

УДК 539.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Т. Л. Празян, Ю. Н. Журавлев

RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOME EXPLOSIVES BY COMPUTER MODELLING

T. L. Prazyan, Yu. N. Zhuravlev

Методами компьютерного моделирования в рамках теории функционала электронной плотности с использованием локализованных базисных наборов и гибридного функционала B3LYP получены геометрические параметры молекул энергетических материалов TATB, PETN, RDX, TNB, TNTA, Si-PETN, $C_2N_5O_2H_3$ и $C_3N_5O_4H_3$ и исследованы механизмы образования химической связи. Рассчитаны параметры производительности детонации и факторы чувствительности. Предлагается ввести в рассмотрение новый фактор чувствительности – заселенность перекрывания связей ($P(A - NO_2)$).

Using the computer modeling, within density functional theory, as well as using a localized basis set and the B3LYP hybrid functional, the geometric parameters of the molecules of energetic materials of TATB, PETN, RDX, TNB, TNTA, Si-PETN, $C_2N_5O_2H_3$ and $C_3N_5O_4H_3$ have been obtained, and the mechanisms of chemical bonds formation have been researched. The parameters of the detonation performance and sensitivity factors have been calculated. It is proposed to introduce a new sensitivity factor – the population of bond overlapping ($P(A - NO_2)$).

Ключевые слова: энергетические материалы, взрывчатые вещества, молекулы, химическая связь, скорость детонации, факторы чувствительности.

Keywords: energy materials, explosives, molecules, chemical bond, detonation velocity, sensitivity factors.

1. Введение

Энергетические материалы широко используются для различных военных целей и промышленных приложений. Синтез и разработка новых энергетических материалов с более высокой производительностью и низкой чувствительностью к теплу, удару, трению и электростатическому разряду привлекают в последнее время значительный интерес [5; 24; 44]. В погоне за новыми энергетическими материалами богатые азотом гетероциклические соединения привлекли значительное внимание [38]. Так, высокоэнергетические материалы на азольной основе, обладающие, как правило, высокой эндотермичностью и низкой чувствительностью по отношению к внешним раздражителям, обнаружены в [17]. В последнее время для получения улучшенных детонационных свойств азольные кольца стали часто изменять с помощью богатых энергией функциональных групп, таких как amino ($-NH_2$) [16; 20], нитро ($-NO_2$) [13; 14], нитроаминовых ($-NNO_2$) [18] и азидных ($-N_3$) [19].

В последние годы значительное внимание было уделено нитроароматическим и циклическим нитраминовым соединениям, таким как гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (RDX) [41], пентаэритритолтетранитрата (PETN) [2; 8; 39], триаминотринитробензола (TATB) [7; 21; 34], 2,4,6-тринитробензола (TNB) [36]. Разработка новых высокоэнергетических материалов (HEDM), таких как Si-пентаэритритолтетранитрат (Si-PETN) [25], 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазин (TNTA) [22; 37], 3-нитро-1H-1,2,4-триазола, 3,5-динитро-1H-пирозол [44] с улучшенными детонационными характеристиками и пониженной чувствительностью является главной целью многих исследовательских групп. Для поиска новых кандидатов в HEDM очень важно предсказывать свойства и характеристики предлагаемых структур перед их экспери-

ментальной проработкой, поскольку она связана с определенной опасностью и риском. Вычислительный дизайн материала посредством молекулярного моделирования, анализа плотности заряда и других характеристик является надежным путем предшествующим синтезу высокомолекулярных энергетических материалов с их высокой теплотой образования, благоприятной динамикой детонации, хорошей термической стабильностью и нечувствительностью к воздействию удара.

В настоящее время для исследования взрывчатых веществ применяют методы, которые не подвергают опасности жизни исследователя, например, метод лазерного инициирования [1; 2].

Усилия по разработке новых взрывоопасных соединений наталкиваются на трудности примирения двух противоречивых задач: с одной стороны получение максимальной производительности детонации, с другой стороны, минимизации чувствительности (то есть уязвимости к непреднамеренной детонации вследствие случайных воздействий, таких, как например, удар). Факторы, которые способствуют одной из этих задач, часто входят в противоречие с другой. Задача, таким образом, состоит в нахождении оптимального баланса между ними.

Целью настоящей работы является вычисление из первых принципов структуры физико-химических свойств ряда как хорошо известных из литературных источников молекулярных структур PETN, TATB, RDX, TNB, так и вновь синтезированных TNTA, Si-PETN, $C_2N_5O_2H_3$ и $C_3N_5O_4H_3$ и выяснения на этой основе их детонационных свойств и параметров чувствительности к внешним воздействиям.

