

Математическое моделирование процессов разложения взрывчатых веществ

Л.П.Смирнов

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)576–4009

Проанализированы работы по математическому моделированию молекулярной и надмолекулярной структур взрывчатых веществ, элементарных стадий и брутто-процессов их разложения. Рассмотрены также исследования, в которых учитываются разложение взрывчатых веществ при моделировании горения и детонации. Показано, что для решения проблем, связанных с кинетикой разложения взрывчатых веществ, необходимо переходить от эмпирического подхода к сочетанию методов и представлений химической физики, физики твердого тела и теоретической химии.

Библиография — 168 ссылок.

Оглавление

I. Введение	466
II. Математическое моделирование структуры и свойств взрывчатых веществ	467
III. Математическое моделирование элементарных стадий разложения	469
IV. Математическое моделирование многостадийных процессов разложения взрывчатых веществ	474
V. Математическое моделирование превращений взрывчатых веществ при горении и детонации	476
VI. Заключение	480

I. Введение

Исследования в области математического моделирования процессов разложения взрывчатых веществ (ВВ) в нашей стране начались в 20–30-х годах прошлого века, когда Н.Н.Семеновым, Я.Б.Зельдовичем, Д.А.Франк-Каменецким были найдены решения простейших макрокинетических задач теплового взрыва и горения. Появление первых электронно-вычислительных машин, позволяющих численно решать сложные задачи макрокинетики разложения ВВ, описываемые системой нестационарных дифференциальных уравнений, стало мощным стимулом к развитию работ в рассматриваемой области. Используя современную вычислительную технику, можно исследовать кинетику и механизмы разложения ВВ на уровне элементарных стадий методами квантовой химии, Монте-Карло и молекулярной динамики.

В процессе таких исследований получают сведения о связи реакционной способности ВВ с молекулярным и надмолекулярным строением, агрегатным состоянием, характе-

ром и интенсивностью внешних физико-химических воздействий на вещество, а также о механизмах горения и детонации. Изучение кинетики и механизма разложения ВВ необходимо и для решения практически важных задач.^{1,2} Чтобы удовлетворить возрастающим требованиям, предъявляемым к эксплуатационным свойствам ВВ, необходимо создать недорогой метод быстрого тестирования разрабатываемых ВВ с применением подходов теоретической химии.²

Результаты раннего этапа (с середины 1950-х и до начала 1990-х годов) изучения кинетики и механизмов разложения ВВ в нашей стране рассмотрены в монографии¹. Анализ работ, проведенных на этом этапе, показал,³ что ряд фундаментальных и практических задач в данной области остался нерешенным.

На современном уровне развития теоретической химии открылись новые перспективы для решения фундаментальных и практических задач в области исследования термического разложения ВВ методами математического моделирования. Одна из ключевых проблем, решаемых этими методами, — получение детальной информации о внутри- и межмолекулярных связях и о тех изменениях строения молекул ВВ, которые происходят при химических реакциях и фазовых переходах. При моделировании элементарных актов разложения и структуры ВВ обычно применяют квантово-химические расчеты. При рассмотрении совокупности элементарных стадий реакций разложения, включая процессы, протекающие при горении и детонации, прибегают к численному решению нестационарной системы дифференциальных уравнений.

Л.П.Смирнов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–1879, e-mail: lsmirn@icp.ac.ru

Область научных интересов: кинетика и макрокинетика процессов синтеза и разложения энергетических материалов — взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив, сетчатых полимеров.

Дата поступления 11 января 2010 г.

В предлагаемом обзоре проанализированы работы по математическому моделированию электронной, геометрической и надмолекулярной структуры ВВ, механизмов элементарных стадий разложения ВВ, кинетики многостадийных процессов их разложения в зависимости от агрегатного состояния и надмолекулярной структуры, а также по моделированию процессов разложения в условиях горения и детонации ВВ. Цель обзора — показать перспективы использования математического моделирования при решении фундаментальных и прикладных задач, связанных с разработкой и применением ВВ. Публикаций, обобщающих результаты исследований по математическому моделированию структуры и разложения штатных и перспективных ВВ с учетом взаимосвязи их строения и реакционной способности, очень мало. Можно отметить лишь обзор⁴, посвященный достижениям в области моделирования горения твердого топлива, а также обзор², в котором конспективно изложены результаты применения методов теоретической химии при изучении влияния сжатия на механизм инициирования реакций, приводящих к детонации.

II. Математическое моделирование структуры и свойств взрывчатых веществ

1. Молекулярная структура

С помощью методов теоретической химии можно найти распределение электронной плотности в молекуле ВВ, которое определяет действие внутри- и межмолекулярных сил, геометрию молекулы, электростатический потенциал, химические связи.⁵ Установление зависимости между электронным строением реагирующих частиц и их реакционной способностью — фундаментальная проблема химической физики. Среди методов моделирования электронного строения реагирующих частиц выделяют следующие:

- классическое молекулярное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики,
- квантово-химические расчеты, основанные на первых (фундаментальных) принципах.

Современный уровень развития теории позволяет проводить квантово-химические расчеты для молекул ВВ и их моделей.^{6–10} Например, для простейших нитрамино⁶ рассчитаны геометрические параметры молекул в равновесном и переходном состояниях, распределения зарядов на атомах по Малликену и электрические дипольные моменты. Данные о таких параметрах, об их изменениях при внутримолекулярных движениях существенны при обсуждении химических свойств соединений. Проведен квантово-химический расчет силовых полей молекул⁷ и проанализированы колебательные спектры ряда нитропроизводных и простейших нитрамино⁸. Исследовано строение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) нитрозосоединений в основном и низшем возбужденных электронных состояниях, а также для них рассчитаны равновесные геометрические параметры, колебательные частоты, потенциальные функции внутреннего вращения.⁸ Методом молекулярных орбиталей (МО) *ab initio* определены значения длин связей и углов в молекуле динитрида аммония $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ в газовой фазе.^{9, 10}

Данные о конформации молекулы существенно дополняют представления о возможных каналах термического разложения ВВ. При изучении структуры молекул гексогена и октогена в газовой фазе использован метод DFT (Density Functional Theory).^{11, 12} Исследование структуры молекул гексогена в газовой фазе показало существование нескольких

конформеров, причем энергетические барьеры взаимопревращения конформеров невелики — от 6 до 20.5 кДж·моль⁻¹. Следовательно, результаты экспериментального определения структуры молекул гексогена в газовой фазе из-за быстрого взаимопревращения конформеров отражают динамически усредненную структуру. Согласно расчетам, динитрамид $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ в газовой фазе может существовать в двух формах.¹³ Наиболее стабильная структура у вторичного амина $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Менее устойчивая форма $\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2$ имеет четыре конформера.

Показано,¹⁴ что среди семи возможных таутомеров 5-аминотетразола (5-ATZ) наиболее стабильны два изомера, у которых в газовой фазе различие энтальпий образования невелико (11.7 кДж·моль⁻¹). Однако активационный барьер мономолекулярной реакции взаимопревращения этих изомеров высок (~210 кДж·моль⁻¹) как в газовой фазе, так и в расплаве. Взаимопревращение все же возможно за счет двойного согласованного Н-перехода в их димерах.

Изучена структура конформеров метилнитрата, метилнитрита и этилнитрата.^{15, 16} Для метилнитрита наиболее устойчива *цис*-форма, а у метилнитрата — заторможенная конформация. Для этилнитрата возможны три стабильных конформера, причем наиболее устойчив *транс*-конформер.

Расчеты с использованием метода DFT применяют для определения геометрической структуры радикалов и ион-радикалов.¹⁷ Найден барьер активации образования *аци*-формы катион-радикала динитрометана, равный 140.1 кДж·моль⁻¹.

2. Надмолекулярная структура взрывчатых веществ в газовой и жидкой фазах

Многие ВВ — полярные вещества. Молекулы, в которых имеются центры межмолекулярных взаимодействий, способны к образованию водородных, диполь-дипольных и других связей с энергией взаимодействия от 10 до 60 кДж·моль⁻¹.

Экспериментально установлено,¹⁸ что в расплаве 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) присутствуют как свободные молекулы, так и их тримолекулярные ассоциаты. Образование ассоциатов обнаружено у диметилнитрамина и нитроглицерина.^{19, 20} При комнатной температуре концентрации мономера, димера, тримера и тетрамера нитроглицерина находятся в соотношении 1 : 1 : 4 : 5.5.

