

УДК 538.9;662.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Т. Л. Празян, Ю. Н. Журавлёв

Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, prazyan.tigran@yandex.ru

Методами компьютерного моделирования в рамках теории функционала плотности определены физические и химические свойства ряда энергетических материалов, которые коррелируют с параметрами детонации и факторами чувствительности. Сформулированы две модели прогнозирования параметров детонации и факторов чувствительности — для молекул и кристаллов взрывчатых веществ, которые удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными.

Ключевые слова: энергетические материалы, взрывчатые вещества, молекулы, кристаллы, параметры детонации, факторы чувствительности.

DOI 10.15372/FGV20170613

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергетические материалы (ВЭМ) подразделяются на взрывчатые вещества (ВВ), пороха, твердые топлива. Сферами применения ВВ являются как военная промышленность, так и гражданская сфера.

В связи с высокой опасностью и риском при синтезе ВЭМ актуальность приобретают исследования их микро- и макроскопических характеристик путем компьютерного моделирования [1–3]. Основная задача такого изучения — поиск ВЭМ с повышенными детонационными свойствами и низкой чувствительностью к различного рода воздействиям.

Используются два подхода к теоретическому исследованию физико-химических свойств ВЭМ: мономолекулярный [4, 5], который реализуется с позиций изолированных молекул без учета межмолекулярного взаимодействия; бимолекулярный [6, 7], основанный на теории дисперсионного взаимодействия и более близкого к реальному (не аморфному) состоянию ВВ.

Большое количество исследований физико-химических свойств молекул [8–11] позволяет судить о применимости к ним уже известных моделей расчета скорости, давления детона-

ции и чувствительности к удару, в то время как для кристаллов такие данные отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы является построение модели, на основе которой можно будет предсказывать параметры детонации и чувствительность ВВ. Ранее в работе [12] были получены геометрические параметры молекул ряда энергетических материалов и исследованы механизмы образования химической связи, рассчитаны параметры детонации и факторы чувствительности.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчета электронных свойств кристаллических ВЭМ использовались экспериментальные кристаллографические данные. Для молекул проведена полная оптимизация их геометрии. Расчеты выполнялись с использованием программного пакета CRYSTAL14 [13], метода линейной комбинации атомных орбиталей, теории функционала плотности (DFT), гибридного функционала B3LYP [14]. В расчетах применялись базисные наборы C_6-21G*, N_3-1p1G, N_6-31d1G, O_6-31d1 [15]. Дискретизация обратного пространства проводилась на сетке $2 \times 2 \times 2$ k -точек. Заселенности перекрытия связей рассчитаны с помощью концепции Малликена. Для учета межмолекулярного взаимодействия использовалась схема Гримма DFT-D2 [16]. Энергию решетки и дисперсионную энергию на одну молекулу вычисляли по формулам

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации согласно государственному заданию (проект № 15.3487.2017/ППЧ).

$$E_{lat} = \frac{1}{N_{mol}} E_{cryst} - E_{mol}, \quad (1)$$

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{ij} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}), \quad (2)$$

где E_{cryst} , E_{mol} — энергия кристалла и молекулы соответственно, N_{mol} — количество молекул, s_6 — масштабирующий коэффициент, который зависит только от используемого функционала (для ВЗЛР он равен 1.05), R — расстояние между атомами различных молекул, C_6 — коэффициенты мультипольного разложения, f_{damp} — демпфирующая функция, индексы ij обозначают пару взаимодействующих атомов.

Основная идея метода DFT-D2 основана на добавлении к обменно-корреляционному потенциалу эмпирического потенциала вида $C_6 R^{-6}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования в настоящей работе являются хорошо изученные взрывчатые вещества: $C_2N_4H_2O_3$ (β -NTO), $C_6N_{12}H_6O_{12}$ (ϵ -CL-20), $C_2N_4H_4O_4$ (FOX-7), $C_4N_8H_8O_8$ (октоген), CNH_3O_2 (нитрометан), $C_5N_4H_8O_{12}$ (тэн), $C_3N_6H_6O_6$ (гексоген), $C_6N_6H_6O_6$ (ТАТВ), $C_7N_3H_5O_6$ (ТНТ), на которых отрабатывалась методика, а также новые вещества: $C_3N_5H_3O_4$ (A1), $C_4N_4H_6O_{12}$ (тетранитроэритрит, ETN), $C_6N_5H_3O_6$ (TNDP), для которых прогнозируются детонационные характеристики.