2. Методика расчетов

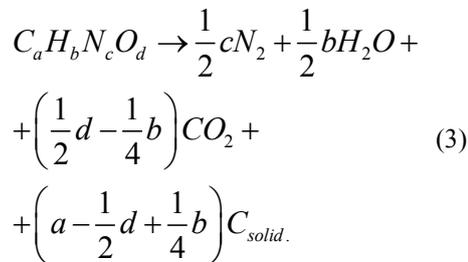
Для оценки скорости детонации D и детонационного давления P для углерода, водорода, азота и кислорода содержащих взрывчатых веществ, используют формулы:

$$D\left(\frac{km}{s}\right) = 1.01\left[N^{0.5}M_{ave}^{0.25}Q^{0.25}\right](1+1.30\rho), \quad (1)$$

$$P(kbar) = 15.58\left[N_{M_{ave}}^{0.5}Q^{0.5}\rho^2\right]. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) N – число молей газообразных продуктов детонации на грамм взрывчатого вещества, M_{ave} – их средняя молекулярная масса в г/моль. Q есть тепловыделение реакции детонации в калориях на грамм, она равна отрицательному изменению энтальпии реакции ΔH . Величина ρ есть плотность взрывчатого вещества в г/см³. Эффективность уравнений (1) и (2) была продемонстрирована в ряде работ [24; 30; 35].

Желательно, чтобы скорость детонации и давление были выше, чем это совместимо с низким уровнем чувствительности. Соответственно, задача состоит в поиске больших значений N , M_{ave} , Q и ρ . Однако вопрос о балансе остается открытым, так как N и M_{ave} изменяются взаимнообратно. N , M_{ave} и Q зависят от состава продуктов детонации. Для $C_aN_bO_cH_d$ взрывчатых веществ несколько схем для их прогнозирования были предложены в [3]. Сравнение экспериментальных и компьютерных данных показали, что хорошие результаты получаются, если предположить, что эти продукты есть:



Кислородный баланс (ОВ) является одним из важных свойств энергетических материалов. Он определяется как процент избыток/недостаток кислорода в молекуле взрывчатого вещества для полного окисления углерода и водорода в CO_2 и H_2O . Если некоторые молекулы кислорода остаются неиспользованными после реакции окисления, кислородный баланс является положительным. Если все молекулы кислорода потребляются, а некоторые молекулы топлива остаются несгоревшими, кислородный баланс является отрицательным [29]. Учитывая тот факт, что максимальная энергия высвобождается для смесей с кислородным балансом, близким к нулю, нулевой баланс кислорода считается критерием для оптимизации производительности взрыва. Кислородный баланс в зависимости от продукта CO_2 для нитросоединений $C_aN_bO_cH_d$ можно рассчитать по формуле:

$$OB_{100} = \frac{(n_o - 2n_C - 0,5n_H) \cdot A(O_2)}{M} 100\%, \quad (4)$$

где n_o , n_H , n_C – число атомов соответствующих элементов в молекуле и M – молекулярный вес энергетического материала.

Чувствительность к удару наиболее часто характеризуется высотой $H_{50\%}$ (в м), на которую данный вес (чаще всего 2,5 кг) должен быть отброшен, чтобы вызвать наблюдаемое разложение образца с 50 % вероятностью. $H_{50\%}$ является важным и полезным эмпирическим параметром для определения механической чувствительности новых энергетических соединений. Оценка $H_{50\%}$ из молекулярной структуры представляет интерес для разработки и синтеза новых взрывчатых веществ [33; 42]. Используя кислородный баланс и q_{NO_2} , можно вычислить чувствительности к удару $H_{50\%}$ [43]:

$$H_{50\%} = 0,1926 + 98,64 q_{NO_2}^2 - 0,03405 \cdot OB. \quad (5)$$

Заряд нитрогруппы (q_{NO_2}) был рассчитан как сумма атомных зарядов азота (q_N) и кислорода (q_{O1} и q_{O2}) нитрогруппы: $q_{NO_2} = q_N + q_{O1} + q_{O2}$.

Химическая энергия детонации Q является одним из важнейших факторов, определяющих производительность детонации взрывчатых веществ [32]. Она связана с количеством NO_2 -групп и прочностью карбоксильных групп. Так как $Q = -\Delta_f H^0$, то её можно найти по разности энтальпий образования продуктов детонации и самого взрывчатого вещества:

$$Q = \frac{\Delta_f H^0(\text{explosive}) - \Delta_f H^0(\text{product})}{M(\text{explosive})}. \quad (6)$$

Теплота детонации Q свидетельствует о содержании энергии на грамм энергетического материала. Поскольку для менее 0,02 % из известных органических видов энергетических материалов теплоты образования измерены [26], то применение квантово-химических методов является неизбежным и желательным при условии, что они получены с достаточной степенью точности. Чтобы найти энтальпию образования $\Delta_f H^0(g)$ газовой фазы использовалось уравнение [9]:

$$\Delta_f H^0(g) = E(g) - \sum_i n_i \varepsilon_i. \quad (7)$$

В уравнении (7), $E_{(g)}$ – молекулярная энергия при 0 К, n_i – число атомов элемента i в молекуле и ε_i энергии i -го атома. По определению энтальпия системы (H) равна её внутренней энергии (U) и её способности совершать работу (PV): $H=U+PV$. Для 1 моль идеального газа, $PV=RT$, поэтому в качестве приближения $T \rightarrow 0K$ можно положить $H \rightarrow U$. Из статистической механики при $T \rightarrow 0$ можно приблизительно оценить внутреннюю энергию системы суммой независимых вкладов электронной энергии

(E_{elec}) и энергии нулевых колебаний (ZPE): $U = E(g) = E_{elec} + ZPE$.