Квантово-химические расчеты показали, что ассоциация молекул ВВ вызывает изменение в них межъядерных расстояний. Установлено,²¹ что в случае диметилнитрамина при переходе газ-кристалл во фрагменте NNO_2 связь N—N укорачивается (от 1.38 до 1.26 Å), а связь N—O удлинится (от 1.22 до 1.25 Å).

Ассоциация молекул может отразиться на их реакционной способности из-за изменения структуры внешних электронных оболочек, а также из-за создания взаимного расположения молекул, благоприятствующего (или препятствующего) протеканию химической реакции, и, наконец, из-за снижения молекулярной подвижности.²² Чем выше концентрация межмолекулярных связей, тем меньше молекулярная подвижность системы во временной шкале, соизмеримой со временем жизни лабильных связей. Из-за ассоциации может изменяться не только реакционная способность компонентов, но и механизм реакции. У ряда высокоплавких термостойких ВВ (нитропирролов, нитропроизводных пиридина, пиразола и триазола, фуранов, бензо- и пиридофуорсанов) при переходе из парообразного в жидкое состояние

резко снижается энергия активации разложения, причем это снижение, достигающее $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, объясняется образованием ассоциатов, вследствие чего создаются условия для замены радикального механизма разложения молекулярным.²³

Таким образом, ассоциация молекул ВВ может существенно отразиться на их реакционной способности, однако окончательно вопрос о роли ассоциации пока не решен. В частности, авторы монографии¹ полагают, что в условиях разложения ассоциация молекул ВВ не существенна. Представления о влиянии ассоциации реагентов на кинетику реакций рассматриваются лишь как гипотетические, хотя и признается их плодотворность.²⁴

Межмолекулярное взаимодействие в некоторых случаях значительно: как показали квантово-химические расчеты, ассоциаты молекул ВВ образуются даже в газовой фазе. Так, согласно данным работы¹⁰, в газовой фазе динитрамид аммония имеет структуру молекулярных комплексов, из которых наиболее устойчив $[\text{NH}_3] \cdot [\text{HN}(\text{NO}_2)_2]$. С помощью метода DFT показано²⁵ образование димеров в газовой фазе у 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), причем структура наиболее стабильного димера почти такая же, как структура ячейки кристаллической решетки.

Теоретически изучено строение димеров, тримеров и тетрамеров 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола.²⁶ Показано, что молекулы этого соединения формируют кластеры за счет образования внутримолекулярных водородных связей с переносом заряда.

3. Надмолекулярная структура твердых взрывчатых веществ

Предсказание структуры кристалла исходя из геометрии молекул открывает путь к вычислениям свойств ВВ в твердом состоянии, т.е. дает возможность выбрать вещество для конкретного применения до его синтеза. Для многих ВВ, образующих молекулярные кристаллы, проведены квантово-химические расчеты изолированных молекул в газовой фазе.^{27–30} Однако только несколько подобных исследований выполнены для ВВ в твердой фазе. Это объясняется высокой стоимостью вычислений: в ячейке типичного молекулярного кристалла содержится большое число атомов, а поскольку затраты времени на расчет электронной структуры находятся, по крайней мере, в третьей степени от размера системы, то применение традиционного метода DFT ограничено.^{31–33}

С помощью метода DFT определены параметры кристаллической решетки молекулярных кристаллов октогена, гексогена, нитрометана и 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГНИВ), но с большой ошибкой (от 0.2 до 1 Å), обусловленной тем, что в использованных функционалах не были учтены ван-дер-ваальсовы силы.³⁴ Для преодоления этого серьезного недостатка используют новые функционалы плотности и/или относительно более сложные схемы расчета либо прибегают к полумпирическим приближениям для корреляции мгновенных дипольных флуктуаций.³⁵

Для молекулярных кристаллов ГНИВ квантово-химическими расчетами установлено,³⁶ что фрагмент молекулы при атоме азота аминной группы неплоский из-за наличия в нем неподеленной пары электронов. Поэтому нитраминные группы могут находиться в разных конформационных состояниях, а неподеленные пары электронов на различных аминных атомах азота имеют разное пространственное рас-

положение и различные возможности для взаимодействия. Рассчитаны распределения электронной плотности для молекул $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ - и ε -конформеров ГНИВ (рис. 1), а также эффективные заряды на атомах в разных конформерах. Как видно из рис. 1, структура молекулы ГНИВ в случае $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ -конформера приводит к избыточной электронной плотности в основном на нитрогруппах, а для ε -конформера — к локализации заряда ближе к центру молекулы. Найдены дисперсионная и электростатическая составляющие энергии межмолекулярных взаимодействий

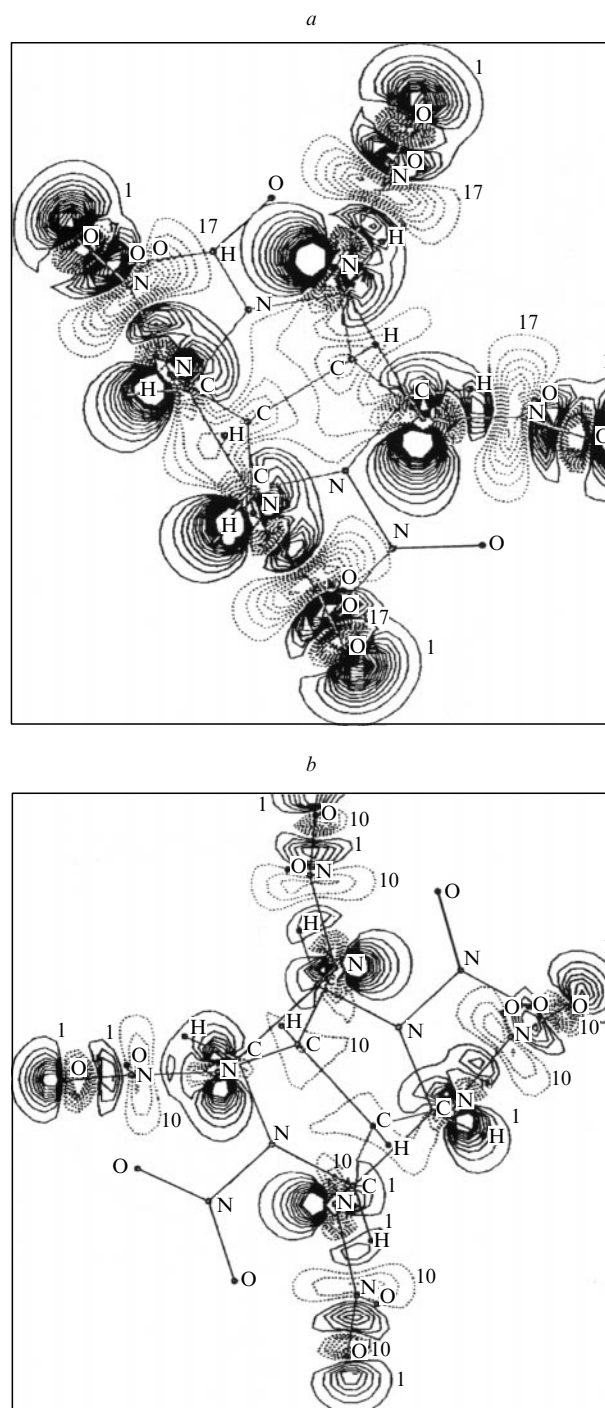


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекулах ε - (a) и $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ -модификации (b) ГНИВ.³⁶

для полиморфных модификаций ГНИВ $\alpha(\text{H}_2\text{O})$, γ и ϵ , причем энергия дисперсионных взаимодействий рассчитана с использованием потенциала «6-хр». Показано, что в различных модификациях диполь-дипольные взаимодействия велики и сравнимы с ван-дер-ваальсовыми. Вследствие этого нарушается принцип плотной упаковки молекулярных кристаллов и становится возможным существование рыхлых полиморфных модификаций ГНИВ. Показано, что энергии ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных взаимодействий в разных модификациях существенно различаются, однако изменения суммарных энергий при фазовых переходах близки к нулю. Экспериментальные значения энергий переходов $\alpha(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \gamma$ и $\epsilon \rightarrow \gamma$ согласуются с результатами расчета.

Проведено³⁷ квантово-химическое исследование энергетики слабых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в кристаллах 3-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазолов. На прочность водородных связей в этих соединениях значительно влияет эффект кристаллической упаковки, приводящий к ослаблению внутримолекулярной водородной связи за счет конкурирующих межмолекулярных взаимодействий.