Исследуемые ВВ весьма разнообразны по структуре. β -NTO, TNDP и ТАТВ характеризуются плоским расположением молекул в кристалле; в FOX-7 наблюдается слабое отклонение атомов кислорода и водорода от общей плоскости молекулы. Широко известный ТНТ отличается отклонением атомов кислорода в нитрогруппах, а также в метиловой группе. A1 несимметричен, и правая нитрогруппа находится в другой плоскости, чем вся молекула. ETN и тэн, как и гексоген и октоген, имеют достаточно сходное молекулярное строение. ϵ -CL-20 содержит самое большое количество атомов в молекуле, а нитрометан — самое малое. Подавляющее большинство рассмотренных ВВ имеют моноклинную симметрию, меньшая часть из них — орторомбическую, кристалл ТАТВ — триклинную симметрию, а кристалл тэна — тетрагональную [17].

Рассмотрение ВВ с позиций молекул и кристаллов существенно отличается. Так, изучение свойств с позиций молекул приводит к заметному снижению времени расчета, однако изолированная молекула, как идеализированная модель, не является полноценным ВВ в реальных условиях. Такая модель описывает также кристаллические ВВ, но при этом время счета увеличивается в несколько раз по сравнению с молекулярной моделью. В кристаллической модели учитывается межмолекулярное взаимодействие, поэтому о распаде и детонации ВВ можно говорить исходя из взаимодействия молекул в элементарной ячейке.

В табл. 1 приведены результаты расчетов структурных и электронных свойств молекул и кристаллов-дескрипторов: R_{A-NO_2} — длина связи между атомом А и нитрогруппой, P_{A-NO_2} — заселенность перекрывания электронных оболочек атома А и нитрогруппы, ρ — плотность молекулы, ΔE — ширина зоны между верхней занятой и нижней незанятой молекулярными орбиталями, M — молекулярная масса, \bar{M} — средняя молекулярная масса, N — количество газообразных продуктов детонации на 1 г ВВ, КБ — кислородный баланс, E_{ZPE} — энергия нулевых колебаний на один атом, c_p — теплоемкость при постоянном давлении, S — энтропия, G — свободная энергия Гиббса, Q_{NO_2} — общий заряд нитрогруппы, N_{mol} — количество молекул, E_{cryst} — энергия кристалла, E_{lat} — энергия решетки, полученная по формуле (1), E_g — ширина запрещенной зоны, E_{disp} — энергия дисперсионного взаимодействия, полученная по формуле (2), V_{cryst} — электростатический потенциал.

Классические формулы Камлета — Якобса [18] для расчета детонационных свойств, таких как скорость детонации D и детонационное давление p молекул, дают близкие к эксперименту результаты, но для кристаллов совпадение хуже.

Для нахождения явной функциональной зависимости чувствительности к удару от различных физико-химических дескрипторов были построены соответствующие зависимости для каждого дескриптора. Чувствительность ВВ к удару (H_{50}) наиболее часто характеризуется высотой, с которой груз определенной массы (чаще всего 2.5 кг) должен быть сброшен, чтобы вызвать разложение образца с вероятностью 50 %. Установлено, что рассчитанная чувствительность к удару близка к экспери-

Таблица 1

Характерные дескрипторы для описания детонационных свойств
и факторов чувствительности молекул и кристаллов ВЭМ