Энергия диссоциации связи (E_D) – разность между энергией молекулы и радикалами, которые образуются, когда одна из связей этой молекулы разрывается. Эта энергия часто используется для анализа механизмов пиролиза. Как правило, A–NO₂ (A=C, N или O) связи являются самыми слабыми в энергетических молекулах и их разрыв может стать первым шагом в процессе разложения. Кроме того, химическая стабильность к воздействию удара для энергетических материалов часто связана с силой самой слабой связи A–NO₂. Энергия связи может быть получена путем расчета BDE для конкретных молекул [23; 45]. В настоящей работе E_D для связи C–NO₂ оценивается с помощью следующего уравнения:

$$E_D = [\Delta_f H(A_{(g)}) + \Delta_f H(B_{(g)})] - \Delta_f H(A-B_{(g)}), \quad (8)$$

где A – B молекула, A и B радикалы, которые получаются при разрыве определенной химической связи.

Электростатический потенциал дает информацию о поляризации, электронной корреляции, эффектах переноса заряда и о реакционных центрах молекулы [29]. В ароматических системах, в том числе в соединениях на азольной основе, интересной особенностью многих C–NO₂ связей является наличие положительного электростатического потенциала выше и ниже области связи: эти положительные наложения могут служить начальными участками для нуклеофильной атаки. В соответствии с концепцией [37], чтобы соотнести электростатический потенциал с чувствительностью, исследуется электростатический потенциал на серединах длин связей в молекуле:

$$V_{mid} = \frac{2(q_A + q_{N(NO_2)})}{R_A - NO_2}. \quad (9)$$

Положительные значения потенциала подчеркивают слабость этих связей в молекуле. Для интересующих нас групп q_A является зарядом углерода, азота или кислорода, $q_{N(NO_2)}$ – заряд атома азота в нитрогруппе, R_{A-NO_2} – длина связи NO₂ с A.

Ширина между верхней занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и самой нижней незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) дает информацию о стабильности взрывчатых веществ – E_g . Кроме того, рассчитанный энергетический переход между HOMO и LUMO показывает, что чем меньше энергетический зазор ($\Delta(E_{LUMO} - E_{HOMO})$), тем легче переход электрона и тем меньше стабильность.

Для проведения компьютерных расчетов использовался пакет CRYSTAL09 [15], который в равной мере реализует возможности метода Хартри-Фока и теории функционала плотности. Использовался гибридный функционал B3LYP и базисные наборы [12]:

$$C_6-21G^*, \quad H_3-1p1G, \\ N_6-31d1G, \quad O_6-31d1.$$

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведено строение молекул C₃N₆O₆H₆ (RDX), C₅N₄O₁₂H₈ (PETN), C₆N₆O₆H₆ (TATB), C₆N₃O₆H₃ (TNB), Si₄N₄O₁₂H₈ (Si-PETN), C₃N₆O₆ (TNTA), C₂N₅O₂H₃, C₃N₅O₄H₃ с характерными длинами связей R (Å) и углами α (°).