Показано,³⁸ что водородные связи в 4-амино-1,2,4-триазол-5-оне играют важную роль при димеризации молекул и упаковке кристаллической структуры. Средняя энергия водородной связи в димере этого соединения вдвое выше, чем у димера воды, т.е. аминная группа 4-амино-1,2,4-триазол-5-она — сильный донор протонов, а атом кислорода карбонильной группы — сильный акцептор. Связь $\text{N}-\text{NH}_2$ подвижна и первой разрушается при нагревании или ударе.

С использованием метода DFT на уровне TDB3LYP/3-21G+ рассчитаны³⁹ межмолекулярные взаимодействия в кристалле для тримера и димеров молекул 2-метил-4-нитроанилина, связанных водородными или $\pi-\pi$ -связями. Благодаря размерному эффекту межмолекулярные взаимодействия в димерах 2-метил-4-нитроанилина малы по сравнению с межмолекулярными взаимодействиями в тримере.

На основе потенциала межмолекулярного взаимодействия рассчитаны⁴⁰ структуры кристаллов, содержащих функциональные группы, включающие атомы C, H, N и O. В 148 из 174 рассмотренных систем предсказанные структуры кристаллов нитрамин, нитрозофиров, нитроалифатических и нитроароматических соединений совпали с экспериментальными конфигурациями. Развита⁴¹ гибридная методика DFT, дающая высокую точность структурной оптимизации и расчета энергетики межатомных взаимодействий в молекулярных кристаллах, построенных из атомов H, C, O, N, F, Cl. Среднее отклонение расчета от эксперимента $\sim 1\%$. Предложена⁴² полумпирическая модель, позволяющая определять свойства кристаллов органических солей по их структурной формуле. Для расчета электронных энергий твердых фаз и кластеров используется приближение, в котором точный функционал кинетической энергии традиционного метода DFT, основанный на орбиталях, заменяется приближенным функционалом, не включающим непосредственно электронные орбитали.⁴³

Высокоточная квантово-химическая методика вычисления термодинамических и кинетических параметров соединений, содержащих атомы C, H, N и O, предложена в работе⁴⁴.

Энергетические соединения с высоким содержанием азота (триазин, гептазин, триазол, тетразин, тетразол) привлекают внимание многих исследователей из-за большой плотности, положительной энтальпии образования и высокой термостабильности.^{45,46} Предполагается использование

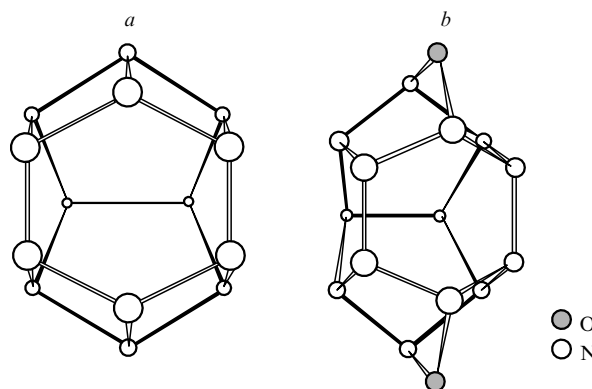


Рис. 2. Геометрические структуры молекул N_{14} (a) и N_{14}O_2 (b).⁴⁸

этих соединений в качестве эффективных предшественников при получении углеродных наноструктур и карбонитридных наноматериалов, генераторов газа, бездымных пиротехнических топлив, топлив в системах микрогорения.

Успешное применение квантово-химических расчетов в скрининге мощных ВВ продемонстрировано в работах по определению оптимального молекулярного строения каркасных соединений со структурой N_x , N_xO_y и $\text{N}_8\text{C}_8\text{H}_8$.^{47–49} На примере молекулы N_{14} , в каркасе которой имеются две пары четырехугольников с общей стороной (связью), показано, что с введением атомов кислорода общая связь $\text{N}-\text{N}$ превращается в группу $\text{N}-\text{O}-\text{N}$, тем самым снижается напряженность связей, в результате молекула становится стабильной (рис. 2). Сообщается о подобных работах по созданию высокоплотных мощных ВВ на основе бинарных азидов с перспективой синтеза $\text{C}(\text{N}_3)_4$, а также о синтезе $\text{Si}(\text{N}_3)_4$.⁵⁰

Широкие возможности методов квантовой химии используют при расчете свойств конкретных молекул. Существенно меньше внимания уделяется объяснению полученных результатов на основе таких фундаментальных понятий химии, как химическая связь, структура молекулы и взаимное влияние ее структурных фрагментов. Среди немногих исследований подобного рода следует отметить работу⁵¹, в которой предложена квантово-химическая методика анализа электронной структуры и физико-химических свойств сложных молекул в терминах взаимодействия орбиталей их фрагментов. Такой подход ранее был предложен в работе⁵², но систематически не применялся для анализа внутримолекулярных взаимодействий с целью разграничения важнейших механизмов взаимного влияния структурных фрагментов сложных органических молекул (индуктивный эффект, сопряжение и т.п.) и изучения их связи с физико-химическими свойствами.

III. Математическое моделирование элементарных стадий разложения

1. Реакции модельных соединений в газовой фазе

Для установления связи реакционной способности ВВ со строением, агрегатным состоянием и надмолекулярной структурой необходимо иметь данные о константе скорости, энергии активации и предэкспоненциальном множителе в уравнении Аррениуса для начальной элементарной стадии разложения. Знание этих параметров необходимо и для прогнозирования стабильности ВВ при хранении, а также

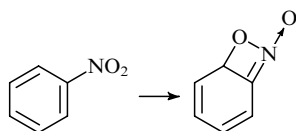
для определения безопасных условий их синтеза и переработки.

В молекулах ВВ, как правило, имеется несколько активных реакционных центров, которые нередко являются разнотипными. Полагают, что из-за сложности строения молекул реальных ВВ исследование связи их реакционной способности с геометрической и электронной структурой удобно начинать с изучения простых молекул с одним активным реакционным центром. Однако надо иметь в виду, что переносить полученные данные на реальные ВВ необходимо с осторожностью, поскольку взаимодействие атомных групп в молекуле реального ВВ приводит к перераспределению электронной плотности между ними.

Изучение методом DFT начальных стадий газофазного разложения ряда модельных С-, О- и N-нитросоединений (нитроалканов, нитроолефинов, ароматических и гетероароматических нитропроизводных, нитраминов, нитроэфиров) проведено Храпковским с сотр.^{15–17, 53–66} Определялись геометрическая структура исследуемых соединений, распределение зарядов на атомах, значения энтальпий образования, энергий активации и энтальпий реакций мономолекулярного термического разложения.

В обзоре⁶⁶ систематизированы данные по механизмам газофазного мономолекулярного разложения модельных С-нитросоединений (нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов), полученные с использованием квантово-химических расчетов. Рассмотрены особенности конкуренции различных механизмов и влияние молекулярной структуры на изменение аррениусовских параметров первичного акта реакции. Установлено, что в общем случае возможными направлениями первичной стадии распада алифатических С-нитросоединений являются: гомолитический разрыв связи С–NO₂, элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка и распад через *аци*-форму нитросоединения.^{57, 58, 66} Возможными направлениями первичной стадии распада нитроалкенов являются: гомолитический разрыв связи С–NO₂, элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка, распад через *аци*-форму и через 1,2-оксазет-2-оксидный цикл.^{63, 66} При повышении температуры термического разложения нитроалкенов до 400–500°C основным становится гомолитический разрыв связи С–NO₂, что обусловлено положительной энтропией активации данной реакции.^{57, 61, 63, 66} Исследование механизма газофазного распада простейших представителей класса аминонитроэтиленов (моделей взрывчатого вещества FOX-7) показало,^{53, 66} что наиболее вероятный канал — образование на лимитирующей стадии замещенных оксазетов.

Для ароматических нитропроизводных характерными направлениями начальной стадии термического разложения являются: гомолитический разрыв связи С–NO₂, нитро-нитритная перегруппировка и образование бициклического интермедиата.^{60, 66}



За счет большого значения энтропии активации быстрее протекает разложение по радикальному механизму. При понижении температуры вклад нитро-нитритной перегруппировки возрастает.