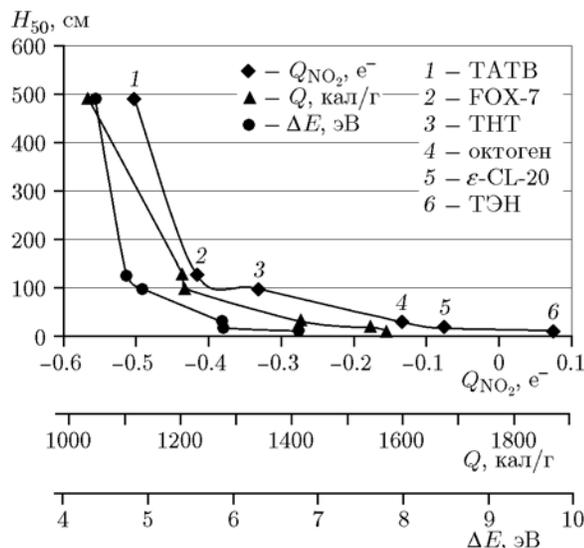
ВВ	ТЭН	Октоген	ϵ -CL-20	FOX-7	TNDP	ETN	A1
Молекулы							
R_{A-NO_2} , Å	(O) 1.432	(N) 1.392	(N) 1.417	(C) 1.434	(C) 1.412	(O) 1.445	(C) 1.467
P_{A-NO_2} , e ⁻	(O) 0.179	(N) 0.217	(N) 0.184	(C) 0.210	(C) 0.200	(O) 0.175	(C) 0.176
ρ , г/см ³	1.89	1.86	1.98	1.87	1.84	1.96	1.73
ΔE , эВ	6.753	5.861	5.880	4.736	3.406	6.445	5.428
M , г/моль	316.14	296.156	438.1866	148.078	241.1196	302.111	173.0878
N , моль/г	0.032	0.034	0.031	0.034	0.026	0.031	0.03
\bar{M} , г/моль	30.413	27.2	31.111	27.213	31.36	32.421	28.952
КБ	-10.12	-21.61	-10.95	-21.61	-49.77	5.3	-32.35
E_{ZPE} , кДж/моль	500.08/29	506.96/28	583.48/36	244.26/14	313.42/20	425.18/26	247.01/15
c_p , Дж/(моль·К)	307.15	267.59	373.57	155.52	226.09	284.89	164.79
S , Дж/(моль·К)	702.89	577.56	710.23	420.44	543.04	663.74	484.2
G , кДж/моль	-149.18	-122.73	-145.23	-94.73	-118.47	-141.86	-110.09
Кристаллы							
N_{mol} , моль/г	2	2	4	4	4	4	4
R_{A-NO_2} , Å	(O) 1.432	(N) 1.392	(N) 1.417	(C) 1.434	(C) 1.412	(O) 1.445	(C) 1.467
P_{A-NO_2} , e ⁻	(O) 0.179	(N) 0.217	(N) 0.184	(C) 0.210	(C) 0.200	(O) 0.175	(C) 0.176
Q_{NO_2} , e ⁻	0.064	-0.172	-0.096	-0.484	-0.420	0.073	-0.309
ρ_0 , г/см ³	1.778	1.961	2.085	1.94	1.836	1.85	1.758
V_{cryst} , e ⁻ /Å	568.97	501.37	1395.31	506.77	871.78	1084.20	653.87
E_{cryst} , кДж/моль	$-6.91 \cdot 10^6$	$-6.28 \cdot 10^6$	$-1.88 \cdot 10^7$	$-6.28 \cdot 10^6$	$-1.00 \cdot 10^7$	$-1.34 \cdot 10^7$	$-7.25 \cdot 10^6$
E_g , эВ	6.422	5.357	5.554	3.741	2.955	6.316	5.029
E_{lat} , кДж/моль	-1111.68	-887.89	-1029.92	-484.33	-563.04	-519.81	-324.12
E_{disp} , эВ	-491.87	-556.87	-1484.59	-528.64	-720.96	-834.28	-484.14

ментальной в зависимости только от нескольких параметров: заряда нитрогрупп Q_{NO_2} , химической энергии детонации Q , кислородного баланса, электростатического потенциала V_{cryst} , ширины зоны между верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней незаполненной (ΔE). В качестве примера на рисунке приведены зависимости $H_{50}(Q_{NO_2})$, $H_{50}(Q)$, $H_{50}(\Delta E)$.

Заряд нитрогрупп является квантово-химическим дескриптором. Он связан с электронными и реактивными свойствами нитрогрупп, которые играют основную роль в про-

цессе распада нитросоединений. Установлено, что чем более отрицательный заряд Q_{NO_2} , тем выше значение чувствительности к удару H_{50} .

Образование горячих точек в ВВ считается ключевым фактором в инициировании воздействия и для чувствительности материала. Горячие точки появляются по ряду причин, в том числе вследствие тепла, выделяющегося в локализованной реакции разложения в пределах твердого ВВ. Поэтому должна быть прямая связь между чувствительностью и теплотой реакции материала. В работе [19] при исследовании соотношения энергии диссоциации связей и



Зависимость чувствительности к удару от заряда нитрогрупп, химической энергии детонации и энергетического зазора в молекулах

теплоты реакций с чувствительностью ВВ получены поддерживающие эту теорию результаты.

Величина ΔE и ширина запрещенной зоны E_g представляют собой минимальные энергии, необходимые для перехода электрона из валентной зоны в зоны проводимости. Чем меньше E_g , тем меньше требуется энергии ΔE для перехода электрона с потолка валентной зоны в дно зоны проводимости, а значит, и энергия, испускаемая при таком переходе, будет меньше и, соответственно, меньше вероятность возникновения реакции разложения. Таким образом, очевидна связь ширины запрещенной зоны непосредственно со стабильностью ВВ, в частности с чувствительностью к удару.