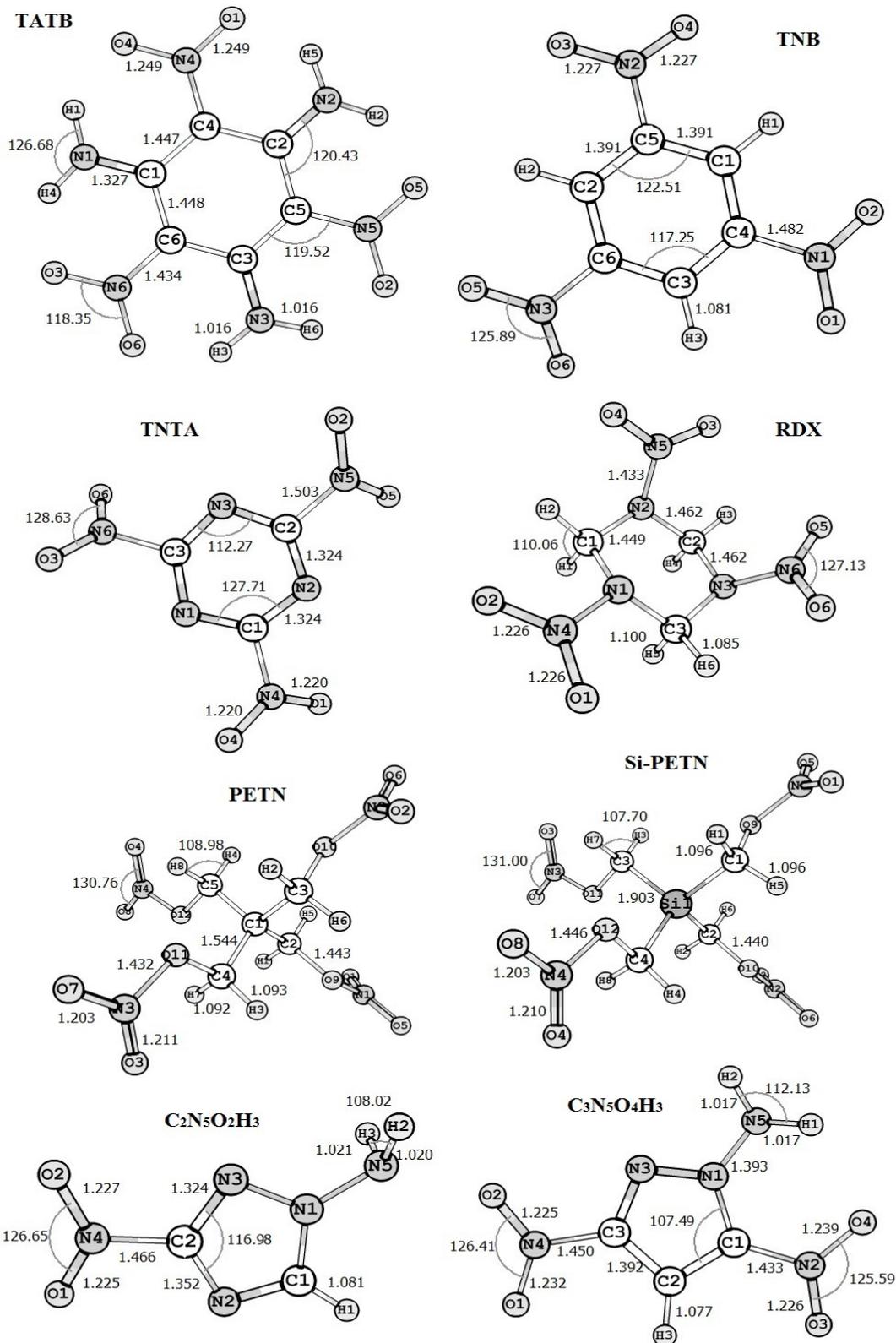


Рис. 1. Структура молекул TNB, PETN, RDX, TATB, TNTA, Si-PETN, C₂N₅O₂H₃, C₃N₅O₄H₃

Молекула TATB имеет высокосимметричную плоскую структуру, содержащую как амино-, так и нитрогруппы. Молекула TNB также практически плоская, однако, наблюдается малое отклонение атомов кислорода в нитрогруппах. В молекуле TNTA отклонение атомов кислорода в нитрогруппах уже существенно больше, но углерод-азотное кольцо остается плоским. Также можно заметить, что в структуре мо-

лекулы TNTA отсутствуют атомы водорода. Структура молекулы RDX является объемной, атомы водорода и нитрогруппы не лежат в одной плоскости с углерод-азотным кольцом, но и оно само не абсолютно плоское. PETN и Si-PETN являются объемными 3D-молекулами, отличающимися тем, что в Si-PETN центральный атом углерода заменен на атом кремния. Молекула C₂N₅O₂H₃ имеет плоскую структуру за ис-

ключением двух атомов водорода, расположенных перпендикулярно всей молекуле. $C_3N_5O_4H_3$ – практически плоская молекула, малое отклонение атомов водорода аминогруппы Н1 и Н2, также в молекуле имеется две нитрогруппы.

Полученные из первых принципов значения длин связей и углов молекулы ТАТВ находятся в хорошем согласии с экспериментом [10] и не уступают в точности полученным теоретическим данным других авторов [40]. Среднее отклонение от эксперимента составило: для связи $R(C1 - C4)$: 0.006 Å; $R(C1 - N1)$ (amino): 0.012 Å; $R(C4 - N4)$ (nitro): 0.015 Å; $R(N4 - O1)$: 0.006 Å; $R(N1 - H1)$: 0.016 Å. Для угла α (Н1 – N1 – Н4): 3°; α (O1 - N4 – O4): 0°. Аналогично для РЕТН среднее отклонение от эксперимента [4]: для связи $R(C1 - C2)$: 0.01 Å; $R(C2 - H1)$: 0.1 Å; $R(O9 - N1)$ (nitro): 0.03 Å; $R(N1 - O1)$: 0.00 Å. Для угла α (O1 – N1 – O5) (nitro): 1. Для RDX [6; 11]: для связи $R(C1 - N1)$: 0.002 Å; $R(C1 - H1)$: 0.001 Å; $R(N3 - N6)$ (nitro): 0.034 Å; $R(N5 - O4)$: 0.012 Å. для угла α (O1 – N4 – O2) (nitro): 1°.

Необходимо отметить, что в настоящей работе проводились исследования взрывчатых веществ в га-

зовой фазе, в то время как экспериментальные данные получены для кристаллов.