В работах^{15, 16} приведены результаты изучения простейших представителей алкилнитратов и алкилнитритов. Установлено, что различия в энергиях диссоциации связей О–NO₂ и О–NO и барьеров элиминирования HNO (для метилнитрита) и HNO₂ (для метилнитрата) невелики. В процессе разложения этилнитрата помимо радикального распада может осуществляться элиминирование HNO₂ или HNO₃, сопровождаемое конформационным переходом из *транс*-конформации в *гош*-конформацию.

Исследовано влияние молекулярной структуры на изменение предэкспоненциального множителя (*A*) в уравнении Аррениуса для газофазного распада *O*-нитратов алифатических спиртов по механизму мономолекулярного радикального распада с отрывом группы NO₂ и нерадикального распада с элиминированием HNO₂ и HNO₃. Результаты расчета показали,⁵⁴ что реакция элиминирования HNO₂ не может конкурировать с гомолитическим разрывом связи О–NO₂ прежде всего из-за меньших значений *A*, поскольку энтальпия активации элиминирования только на 4–6 кДж·моль^{–1} превышает прочность этой связи.

В работах^{57, 60, 62} выполнена квантово-химическая оценка активационных барьеров бимолекулярных реакций распада нитроалкенов как наиболее вероятных каналов термического разложения этих соединений в жидкой фазе и в газообразном состоянии при высоких давлениях. Результаты расчетов показали, что реакции бимолекулярного распада нитроалкенов могут составлять конкуренцию мономолекулярным реакциям. Например, для нитроэтилена активационные барьеры лимитирующих стадий бимолекулярного распада примерно в два раза ниже активационного барьера реакции изомеризации в 1,2-оксазет-2-оксидный цикл.

В большинстве работ по математическому моделированию термического распада модельных *N*-нитраминов в газообразном состоянии предполагается, что первичный акт реакции определяется гомолитическим разрывом связи N–NO₂. Теоретическое исследование^{55, 56} альтернативных механизмов газофазного разложения первичных *N*-нитраминов позволило установить, что наиболее выгодным каналом реакции является изомеризация с образованием *аци*-формы путем внутримолекулярного переноса атома водорода от атома азота аминной группы к нитрогруппе, а далее протекает циклизация *аци*-формы с последующим элиминированием воды и образованием азота и альдегида.

В результате исследования методами DFT и MO *ab initio* возможных механизмов разложения HN(NO₂)₂ в газовой фазе показано,⁶⁷ что изомер O₂NNN(O)OH, образующийся при передаче протона, и его конформеры могут трансформироваться друг в друга вследствие меж- или (более медленно) внутримолекулярной передачи протона. Установлено, что начальная стадия разложения — это отрыв NO₂ от молекулы HN(NO₂)₂ или его изомера.

В серии работ Пивиной с сотр.^{68–77} предпринята попытка изучить связь механизма термического разложения С- и N-нитросоединений в газовой фазе с функциональным окружением группы NO₂. Наиболее вероятный механизм термического разложения выбирали по результатам расчета энергии активации (*E_a*) методом DFT без учета значения *A*. Анализ данных теоретического изучения механизма разложения С- и N-нитросоединений показал существенную роль процессов изомеризации исходного нитросоединения на начальной стадии термического разложения.⁶⁹ Установлено, что альтернативу радикальному механизму первичного акта составляют нитро-нитритная перегруппировка, прототропная перегруппировка с образованием *аци*-формы, изомериза-

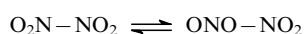
ция в 1,2-оксазет-2-оксидный цикл. При обсуждении механизма разложения предполагалось, что радикальный механизм первичного акта, которому отвечает большой объем активации, становится невыгодным для газофазного распада при высоких и сверхвысоких давлениях. Представленная в работах^{68–77} дифференциация нитросоединений в зависимости от особенностей функционального окружения нитрогруппы позволила определить для каждого из рассмотренных типов структур как возможные, так и предпочтительные механизмы начальной стадии их разложения. Однако выводы работ^{68–77} носят качественный характер и не доведены до количественных соотношений, связывающих кинетические характеристики реакции с функциональным окружением группы NO_2 .

Отметим, что при обсуждении точности вычислений часто прибегают к сравнению рассчитанного значения энергии активации с величиной E_a , определенной методами формальной кинетики.^{66,69} Однако нет никаких оснований *a priori* считать теоретически найденную константу скорости начальной элементарной стадии (ее энергию активации), равной константе скорости k_{exp} (энергии активации) брутто-процесса, определенной методом формальной кинетики.³ Экспериментально значения E_a обычно определяют со значительным разбросом, достигающим, например, 43.5 для гексогена (газовая фаза) и даже $108.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для тетрила (расплав).⁷⁸ Таким образом, нетрудно подобрать экспериментальное значение энергии активации, совпадающее с теоретически рассчитанным, но такое совпадение не характеризует точность расчета. Отметим также, что нередко на начальной стадии разложения ВВ происходит по нескольким конкурирующим каналам, причем с сопоставимыми скоростями.³

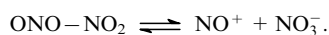
2. Модельные реакции

Изучение кинетики элементарных стадий сложного механизма термического разложения ВВ, следующих за начальной стадией, необходимо для математического моделирования кинетики суммарного процесса. Этой проблеме пока уделяется сравнительно мало внимания.

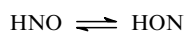
Изучена изомеризация тетраоксида азота



в газовой фазе, определены энергетический барьер и свободная энергия Гиббса, изучено влияние воды на активационные параметры реакции.⁷⁹ Установлено,⁸⁰ что нитрозилнитрат $\text{ONO}-\text{NO}_2$ проявляет окислительные свойства благодаря появлению катионов нитрозония NO^+ в реакции



Изучена изомеризация



и показано,⁸¹ что молекулы воды способствуют протеканию этого процесса, причем наиболее предпочтительным является путь, в котором участвуют три молекулы воды.

Пока явно недостаточно исследованы реакции с участием основных интермедиатов реакций разложения. Теоретическое изучение взаимодействия радикала CH_2OH с NO_2 показало,⁸² что реакция включает 14 компонентов и 28 переходных состояний. Вначале без преодоления активационного барьера образуется аддукт HOCH_2NO_2 . Затем это соединение разлагается по механизму концентрных реакций с разрывом связи $\text{C}-\text{N}$ и H -сдвигом с образованием CH_2O и HONO , что согласуется с экспериментом. Менее вероятно

образование аддукта HOCH_2ONO с последующим разрывом связи $\text{C}-\text{N}$, а затем и связи $\text{C}-\text{O}$.

Изучая ППЭ для основного состояния системы $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$, авторы работы⁸³ показали, что безбарьерная ассоциация этих двух радикалов приводит к образованию NH_2NO_2 и NH_2ONO . Последующее разложение данных интермедиатов дает H_2O , N_2O , H_2NO и NO . Проведено⁸⁴ исследование ППЭ низколежащих синглетных и триплетных состояний молекул простейшего нитрамина NH_2NO_2 — одного из интермедиатов при разложении гексогена, октогена и других ВВ. Детально изучена⁸⁵ ППЭ реакции радикалов $\text{NN}-\text{H}$ с атомарным кислородом. На этой поверхности расположены три N_2OH -аддукта: ONHN , *cis*- и *trans*- ONNH . Охарактеризованы каналы реакции с образованием $\text{NO} + \text{NH}$, $\text{N}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{N}_2 + \text{OH}$ и $\text{HNO} + \text{N}$. С использованием теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса вычислены константы скорости для каждого канала. Определена энтропия образования радикала $\text{NN}-\text{H}$ и показано, что при горении любой системы, включающей эти радикалы, реакция $\text{NN}-\text{H}$ с атомом кислорода не вносит существенного вклада в образование NO .

Квантово-химические расчеты показали,⁸⁶ что при разложении нитрамина протекают бимолекулярные реакции между исходным веществом и конечными продуктами. Установлено,⁸⁷ что и термодинамически, и кинетически NO_2 может быть окислен гексогеном или его начальными продуктами разложения до NO_3 .

3. Разложение взрывчатых веществ в газовой фазе

Методами DFT и *ab initio* изучены^{88–98} начальные стадии разложения в газовой фазе нитрата мочевины, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, ГНИВ, гексогена, октогена, органических азидов, а также ряда других штатных и перспективных ВВ.

