — 2013. — V. 113, N 10. — P. 1591–1599.
11. **Guo C., Zhang H., Wang X., Xu J., Liu Y., Liu X., Huang H., Sun J.** Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal // *J. Mol. Struct.* — 2013. — V. 1048, N 24. — P. 267–273.
12. **Zhang J. H., Shreeve J. M.** Time for pairing: cocrystals as advanced energetic materials // *Cryst. Eng. Comm.* — 2016. — V. 18. — P. 6124–6133.
13. **Remenar J. F., Morissette S. L., Peterson M. L., Moulton B., MacPhee J. M., Guzman H. R., Almarsson O.** Crystal engineering of novel cocrystals of a triazole drug with 1,4-dicarboxylic acids // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2003. — V. 125, N 28. — P. 8456–8457.
14. **Weyna D. R., Shattock T., Vishweshwar P., Zaworotko M. J.** Synthesis and structural characterization of cocrystals and pharmaceutical cocrystals: mechanochemistry vs slow evaporation from solution // *Cryst. Growth Des.* — 2009. — V. 9, N 2. — P. 1106–1123.
15. **Zhang C. Y., Yang Z. W., Zhou X. Q., Zhang C. H., Ma Y., Xu J. J., Qi Z., Nie F. D., Li H. Z.** Evident hydrogen bonded chains building CL-20-based cocrystals // *Cryst. Growth Des.* — 2014. — V. 14, N 8. — P. 3923–3928.

16. **Millar D., Maynard-Casely H., Allan D., Cumming A., Lennie A., Mackay A., Oswald I., Tang C., Pulhama C.** Crystal engineering of energetic materials: cocrystals of CL-20 // *Crystengcomm.* — 2012. — V. 14, N 10. — P. 3742–3749.
17. **Landenberger K. B., Matzger A. J.** Cocrystal engineering of a prototype energetic material: supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene // *Cryst. Growth Des.* — 2010. — V. 10, N 12. — P. 5341–5347.
18. **Bolton O., Matzger A. J.** Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // *Angew. Chem. Intern. Ed.* — 2011. — V. 50, N 38. — P. 8960–8963.
19. **Landenberger K. B., Matzger A. J.** Cocrystals of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX) // *Cryst. Growth Des.* — 2012. — V. 12, N 7. — P. 3603–3609.
20. **Bolton O., Simke L. R., Pagoria P. F., Matzger A. J.** High power explosive with good sensitivity: a 2 : 1 cocrystal of CL-20: HMX // *Cryst. Growth Des.* — 2012. — V. 12, N 9. — P. 4311–4314.
21. **Lin H., Zhu Sh.-G., Zhang L.** Theoretical investigation of a novel high density cage compound 4,8,11,14,15-pentanitro-2,6,9,13-tetraoxa-4,8,11,14,15-pentazaheptacyclo[5.5.1.1.13,11.15,9]pentadecane // *J. Mol. Model.* — 2013. — V. 19, N 3. — P. 1019–1026.
22. **Lin H., Zhu Sh.-G., Li H.-Zh.** Synthesis, characterization, AIM and NBO analysis of HMX/DMI cocrystal explosive // *J. Mol. Struct.* — 2013. — V. 1048, N 24. — P. 339–348.
23. **Lin H., Chen P.-Y., Zhu Sh.** Computational study of pyrazine-based derivatives and their N-oxides as high energy materials // *J. Phys. Org. Chem.* — 2013. — V. 16, N 6. — P. 484–491.
24. **Lin H., Chen P.-Y., Zhu Sh.-G., Zhang L., Peng X.-H., Li K., Li H.-Zh.** Theoretical studies on the thermodynamic properties, densities, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of trinitromethyl-substituted aminotetrazole compounds // *J. Mol. Model.* — 2013. — V. 19, N 6. — P. 2413–2422.
25. **Sheldrick G. M.** SHELXL-97. Program for the Refining of Crystal Structure. — Univ. of Göttingen, Germany, 1997.
26. **Segall M. D., Lindan P. J. D., Probert M. J.** First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code // *J. Phys.* — 2002. — V. 14, N 11. — P. 2717–2744.
27. **Fischer T. H., Almlof J.** General methods for geometry and wave function optimization // *J. Phys. Chem.* — 1992. — V. 96, N 24. — P. 9768–9774.
28. **Zhu W. H., Xiao J. J., Ji G. F., Zhao F., Xiao H. M.** First-principles study of the four polymorphs of crystalline octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — V. 111, N 44. — P. 12715–12722.
29. **Kuklja M. M., Stefanovich E. V., Kunz A. B.** An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives // *J. Chem. Phys.* — 2000. — V. 112, N 7. — P. 3417–3423.
30. **Gilman G. J.** Fast, faster, and fastest cracks // *Phil. Mag. Lett.* — 1998. — V. 77, N 2. — P. 79–82.
31. **Wu Q., Zhu W. H., Xiao H. M.** Pressure-induced hydrogen transfer and polymerization in crystalline furoxan // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4, N 31. — P. 15995–16004.
32. **Wu Q., Zhu W. H., Xiao H. M.** Structural transformations and absorption properties of crystalline 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan under high pressures // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, N 33. — P. 16830–16839.
33. **Zhu W., Xiao H.** First-principles band gap criterion for impact sensitivity of energetic crystals: a review // *Struct. Chem.* — 2010. — V. 21, N 3. — P. 657–665.
34. **Guo Ch., Zhang H., Wang X., Liu X., Sun J.** Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB // *J. Mater. Sci.* — 2013. — V. 48. — P. 1351–1357.
35. **Zhang C., Xue X., Cao Y., et al.** Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic cocrystals // *Cryst. Eng. Comm.* — 2014. — V. 16, N 26. — P. 5905–5916.

*Поступила в редакцию 4/VII 2016 г.,
в окончательном варианте — 16/XII 2016 г.*