На рисунке 2 приведена карта распределения деформационной плотности $\Delta\rho$ всей молекулы ТАТВ, полученная вычитанием из молекулярной плотности от не взаимодействующих атомов. Положительным значениям $\Delta\rho$ отвечают сплошные линии, отрицательным – пунктирные, нулевой контур выделен жирным. Области натекания заряда приходятся на линии связи N–O и C–H, что характерно для ковалентной связи.

Эффективный заряд атома углерода С, соединенный с нитрогруппой, составил +0.172e, эффективный заряд атома азота N, входящий в нитрогруппу, +0.361e, общий эффективный заряд группы NO_2 в молекуле ТАТВ равен -0.503e.

Наивысшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) состоит из p_z орбитали атома азота N1, p_z орбиталей атома азота N2, а также p_z орбиталей атомов углерода C5, C6. Ось z перпендикулярна плоскости рисунка 2. Низшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) состоит из p_z орбиталей атомов азота N4, N4, N6, p_z орбиталей атомов кислорода O1-O6.

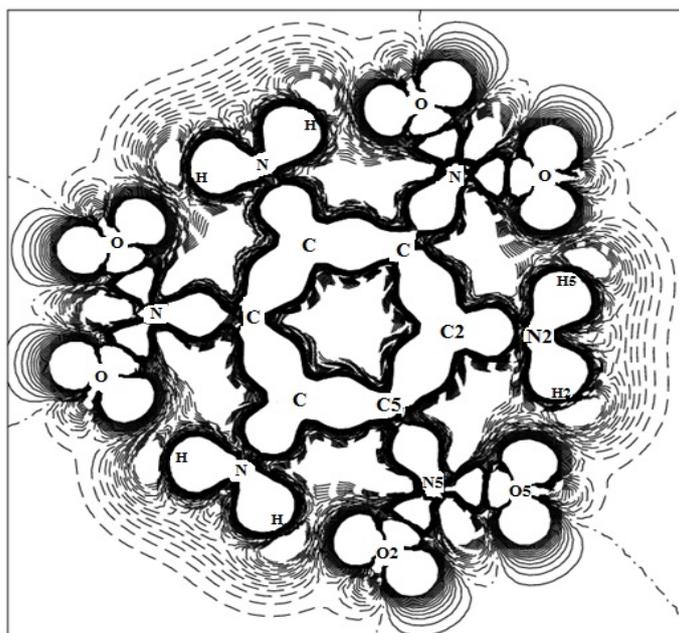


Рис. 2. Карта распределения деформационной плотности в молекуле ТАТВ

$C_2N_5O_2H_3$ является новым перспективным взрывчатым веществом, которое в настоящее время не удалось синтезировать. Однако есть работы других авторов [31], в которых из первых принципов получены некоторые физико-химические свойства данной молекулы.

В таблице 1 приведены полученные значения длин связей атомов с нитрогруппой и значения для эффективных зарядов атомов, соединенных с нитрогруппой, атомов азота, входящих в состав NO_2 , а также эффективные заряды всей нитрогруппы для каждой из молекул. Самой длинной связью $A-NO_2$ является связь C- NO_2 у молекулы TNTA, а самой короткой – связь N- NO_2 молекулы RDX.

В таблицах 2, 3 приведены результаты расчетов параметров производительности детонации и факторов чувствительности исследуемых взрывчатых веществ с помощью формул (1) – (9).

Рассмотрим параметры детонации и факторы чувствительности, полученные в настоящей работе в сравнении с другими авторами и с экспериментальными данными [27; 28; 31].

Для молекулы RDX значение скорости детонации отклоняется от экспериментальных данных [27] на 2.4 %, детонационное давление – на 5.8 %, химическая энергия детонации – на 16 %, от расчетных данных других авторов [31], скорость детонации – на 3.1 %, детонационное давление – на 5.2 %. Для молекулы ТАТВ соответственно от экспериментальных

данных [27] на: 9.3 %, 10.4 %, 16.9 %, от расчетных данных других авторов [31] на: 8.3 %, 21.2 %. Для PETN от эксперимента [27] соответственно на: 6.1 %, 5.7 %, 12 %, от других авторов [31] на: 1.4 %, 7 %. Для молекулы TNB скорость детонации от экспериментальных данных [28] на 3 %, химическая энергия детонации – на 22.4 %, от расчетных данных других

авторов [31] скорости детонации – на 4.1 %, детонационное давление – на 6.1 %. Значение скорости детонации и детонационного давления отличаются от полученных данных других авторов [44] соответственно на: 2.8 %, 0.6 % для $C_2N_5O_2H_3$ и 1.3 %, 2.7 % для $C_3N_5O_4H_3$.