Выполнен расчет электронной структуры мочевины и ее нитрата в газовой фазе.^{91,92} Установлено, что в газовой фазе нитрат мочевины имеет две изомерные формы, каждая из которых является восьмичленным кислотно-основным комплексом, стабилизированным двумя водородными связями, образованными протоном азотной кислоты и атомами азота или кислорода мочевины, расчетные энергии связей равны 57.3 и $34.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; стандартные энтальпии образования изомеров -429 и $-155 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. В обоих изомерах могут относительно легко протекать процессы двойной передачи протона внутри циклической структуры, образованной с участием водородной связи. В таких случаях HNO_3 играет роль катализатора. Катализируемый азотной кислотой распад мочевины на HNCO и NH_3 — наиболее вероятный путь разложения нитрата мочевины, а NH_3 , HNCO , HNO_3 и нитрат аммония — главные начальные продукты разложения. В результате математического моделирования найдена⁹¹ последовательность элементарных стадий разложения нитрата мочевины, включающая один интермедиат и два переходных состояния (TS1 и TS2) с последовательным выделением NH_3 , HNCO и HNO_3 . На начальной стадии разложения происходит внутримолекулярная передача протона от одной аминогруппы к другой с образованием NH_3 . Состояние TS1 представляет собой четырехчленный цикл. Интермедиат, полученный в результате передачи протона, переходит в TS2 . Четырехчленный цикл $\text{N}-\text{H}-\text{N}-\text{C}$ не образуется в случае $(\text{NH}_2)_2\text{CONH}^+$, представляющего собой основное состояние кристаллического нитрата мочевины, поэтому предполагается, что для начала разложения кристалла данного соединения необходимо внешним воздействием (нагревом или ударом) раз-

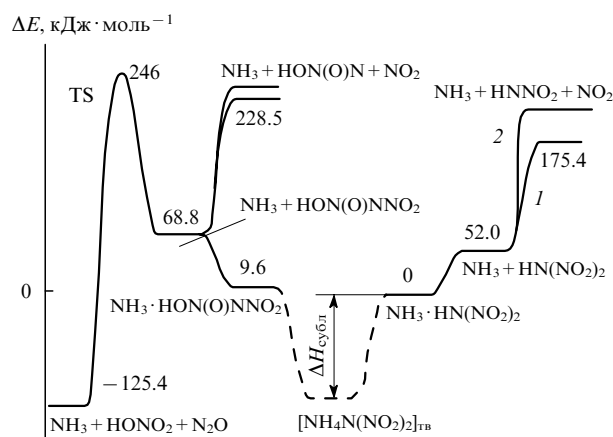


Рис. 3. Профиль ППЭ для динитрамида аммония, рассчитанный на уровнях теории MP4(SDQ)/6-31 + G(d,p)//MP2/6-31G(d) (1) и -G1 (2).⁹

рушить двумерную сетку прочных водородных связей в его структуре.

Профиль ППЭ для начальных стадий разложения динитрамида аммония в газовой фазе представлен на рис. 3. В результате разрыва в $\text{NH}_3 \cdot \text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2$ водородной связи и отщепления NO_2 образуется интермедиат $\text{HON}(\text{O})\text{N}$, который может за счет Н-сдвига трансформироваться в HNNO_2 (активационный барьер 143.2 кДж·моль⁻¹). Разложение $\text{HON}(\text{O})\text{N}$ и HNNO_2 может привести к образованию следующих продуктов: $\text{HN} + \text{NO}_2$, $\text{OH} + \text{N}_2\text{O}$, $\text{HNO} + \text{NO}$. Разложение $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ начинается с разрыва водородной связи и приводит к образованию HNNO_2 .

На основании теоретических расчетов предложены^{93–95} два основных механизма разложения органических азидов: 1) выделение N_2 с образованием имина



2) образование циклического переходного состояния, в котором протон или алкильная группа переходят к электрондефицитному атому азота. При этом были определены последовательность элементарных стадий, количество и тип интермедиатов и переходных состояний, а также энергии активации стадий. Однако в большинстве случаев величину A не рассчитывали.

Методом DFT/B3LYP-31G* определены энергии разрыва связей в гексанитростильбене и ряде его производных.⁹⁶ Показано, что для нитро- и аминопроизводных данного соединения наиболее слабой является связь $\text{C}-\text{NO}_2$, а у гидроксилпроизводных разложение начинается с реакции изомеризации, протекающей с передачей атома водорода связи $\text{H}-\text{O}$.

Стабильность фенилпентазолов с заместителями в *para*- и *ortho*-положениях изучена с использованием метода DFT.⁹⁷ Установлено, что разложение фенилпентазолов с образованием N_2 и соответствующего азиды — реакция первого порядка. Стабильность повышается с усилением электронодонорного характера заместителей, но уменьшается при введении этих групп в *para*-положение.

В работе⁹⁸, посвященной математическому моделированию методом DFT начальных стадий термического разложения димера 5-нитро-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-она

показано, что энергетический барьер для выделения CO_2 равен 369 кДж·моль⁻¹, причем последовательность элементарных стадий включает образование четырех интермедиатов и пяти переходных состояний.

По результатам квантово-химических расчетов¹⁴ точное описание начальной стадии термического разложения 5-аминотетразола может быть получено, только если учитывать образование Н-связанных димеров и их последующие превращения. Энергетические барьеры реакций с участием димеров меньше барьеров мономолекулярных реакций разложения 5-аминотетразола.

Используя методы квантовой химии,⁹⁹ можно рассчитать константу скорости элементарной реакции, однако остается нерешенной проблема количественной корреляции между реакционной способностью реагентов, их структурой и физическими характеристиками.

Пример удачного применения математического моделирования к изучению кинетики и механизма разложения ВВ в газовой фазе представляют работы по комплексному (как теоретическому, так и экспериментальному) исследованию разложения динитрамида аммония. Практически полное описание механизма и кинетики процесса (с параметрами уравнения Аррениуса) приведено в обзоре¹⁰⁰. Отметим, что из 218 элементарных стадий разложения этого соединения только 37 (т.е. 17%) протекает с увеличением числа частиц, в результате 14 стадий (6.5%) число частиц уменьшается, а остальные 167 стадий не приводят к изменению числа частиц. Однако каждая элементарная стадия вносит вклад в кинетику процесса, определяемый константой скорости этой стадии и ее ролью в механизме реакции независимо от характера изменения числа частиц. Таким образом, приведенные выше данные по механизму разложения динитрамида аммония убедительно показали, что кинетические результаты, полученные манометрическим методом, фиксирующим протекание процесса разложения по изменению давления (т.е. числа частиц) в замкнутом объеме, весьма приблизительно характеризуют реакционную способность ВВ.

4. Разложение взрывчатых веществ в конденсированной фазе

Основные подходы, развиваемые в теории жидкофазных реакций (численное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики, исследования стохастических уравнений Ланжевена, уравнения Фоккера–Планка, кинетического уравнения Боме–Гросса), подробно рассмотрены в обзоре¹⁰¹. В этой публикации дано представление о достижениях теории и на примере расчетов констант скорости конкретных реакций, включая реакции с переносом электронов, продемонстрированы возможности и ограничения математического моделирования элементарных стадий жидкофазных реакций. Однако некоторые особенности процессов в жидкой фазе (образование диссипативных структур, влияние надмолекулярной структуры на динамику процесса) в обзоре не рассмотрены.

По сравнению со сведениями о разложении ВВ в газовой фазе данные об элементарных стадиях при распаде ВВ в конденсированной фазе скудны и менее достоверны.^{1, 3, 102} Например, нет достаточно обоснованных химических схем разложения ряда классов ВВ в жидкой фазе, также не сложилось единое мнение об истинных причинах отличия скоростей разложения представителей ряда классов нитросоединений в жидкой и газовой фазах.¹⁰³ Следует иметь в виду, что при переходе от газовой фазы к жидкому состоянию

возможно изменение механизма реакции,¹⁰² но даже если элементарные реакции остаются неизменными, то физика реакций в конденсированной фазе существенно отличается от таковой в газах: часто изменяются соотношения скоростей различных конкурирующих реакций, меняются лимитирующие стадии и физический смысл кинетических констант. Исследование разложения в конденсированной фазе методами формальной кинетики усложняется с появлением в ходе процесса газообразной фазы. Различие механизмов разложения в разных фазах без учета распределения продуктов реакции (а иногда и реагентов) между фазами приводит к зависимости кинетики процесса от отношения массы образца (m) к объему реакционного сосуда (V). Вопрос о влиянии условий проведения опытов (в частности, отношения m/V) на результаты исследований формально-кинетическими методами обсуждается в литературе, но без особого успеха.