Для улучшения результатов расчета скорости и давления детонации было предложено модифицировать формулы Камлета — Якобса путем решения систем уравнений с несколькими переменными. Так, переменными являются показатели степени при всех дескрипторах из табл. 1 и коэффициенты перед ними:

$$F_{D,P} = \sum_i a_i b_i^{\alpha_i} + k. \quad (3)$$

Была найдена экспоненциальная зависимость чувствительности к удару от рассчитанных дескрипторов, и для расчета чувствительности к удару выбрана следующая схема:

$$H_{50} = \sum_i c_i e^{\beta_i b_i} + l, \quad (4)$$

где $a_i, c_i, \alpha_i, \beta_i$ ($i = 1, \dots, 8$), k, l — размерные коэффициенты, b_i — дескрипторы. В результате интерполяции получены формулы для расчета скорости и давления детонации и чувствительности ВВ к удару:

$$D = 161.0578 N^{3.5} \bar{M}^{1.5} Q^{1/8} \rho^3 + 6.2038 \text{ [км/с]}, \quad (5)$$

$$p = 628.4131 \cdot 10^{-6} N^2 \bar{M}^{3.5} Q^{1/3} \rho^5 + 16.4942 \text{ [ГПа]}, \quad (6)$$

$$H_{50} = 201.863 e^{-0.487 \Delta E} + 4.088 e^{18.719 Q_{\text{NO}_2}^2} - 0.052 \text{ [см]}, \quad (7)$$

$$H_{50} = 367.425 e^{-0.197 E_g} + 0.294 e^{21.194 Q_{\text{NO}_2}^2} - 91.799 \text{ [см]}, \quad (8)$$

где формула (7) предназначена для расчета чувствительности к удару молекул, а формула (8) — кристаллов.

В табл. 2 представлены результаты расчета скорости и давления детонации некоторых известных ВВ в сравнении с экспериментальными данными [11, 20–23]. В табл. 3 приведены результаты расчета чувствительности к удару в сравнении с экспериментальными данными [24] исследуемых ВВ. Видно, что отклонение от эксперимента для скорости детонации известных ВВ составило менее 1 %, давления — примерно 5 %.

ETN, A1 и TNDP — малоизученные перспективные ВВ, детонационные характеристики которых имеют предсказательный характер. Их скорость и давление детонации равны соответственно 8.7 км/с и 43.5 ГПа; 7.77 км/с и 29.1 ГПа; 7.37 км/с и 31.6 ГПа. Основываясь на близости экспериментальных данных и результатов расчета чувствительности к удару хорошо изученных ВВ, можно судить о высокой достоверности прогнозируемых данных для малоизученных ETN, A1 и TNDP.

Отклонения в полученных дескрипторах и, соответственно, в чувствительности к удару от экспериментальных данных для кристалла TATB связано с тем, что большинство экспериментальных данных по структуре объектов исследования взяты при 100 К, в то время как для TATB экспериментальная структура известна только при 298 К.

Таблица 2
Скорость детонации и детонационное давление ВВ по кристаллической модели (формулы (5), (6))

ВВ	D , км/с		p , ГПа	
	эксперименты [11, 20–23]	расчет	эксперименты [11, 20–23]	расчет
FOX-7	8.869	8.81	34.5	33.6
Гексоген	8.7	8.71	34.5	34.1
ϵ -CL-20	9.38	9.31	—	56.7
TATB	7.86	7.84	31.5	31.5
Октоген	9.1	9.04	39	37.1
ТНТ	6.93	6.95	21	23.5

Таблица 3
Чувствительность ВВ к удару

ВВ	H_{50} , см		
	эксперимент [24]	формула (7)	формула (8)
FOX-7	126	125	126
Гексоген	24.28	16	31
β -NTO	—	61	88
A1	—	31	47
ϵ -CL-20	16.21	16	32
ETN	—	13	14
Октоген	26.32	17	37
Нитрометан	—	30	28
TNDP	—	92	126
ТНТ	98	50	65
TATB	490	490	179
ТЭн	12	12	12

ВЫВОДЫ

Расчет скорости и давления детонации по известным формулам Камлета — Якобса продемонстрировал хорошее согласие с экспериментальными данными для молекул ($3 \div 4$ %), но для кристаллов результат оказался хуже ($12 \div 25$ %). Применение модифицированных формул для кристаллов привело к уменьшению отклонения до $1 \div 5$ % от экспериментальных данных по этим параметрам. Эти же модифицированные формулы для молекул дали отклонение для скорости детонации около 3 %, для давления примерно 10 %, что позволяет судить

об их универсальности.