Таблица 1

ДЛИНА СВЯЗИ АТОМОВ С НИТРОГРУППОЙ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ

Соединение	$R(A-NO_2), \text{Å}$	q_A, e	$q_{N(NO_2)}, e$	q_{NO_2}, e
RDX	(N) 1.401	(N)-0.323	+0.641	-0.127
TATB	(C) 1.434	(C)+0.172	+0.361	-0.503
PETN	(O) 1.432	(O)-0.432	+0.746	+0.064
TNB	(C) 1.482	(C)+0.192	+0.402	-0.314
Si-PETN	(O) 1.440	(O)-0.424	+0.738	+0.068
TNTA	(C) 1.503	(C)+0.501	+0.401	-0.224
$C_2N_5O_2H_3$	(C) 1.466	(C)+0.481	+0.381	-0.329
$C_3N_5O_4H_3$	(C) 1.456	(C)+0.398	+0.372	-0.358

Таблица 2

ПАРАМЕТРЫ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ДЕТОНАЦИИ

Соединение	$M_{aver}, \text{г/моль}$	$N, \text{моль/г}$	$Q, \text{ккал/г}$	$D, \text{км/с}$	$P, \text{ГПа}$
RDX	27.213	0.034	1261.5	8.54	32.69
TATB	27.213	0.029	1343.3	8.59	34.79
PETN	30.413	0.032	1331.3	8.81	35.41
Si-PETN	30.413	0.03	1198.0	8.35	31.73
TNB	32.012	0.029	1053.4	7.08	21.98
TNTA	36.011	0.028	1163.5	8.63	34.95
$C_2N_5O_2H_3$	25.426	0.033	1224.8	7.96	27.58
$C_3N_5O_4H_3$	28.496	0.03	1253.8	8.27	30.85

Таблица 3

ФАКТОРЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Соединение	$OB, \%$	$H_{50\%}, \text{м}$	$E_D, \text{эВ}$	$V_{midb}, \text{е Å}^{-1}$	$E_g, \text{эВ}$	$P(A-NO_2), e$
RDX	-21.61	2.52	0.288	0.454	6.06	(N) 0.205
TATB	-55.78	27.05	0.255	0.743	4.36	(C) 0.233
PETN	-10.12	0.94	0.312	0.439	6.75	(O) 0.179
TNB	-56.31	11.84	0.238	0.802	5.15	(C) 0.199
Si-PETN	0.0	0.65	0.247	0.436	6.69	(O) 0.165
TNTA	0.0	5.14	----	1.200	4.71	(C) 0.168
$C_2N_5O_2H_3$	-43.38	12.35	0.237	1.176	5.50	(C) 0.167
$C_3N_5O_4H_3$	-32.35	13.94	0.271	1.057	4.28	(C) 0.180

Таким образом, по полученным результатам можно судить о среднем отклонении скорости детонации и детонационного давления в данной работе от экспериментальных данных. Для скорости детонации это отклонение составляет $\approx 5.9 \%$, для детонационного давления $\approx 5.7 \%$, для химической энергии детонации $\approx 16.8 \%$.

Исходя из полученных данных, PETN имеет высшую скорость детонации и детонационное давление. У данного энергетического материала наибольший энергетический зазор E_g . Молекула является одной из самой чувствительной к удару. Имеет наибольшую энергию диссоциации связи $A-NO_2$ и один из наименьших электростатических потенциалов. TNB соответствует наименьшая скорость детонации и

детонационное давление. Имеет наименьший кислородный баланс и одну из наименьших энергию диссоциации связи $A-NO_2$. У TATB наибольший по модулю эффективный заряд, химическая энергия детонации и одновременно наименьшая чувствительность к удару. Этой молекуле присуща наибольшая заселенность перекрывания связи $P(A-NO_2)$ и одно из наименьших значений кислородного баланса. В TNTA наибольшая длина связи $R(A-NO_2)$ и наибольший электростатический потенциал. Молекула RDX имеет наименьшую длину связи $R(A-NO_2)$ и в то же время ей соответствует одна из самых высоких чувствительностей к удару и энергий диссоциации связи.

Анализируя полученные результаты в данной работе, можно сделать вывод о том, что из всех энерге-

тических материалов, изучаемых в настоящей работе, наименьшую стабильность имеет молекула $C_3N_5O_4H_3$, в то время как наибольшую – молекула PETN.

Заключение

Предложенная расчетная модель в форме гибридного функционала B3LYP и базисов

$$C_6-21G^*, H_3-p1G1, \\ N_6-31d1G, O_6-31d1$$

в целом удовлетворительно в сравнении с экспериментом описывает все молекулы.

Сравнение с литературными данными показывает, что несовпадение расчетных параметров детонации и факторов чувствительности связана с тем, что экспериментальные данные были получены для кристаллов, в то время как в настоящей работе – для газовой

фазы. Таким образом, молекулярная модель в целом позволяет оценить физико-химические параметры энергетических материалов.