Математическому моделированию разложения ВВ в конденсированной фазе с использованием методов квантовой химии пока посвящено очень мало исследований, что связано с большим объемом вычислений. Тем не менее следует отметить, что квантово-химический подход можно применять при изучении надмолекулярной структуры ВВ. Так, с помощью математического моделирования можно рассчитать термическую стабильность ассоциатов молекул ВВ в жидкой фазе и учесть влияние ассоциации на кинетику начальных стадий разложения.^{91,98}

В работе¹⁴ влияние расплавленного состояния на термодинамику, константы скорости и энергетические барьеры стадий разложения 5-аминотетразола учитывалось путем расчета свободной энергии сольватации, которую определяли методом B3LYP/6-311G(d,p), используя модель PCM (Polarizable Continuum Model¹⁰⁴).

Исследование разложения ВВ тесно связано с такой фундаментальной проблемой химической кинетики, как разработка физической модели реакций в твердой фазе, учитывающей фазообразование и фазовые переходы. Разложение ВВ в твердой фазе приводит к появлению газообразных продуктов с последующим выделением их в собственную фазу. Кинетика разложения ВВ в твердой фазе зависит от свободного объема кристалла, типа элементов свободного объема (вакансии, кластеры вакансий, микропоры и т.д.) и их эволюции в ходе разложения. В литературе математическому описанию процесса образования новой фазы уделяется достаточное внимание.^{105,106} Математическое описание процесса зарождения и роста вакансионных пор в кристаллах¹⁰⁶ основано на кинетическом уравнении образования новой фазы (см. работу¹⁰⁷). Скопления вакансий, образующие кластеры в виде вакансионных пор (отрицательный кристалл), имеют размеры, составляющие десятки и сотни периодов кристаллической решетки. Вблизи каждой вакансионной поры распределение вакансий неоднородно (облако из «газа» вакансий). Диффузионный подвод вакансий и осаждение их на порах приводят к перемещению и росту последних. Основными процессами, приводящими к изменению распределения пор в пересыщенном «газе» вакансий, являются: конденсация, испарение и поверхностная диффузия вакансий, а также коагуляция пор. Получено¹⁰⁶ замкнутое кинетическое уравнение для описания эволюции вакансионных пор в пространстве размеров и в координатном пространстве под действием γ -облучения.

Подобное описание начальной стадии термического разложения ВВ в твердой фазе методами математического моделирования, учитывающее современные представления физики твердого тела о реальном строении кристаллов, пока

отсутствует. В работе¹⁰⁸ рассмотрены процессы разложения ВВ с образованием твердого и газообразного продуктов, но на больших глубинах превращения, когда выделение твердого продукта в самостоятельную фазу становится фактором, определяющим стационарное развитие разложения. Выражения для скорости перемещения границ фаз, характеристической ширины зоны реакции и распределения концентраций получены в простейшем случае обратимой реакции первого порядка без учета дефектности структуры кристалла, влияния механических напряжений и деформаций в нем на скорость реакции.

Предложен^{1,109} дислокационно-цепной механизм разложения кристаллического ВВ и в стационарном приближении сформулирована математическая модель распространения фронта реакции. Согласно этой модели, ВВ разлагается на дислокациях, размножение которых происходит под действием механических напряжений. В модели не учитывается диффузия продуктов реакции, не обоснован вид зависимости скорости размножения дислокаций от напряжения и концентрации дислокаций, механическая задача не рассматривается, распределение напряжений задано произвольно. Модель не учитывает ни связи напряженно-деформированного состояния кристалла и микромеханики его разрушения с давлением газообразных продуктов, ни такие стадии пластической деформации кристаллического материала,^{110,111} как аннигиляция дислокаций, взаимный захват дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения, поглощение дислокаций границей зерна, размножение дислокаций благодаря двойному поперечному скольжению. Принятая в модели пропорциональная зависимость скорости разложения концентрации дислокаций не согласуется с данными эксперимента.

В настоящее время разрабатываются квантово-химические подходы, позволяющие моделировать кинетику начальных стадий разложения ВВ в твердой фазе.^{26,43,91,112,113} В частности, в методе DFT предложено заменить точный орбитально-основанный функционал кинетической энергии приближенным функционалом кинетической энергии без детального рассмотрения орбиталей электронов.⁴³ В работе¹¹³ приведена неэмпирическая конструкция приближенного функционала плотности для энергии обмена. Основная идея подхода CGCRM (Coarse-Grained Chemical Reaction Model), разработанного для лучшего понимания сложных мультимасштабных явлений, происходящих в различных временных и пространственных шкалах, — пренебрежение несущественными частями системы или замена группы атомов одной функциональной группой при большей шкале вычислительной модели.¹¹⁴ Это приближение позволяет преодолевать временные и пространственные ограничения компьютерного моделирования на атомном уровне, причем информация на микроуровне остается. Предложенный подход применен для исследования системы, состоящей из 130 000 молекул, способных участвовать в 12 различных реакциях; полный объем моделирования включал ~118 000 химических актов.

При математическом моделировании пространственно распределенных физико-химических процессов важно учитывать различные флуктуации. Коллективное поведение системы определяется локальным поведением составляющих ее элементов. Если система вследствие флуктуаций становится неоднородной, то трудно определить какие-либо усредненные переменные, способные адекватно отражать состояние системы в целом. Для решения таких задач весьма эффективно применение метода вероятностных клеточных автоматов с использованием процедуры Монте-Карло.¹¹⁵

IV. Математическое моделирование многостадийных процессов разложения взрывчатых веществ

При исследовании кинетики и механизмов разложения модельных и реальных ВВ, превращения интермедиатов в конечные продукты, а также при изучении особенностей процессов горения и детонации ВВ необходимо построение математических моделей многостадийных химических реакций. Разложение ВВ описывается сложной кинетической схемой, включающей от нескольких сотен (динитрамид аммония) до тысячи (перхлорат аммония) стадий.^{100, 116} Различные методы математического моделирования могут сыграть существенную роль при установлении пока невыясненных причин особенностей кинетики многостадийных процессов термического разложения ВВ.³

Разработана^{68–77} методология компьютерного моделирования механизмов многостадийных процессов термического разложения нитросоединений различных классов, в рамках которой реакции разложения исходного соединения и взаимодействие интермедиатов в реакционной среде описываются в виде экспертных правил (генераторов реакций). С использованием этих правил производится перебор комбинаций исходных веществ и структур интермедиатов, возникающих при термораспаде ВВ. Разработанные методология и программный комплекс позволяют моделировать полные механизмы реакций термического разложения для нитросоединений различных типов. Наиболее вероятные каналы термораспада определяются по результатам расчетов E_a соответствующих элементарных реакций, но без учета величины A . По существу этот принцип основан на допущении, согласно которому предэкспоненциальные множители A для сравниваемых каналов одинаковы. Между тем эмпирически установлено, что обычно значение A тем больше, чем больше E_a , и наоборот (так называемый компенсационный эффект), т.е. для определения наиболее вероятного канала необходимо знать не только E_a , но и A . Экспериментально показано, что разложение ВВ уже на начальной стадии может одновременно протекать по нескольким параллельным каналам, причем с близкими скоростями.³ Если конкурирующие элементарные стадии суммарного процесса имеют разные энергии активации, то при изменении температуры меняется вклад этих стадий в брутто-процесс.

Проведено моделирование механизмов термического разложения ряда С- и N-нитросоединений.^{68–77} В частности, исследован механизм распада 3(5)-нитро-1,2,4-триазола,^{69, 72} для которого возможно существование нескольких таутомерных форм. Установлено, что механизмы их распада одно-типы. Результаты расчетов показали, что термически наименее устойчива *аци*-нитро-таутомерная форма 3(5)-нитро-1,2,4-триазола. Ее распад энергетически предпочтителен по сравнению с другими формами, а вероятными направлениями распада являются: гомолитический отрыв гидроксильного радикала (канал I, $E_a = 194$ кДж·моль⁻¹), деструкция 1,2,4-триазольного цикла с выбросом азота (канал II, $E_a = 232$ кДж·моль⁻¹), разрыв связи С–N (канал III, $E_a = 381$ кДж·моль⁻¹), отрыв кислорода в *аци*-нитро-фрагменте (канал IV, $E_a = 309$ кДж·моль⁻¹). В качестве примера на рис. 4 представлен фрагмент сгенерированного механизма термического разложения *аци*-нитро-таутомерной формы 3(5)-нитро-1,2,4-триазола, соответствующий каналу I. Моделирование показало, что кроме экспериментально зарегистрированных (N_2 , N_2O , NO , CO_2 , HCN , $HNCO$, 3(5)-нитрозо-1,2,4-триазола и 1,2,4-триазо-

лона)¹¹⁷ возможно образование и некоторых других продуктов.