Построенные зависимости и найденные корреляции чувствительности к удару от рассчитанных дескрипторов для молекул и кристаллов позволили ввести новые формулы для расчета. Расчет для молекул по формуле (7) дал среднеквадратичное отклонение от известных экспериментальных данных не выше 26 %, для кристаллов по формуле (8) — не выше 34 %.

Исходя из экономичности расчетов приемлемо использовать молекулярную модель для расчета как параметров детонации, так и чувствительности к удару. Кристаллическая модель не уступает в точности молекулярной, но занимает больше времени, хотя с методологической и описательной точки зрения она более оправдана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молодец А. М., Журавлев Ю. Н. Уравнение состояния азида серебра и расчет его ударных адиабат // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 114–119.
2. Ханефт А. В., Долгачев В. А. Моделирование инициирования тэна лазерным импульсом наносекундной длительности в области слабого поглощения // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 115–123.
3. Го С.-Л., Цао В., Дуань И.-Л., Хань Ю., Жань Ц.-Л., Лу С.-Цз. Экспериментальное исследование и численное моделирование обтекания угла при детонации взрывчатых веществ на основе TATB и CL-20 // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 111–118.
4. Duan X. H., Li W. P., Pei Ch. H., Zhou X. Q. Molecular dynamics simulations of void defects in the energetic material HMX // J. Mol. Model. — 2013. — V. 19. — P. 3893–3899.

5. **Brown G. W., Giambra A. M.** HPLC-MS examination of impurities in pentaerythritol tetranitrate // *J. Energ. Mater.* — 2014. — V. 32. — P. 117–128.
6. **Aluker E. D., Krechetov A. G., Mitrofanov A. Y., Zverev A. S., Kuklja M. M.** Topography of photochemical initiation in molecular materials // *Molecules.* — 2013. — V. 18. — P. 14148–14160.
7. **Shekhar H.** The applicability of Kamlet's method for the prediction of the velocity of detonation (VOD) of polyurethane (PU) based binary explosive compositions // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2013. — V. 10, N 2. — P. 217–223.
8. **Politzer P., Murray J. S.** Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2011. — V. 8, N 3. — P. 209–220.
9. **Politzer P., Murray J. S.** Impact sensitivity and the maximum heat of detonation // *J. Mol. Model.* — 2015. — V. 21. — P. 262.
10. **Byrd E. F. C., Rice B. M.** Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum chemical calculations // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110. — P. 1005–1013.
11. **Keshavarz M. H., Mofrad R. T., Alamdari R. F., Moghadas M. H., Mostofizadeh A. R., Sadeghi H.** Velocity of detonation at any initial density without using heat of formation of explosives // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — V. A137. — P. 1328–1332.
12. **Празян Т. Л., Журавлев Ю. Н.** Исследование физико-химических свойств ряда взрывчатых веществ методами компьютерного моделирования // *Вестн. КемГУ.* — 2014. — Т. 2, № 4 (60). — С. 137–144.
13. **Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N. M., Bush I. J., D'Arco Ph., Llunel M., Causà M., Noël Y.** CRYSTAL14 User's Manual. — Torino: Univ. of Torino, 2016.
14. **Becke A. D.** Density-functional thermochemistry. III the role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* — 1993. — N 98. — P. 5648.
15. **CRYSTAL Basis Sets Library** [Электронный ресурс]. — http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html (дата обращения 18.10.2016).
16. **Grimme S.** Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* — 2006. — V. 27. — P. 1787–1799.
17. **Ma Y., Zhang A., Zhang Ch., Jiang D., Zhu Yu., Zhang Ch.** Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives // *Cryst. Growth Des.* — 2014. — V. 14. — P. 4703–4713.
18. **Kamlet M. J., Hurwitz H.** Chemistry of detonations. IV. Evaluation of a simple prediction method for detonation velocities of C—H—N—O explosives // *J. Chem. Phys.* — 1968. — V. 48. — P. 3685.
19. **Wu C. J., Fried L. E.** Ring closure mediated by intramolecular hydrogen transfer in the decomposition of a push-pull nitroaromatic: TATB // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — V. 104. — P. 6447–6452.
20. **Meyer R., Köhler J.** Explosives. — 6th ed. — Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
21. **Dong H. S., Zhou F. F.** Performance of High Explosives and Correlates. — Beijing: Science Press, 1989.
22. **Mader C. L.** Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — 3d ed. — Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007.
23. **Sikder A. K., Maddala G., Agrawal J. P.** Important aspects of behavior of organic energetic compounds: A Review // *J. Hazard. Mater.* — 2001. — V. A84. — P. 1–26.
24. **Rice B. M., Hare J. J.** A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — V. 106. — P. 1770–1783.

Поступила в редакцию 2/II 2017 г.