Выявлена зависимость скорости детонации от нововведенного фактора чувствительности – заселенности перекрывания связей $P(A-NO_2)$ молекул, имеющих схожее строение. У молекул, имеющих в основании бензольное кольцо и по 3 группы NO_2 , т. е. TATB и TNB, с возрастанием заселенности перекрывания связи нитрогруппы с атомом углерода также возрастает скорость детонации. При подобном сравнении PETN и Si-PETN обнаружена та же зависимость. При увеличении числа нитрогрупп в молекулах, имеющих схожее строение, т. е. в $C_2N_5O_2H_3$ и $C_3N_5O_4H_3$, увеличивается скорость детонации.

Литература

1. Адуев Б. П., Гречин С. С., Лисков И. Ю. Исследование характеристик взрывного разложения кристаллов тетранитропентаэритрита и гексогена // Вестник КемГУ. 2013. Т. 3. № 3(55). С. 50 – 54.
2. Алукер Э. Д., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю. Лазерное инициирование ТЭНа: режим резонансного фотоинициирования // Вестник КемГУ. 2013. № 3(55). Т. 3. С. 54 – 60.
3. Akhavan J. The Chemistry of Explosives // London: Royal Society of Chemistry. 2004.
4. Allis D. G., Korter T. M. Theoretical Analysis of the Terahertz Spectrum of the High Explosive PETN // J. Phys. Chem. 2006. № 7. P. 2398 – 2408.
5. 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.
6. Barber, J., Hooks D. E., Funk D. J., Averitt R. D., Taylor A. J., Babikov D. Temperature-Dependent Far-Infrared Spectra of Single Crystals of High Explosives Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 3501 – 3505.
7. Bourasseau E., Maillet J. B., Desbiens N., Stoltz G. Microscopic Calculations of Hugoniot Curves of Neat Triaminotrinitrobenzene (TATB) and of Its Detonation Products // J. Phys. Chem. A. 2011. № 115. P. 10729 – 10737.
8. Brown G. W., Giambra A. M. Examination of Impurities in Pentaerythritol Tetranitrate // Journal of Energetic Materials. 2014. № 32. P. 117 – 128.
9. Byrd E. F.C., Rice B. M. Improved Prediction of Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Chemical Calculations // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 1005 – 1013.
10. Cady H. H., Larson A. C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene // Acta Cryst. 1965. V 18. P. 485 – 496.
11. Choi C. S. Prince // E. Acta Crystallogr. 1972. P. 2857.
12. CRYSTAL Basis Sets Library. Режим доступа: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html (дата обращения: 18.09.2014).
13. Dippold A. A., Klapötke T.M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: Design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides // J. Am. Chem. Soc. 2013. № 135. P. 9931 – 9938.
14. Dippold A. A., Klapötke, T. M., Martin F. A., Wiedbrauk S. Nitraminoazoles based on ANTA—A comprehensive study of structural and energetic properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 2429 – 2443.
15. Dovesi R., Saunders V. R., Roetti R., Orlando R., Zicovick-Wilson CM, Pascale F, Civalleri B, Doll K, Harrison NM, Bush IJ, Lluell M. CRYSTAL09 User's Manual. Torino: University of Torino. 2010.
16. Fischer D., Klapötke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Synthesis of 5-aminotetrazole-1 N-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials // Chem. Eur. J. 2013. № 19. P. 4602 – 4613.
17. Gao H. X., Shreeve J. M. Azole-based energetic salts // Chem. Rev. 2011. № 111. P. 7377 – 7436.
18. Joo Y., Shreeve J. M. High-density energetic mono- or bis(oxy)-5-nitroiminotetrazoles // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. № 49. P. 7320 – 7323.
19. Klapötke T. M., Krumm B., Martin F. A., Stierstorfer J. New azidotetrazoles: Structurally interesting and extremely sensitive // Chem. Asian J. 2012. № 7. P. 214 – 224.
20. Klapötke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. The 1,3-diamino-1,2,3-triazolium cation: A highly energetic moiety // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 1509 – 1517.
21. Kroonblawd M. P., Sewell Th. D. Theoretical determination of anisotropic thermal conductivity for crystalline 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) // The Journal of Chemical Physics. 2013. № 139.
22. Li J. An Ab Initio Theoretical Study of 2,4,6-Trinitro-1,3,5-Triazine, 3,6-Dinitro-1,2,4,5-Tetrazine, and 2,5,8-Trinitro-Tri-s-Triazine Propellants Explos // Pyrotech. 2008. № 33. P. 443 – 447.