Значительное внимание обсуждению механизмов многостадийных процессов разложения модельных С-нитросоединений до элементарных экспериментально обнаруживаемых продуктов уделено в обзоре⁶⁶.

Согласно данным работ^{118, 119}, многостадийность механизма реакции, включающего обратимые, параллельные и последовательные стадии, катализ промежуточными или конечными продуктами, приводит к возникновению пространственных и временных диссипативных структур. В случае пространственных диссипативных структур распределения реагентов, скоростей элементарных стадий и всего брутто-процесса на микроуровне неоднородны по пространству. В случае временных диссипативных структур концентрации интермедиатов и скорости их образования осциллируют во времени регулярным или хаотическим образом. Впервые возникновение осцилляций в случае ВВ экспериментально обнаружено при разложении влажной нитроцеллюлозы,¹²⁰ а затем и при разложении ряда ВВ в присутствии воды, а также при разложении водных растворов HNO_3 .^{121, 122} При термическом разложении кристаллов ВВ пространственная неоднородность процесса установлена экспериментально.^{1, 123} Неоднородность термического разложения ВВ в жидкой фазе по существу не изучена ни экспериментально, ни теоретически.

Механизм разложения ВВ может включать сотни элементарных стадий.¹⁰⁰ Современная теория динамических систем достигла уровня, на котором можно предложить эффективные средства для анализа поведения реакционных систем, включая определение их устойчивости. Для точного количественного описания эволюции сложной реакционной системы необходимо применение численных методов, знание механизма реакции и значений констант скорости каждой элементарной стадии. Оценка поведения сложных систем на качественном уровне упрощается, если можно объединить группы сходных реакций и использовать аналитические решения простых систем дифференциальных уравнений.

Изучение устойчивости реакционной системы важно как для выяснения механизма реакции, так и для определения истинных значений констант скорости элементарных стадий разложения. Если попытка описать процесс, протекающий в режиме автоколебаний, с помощью кинетической модели, полученной из гипотетического механизма, оказывается неудачной, то либо механизм не содержит нужных стадий, либо не верны значения каких-либо констант скорости рассматриваемых стадий.

Значительный практический интерес представляет изучение устойчивости реакционной системы при внешнем воздействии на нее. В работе¹¹⁹ проанализировано влияние внешних периодических возмущений на химические реакции, исходно находящиеся в стационарном или в колебательном режиме. Показано, что при этом возможен ряд интересных явлений: захват частоты колебательной системы, квазипериодический или хаотический отклик возмущаемой системы, резонансный отклик переменных и их функций, таких как скорость диссипации, возникновение новых предельных циклов под действием определенных внешних шумов, появление переходов, аналогичных фазовым.

На характер кинетических кривых жидкофазных химических реакций существенно влияет надмолекулярная структура жидкой фазы. С помощью методов математического моделирования для реакций первого и второго порядков, радикально-цепных реакций проанализированы наблюдае-

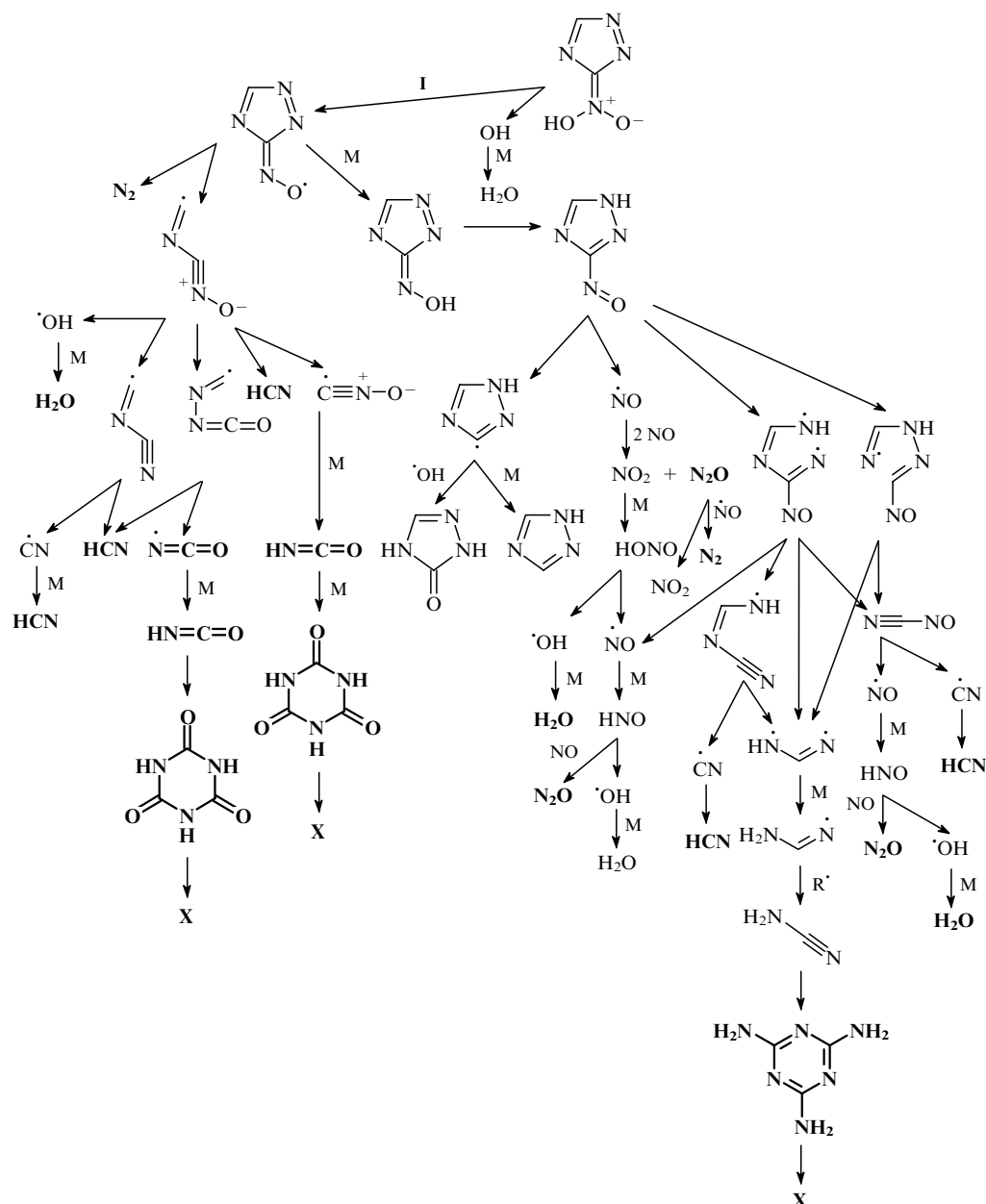


Рис. 4. Фрагмент сгенерированного компьютерной программой механизма термического разложения *аци*-нитро-таутомерной формы 3(5)-нитро-1,2,4-триазола.

Начальная стадия — гомолитический отрыв гидроксильного радикала (канал I).⁷² М — молекула, R — радикал, X — конденсированный остаток. Экспериментально зарегистрированные продукты распада выделены полужирным шрифтом.

мые закономерности кинетики с учетом влияния ассоциации молекул реагентов на реакционную способность последних.^{124, 125} При этом предполагали наличие равновесия концентраций мономера и ассоциата. В результате моделирования аналитически установлено, что зависимости наблюдаемой константы скорости от констант скорости элементарных стадий процесса, константы равновесия между ассоциатами и неассоциированными молекулами, концентраций реагентов и растворителя, а также глубины превращения имеют нелинейный характер. Наблюдаемая константа скорости (k_{ef}) может существенно отличаться от истинных констант скорости (k_n) элементарных стадий реакции с участием мономера A_1 ($A_1 \rightarrow \text{продукт}$) и димера A_2 ($A_2 \rightarrow A_1 + \text{продукт}$), концентрации которых связаны равновесием ($A_1 \rightleftharpoons A_2$) с

константой равновесия K (рис. 5). Основными факторами, определяющими кинетические закономерности реакции, являются тип ассоциата (автоассоциат, гетероассоциат) и количество видов ассоциатов. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости описывается более сложной зависимостью, чем уравнение Аррениуса. Это заключение существенно, если приходится прибегать к далекой экстраполяции данных эксперимента. При наличии в реакционной среде помимо мономеров двух типов ассоциатов (например, димеров и тетрамеров) возможен экстремальный характер этой зависимости.