23. Li J. Relationships for the Impact Sensitivities of Energetic C-Nitro Compounds Based on Bond Dissociation Energy // *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. P. 2198 – 2202.
24. Lin H., Chen P., Zhu S., Zhang L., Peng X., Li K., Li H. Theoretical studies on the thermodynamic properties, densities, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of trinitromethyl-substituted aminotetrazole compounds // *J. Mol. Model.* 2013. V. 19. № 6. P. 2413 – 2422.
25. Liu, W. G., Zybin S. V., Dasgupta S., Klapotke T. M., Goddard W. A. Explanation of the Colossal Detonation Sensitivity of Silicon Pentaerythritol Tetranitrate (Si-PETN) Explosive // *J. AM. Chem. Soc.* 2009. № 131. P. 7490 – 7491.
26. Luo Y. R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds* // Florida: CRC Press: Boca Raton. 2003.
27. Mader C. L. *Numerical Modeling of Explosives and Propellants* // CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
28. Meyer R., Köhler J., Homburg A. *Explosives* // Weinheim: Wiley-VCH. 2007.
29. Murray J. S., Concha M. C., Politzer P. Links between Surface Electrostatic Potentials of Energetic Molecules, Impact Sensitivities and C–NO₂/N–NO₂ Bond Dissociation Energies // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 89 – 97.
30. Politzer P., Lane P., Murray J. S. Tricyclic Polyazine N-Oxides as Proposed Energetic Compounds // *Central European Journal of Energetic Materials.* 2013. V. 10. № 3. P. 305 – 323.
31. Politzer P., Murray J. S. Some Perspectives on Estimating Detonation Properties of C, H, N, O Compounds // *Central European Journal of Energetic Materials.* 2011. № 8(3). P. 209 – 220.
32. Ravi P., Gore G. M., Tewari P. Surya, Sikder A. K. Theoretical Studies on Amino- and Methyl-Substituted Trinitrodiazoles // *J. Energ. Mater.* 2011. V. 29. P. 209 – 227.
33. Rice B. M., Byrd E. F. C. Theoretical Chemical Characterization of Energetic Materials // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 2444 – 2452.
34. Shan T. R., Wixom R. R., Mattsson A. E. Atomistic Simulation of Orientation Dependence in Shock-Induced Initiation of Pentaerythritol Tetranitrate // *J. Phys. Chem. B.* 2013. № 117. P. 928 – 936.
35. Shekhar H. Studies on Empirical Approaches for Estimation of Detonation Velocity of High Explosives // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2012. V. 9. № 3. P. 39 – 48.
36. Shekhar H. The Applicability of Kamlet's Method for the Prediction of the Velocity of Detonation (VOD) of Polyurethane (PU) Based Binary Explosive Compositions // *Central European Journal of Energetic Materials.* 2013. № 10(2). P. 217 – 223.
37. Srinivasan P., Maheshwari K., Jothi M., Kumaradhas P. Charge Density Distribution, Electrostatic Properties and Sensitivity of the Highly Energetic Molecule 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazine: A Theoretical Study // *Central European Journal of Energetic Materials.* 2012. № 9(1). P. 59 – 76.
38. Tang Y. X., Yang H.W., Wu B., Ju X. H., Lu C. X., Cheng G. B. Synthesis and characterization of a stable, catenated N11 energetic salt // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. № 52. P. 4875 – 4877.
39. Tsyshevsky R. V., Sharia O., Kuklja M. M. Thermal Decomposition Mechanisms of Nitroesters: Ab Initio Modeling of Pentaerythritol Tetranitrate // *J. Phys. Chem.* 2013. № 117. P. 18144 – 18153.
40. Wang L., Yi C., Zou H., Gan H., Xu J., Xu W. Adsorption of the insensitive explosive TATB on singlewalled carbon nanotubes // *Molecular Physics.* 2011. V. 109. № 14. P. 1841 – 1849.
41. Xiao J. J., Li S. Y., Chen J., Ji G. F., Zhu W., Zhao F., Wu Q., Xiao H. M. Molecular dynamics study on the correlation between structure and sensitivity for defective RDX crystals and their PBXs // *J. Mol. Model.* 2013. № 19. P. 803 – 809.
42. Zeman S. *High Energy Density Materials: Structure and Bonding* // Springer-Verlag: Heidelberg. 2007. V. 125. P. 195 – 271.
43. Zhang C., Shu Y., Huang Y., Zhao X., Dong H. Investigation of Correlation between Impact Sensitivities and Nitro Group Charges in Nitro Compounds // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. P. 8978 – 8982.
44. Zhao X., Qi C., Zhang L., Wang Y., Li Sh., Zhao F., Pang S. Pang Amination of Nitroazoles – A Comparative Study of Structural and Energetic Properties // *Molecules.* 2014. V. 19. P. 896 – 910.
45. Zhao J., Xu D., Cheng X. Investigation of Correlation between Impact Sensitivities and Bond Dissociation Energies in Some Triazole Energetic Compounds // *Structural Chemistry.* 2010. V. 21. P. 1235 – 1240.

Информация об авторах:

Празян Тигран Леонидович – магистрант по направлению «Физика конденсированного состояния вещества», ведущий инженер кафедры общей физики КемГУ, Prazyan.tigran@yandex.ru.

Tigran L. Prazyan – Master's Degree student at Kemerovo State University, engineer at the Department of General Physics, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – Ю. Н. Журавлев).

Журавлев Юрий Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой общей физики КемГУ, zhur@kemsu.ru.

Yuriy N. Zhuravlev – Doctor of Physics and Mathematics, Head of the Department of General Physics, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 21.10.2014 г.