Предложенный подход позволяет определять значения констант скорости элементарных стадий, как для неассоциированных молекул, так и для ассоциатов, что важно для

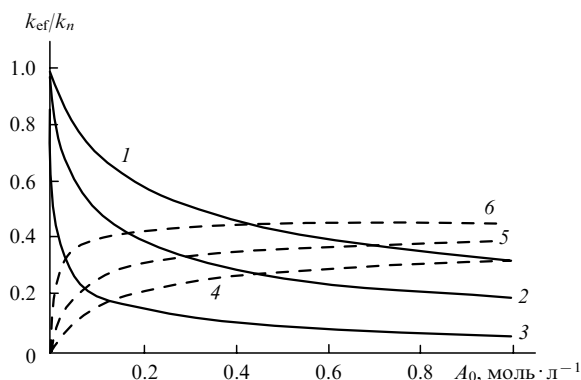


Рис. 5. Зависимости от начальной концентрации реагента (A_0) отношения k_{eff}/k_n при константе равновесия K , равной 3 (1, 4), 10 (2, 5) и 100 л·моль⁻¹ (3, 6); $k_n = k_1$ и $k_2 = 0$ (1–3); $k_n = k_2$ и $k_1 = 0$ (4–6).^{124, 125}

Степень превращения $\alpha = 0$.

выяснения связи реакционной способности с агрегатным состоянием ВВ.

V. Математическое моделирование превращений взрывчатых веществ при горении и детонации

Горение и детонация ВВ — сложные физико-химические процессы, включающие помимо многостадийных химических реакций физические процессы: тепло- и массоперенос, фазовые переходы, деформирование и разрушение ВВ. В целом проблема математического моделирования горения и детонации ВВ выходит за рамки настоящего обзора и вследствие обширности материала требует отдельного рассмотрения, поэтому остановимся только на тех аспектах этой проблемы, которые непосредственно связаны с влиянием сложного характера кинетики и механизма разложения ВВ на закономерности горения и детонации.

1. Математическое моделирование превращений взрывчатых веществ при горении

Анализ результатов работ по математическому моделированию горения ВВ показал, что модель Зельдовича, в соответствии с которой предполагается одностадийность кинетики реакции и подобие полей температур и концентраций, не способна отразить особенности процесса, обусловленные сложностью механизма разложения ВВ.¹²⁶ Более того, в последние годы при математическом моделировании горения ВВ происходит переход от моделей, основанных на кинетике с небольшим числом брутто-стадий, к многофазным моделям с детальными кинетическими механизмами.^{4, 126} Предполагается, что в перспективе полная модель горения должна позволить исследовать не только изменение скорости горения, но и другие характеристики, такие как пространственно-временные распределения энерговыделения, концентраций исходных реагентов, интермедиатов, конечных продуктов и т.п.

Большинство моделей горения ВВ с детальными кинетическими механизмами описывают процесс горения ВВ в одномерном стационарном приближении.^{4, 126} При моделировании структуры пламени для комплекса нитроформа с гидразином — нитроформата гидразина — учитывали 47

компонентов и 283 элементарные стадии,¹²⁷ для октогена — 45 компонентов и 232 стадии, для нитроглицерина — 35 компонентов и 178 стадий, для перхлората аммония — 33 компонента и 179 стадий, а для динитрамида аммония — 33 компонента и 180 стадий.⁴ Используемые механизмы реакций для газовой фазы достаточно полно описывают горение многих ВВ. Химические реакции в конденсированной фазе из-за недостатка экспериментальных данных представлены только несколькими глобальными стадиями, но полагают, что это относительно слабо влияет на результаты математического моделирования, поскольку большая часть тепла выделяется в газовой фазе.⁴ Предложенные механизмы химических реакций при горении гексогена, октогена, нитроглицерина, перхлората аммония и ряда других ВВ позволяют рассчитывать скорости горения, профили температур и концентраций реагентов, интермедиатов и конечных продуктов в пламени при вариации давления.⁴

Однако следует заметить, что при этом все же наблюдается явное качественное различие расчетных и экспериментальных распределений концентраций интермедиатов в волне горения. Например, в работе¹²⁷ приведены результаты моделирования горения нитроформата гидразина, полученные в предположении, что на начальной стадии происходит диссоциативный процесс испарения данного соединения с образованием гидразина и нитроформа. Проанализированы лишь мономолекулярные каналы разложения нитроформа, причем предполагали, что при разложении контролирующей стадией является отщепление NO_2 от нитроформа или от его изомера $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{O})\text{OH}$. Существенное качественное различие экспериментальных и расчетных данных (рис. 6), по-видимому, свидетельствует о том, что механизм и кинетические параметры разложения рассматриваемого ВВ нуж-

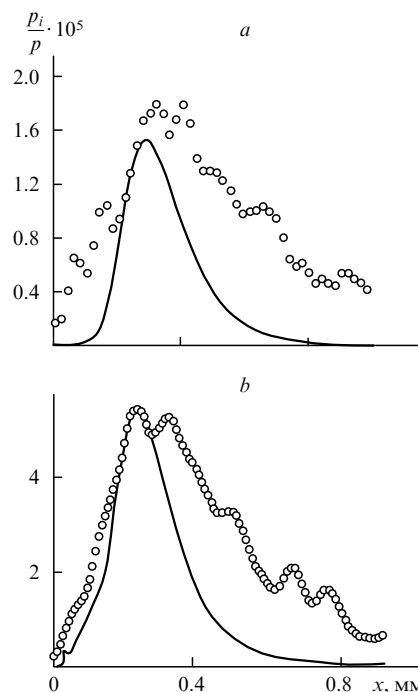


Рис. 6. Распределение CN (a) и NH (b) в пламени нитроформата гидразина.¹²⁷

Давление 10 МПа, температура поверхности 623 К. Точки — эксперимент, кривые — расчет; p_i и p — парциальное и общее давление соответственно.

даются в уточнении. В частности, наличие осцилляций на экспериментальных распределениях концентраций интермедиатов можно объяснить образованием временных диссипативных структур.

При экспериментальном изучении горения ряда ВВ и модельных топлив (например, системы гексоген–полимер глицидилазида) также отмечены хаотические или периодические колебания температуры и наличие участка с температурой, превышающей адиабатическую температуру пламени.^{128, 129} Авторы этих работ полагают, что наблюдаемые явления вызываются случайными причинами — такими, как изменение локального соотношения между окислителем и горючим, неоднородность поверхности горения, образование газовых пузырьков. Регулярный характер осцилляций, наблюдаемых на распределениях температуры (рис. 7), представляющих собой пространственную развертку временных осцилляций, позволяет предположить, что они обусловлены теми же причинами, что и осцилляции концентраций интермедиатов. Подробно причины превышения максимальной температуры во фронте горения над адиабатической равновесной температурой изучены на примере низкотемпературного пламени в богатых углеводородно-воздушных смесях.^{130–132} Показано,¹³² что природа этого явления заключается в образовании промежуточного продукта (атомарного водорода), который из зоны, не содержащей кислорода, диффундирует в окислительную зону пламени, где окисляется быстрее, чем исходный углеводород. Отметим, что с помощью гибридного метода DFT проводится детальное исследование механизма химических реакций при горении смесей кислорода с углеводородами с учетом разветвления цепей.¹³³

В пользу предположения о связи температурных и концентрационных осцилляций с кинетикой и сложным механизмом химической реакции разложения, по-видимому, свидетельствуют также результаты экспериментальных работ по акустическому воздействию на скорость горения. Установлено, что такое воздействие приводит к ускорению горения, причем акустический резонанс выражен довольно четко. В теоретических работах показано, что амплитуда изменения скорости горения пороха резонансным образом зависит от частоты изменения давления.^{134–136} Используемая в указанных работах модель основана на постулате, что горящий слой представляет собой колебательную систему с определенной собственной частотой, а внешнее воздействие с частотой, близкой к собственной частоте, приводит к резо-

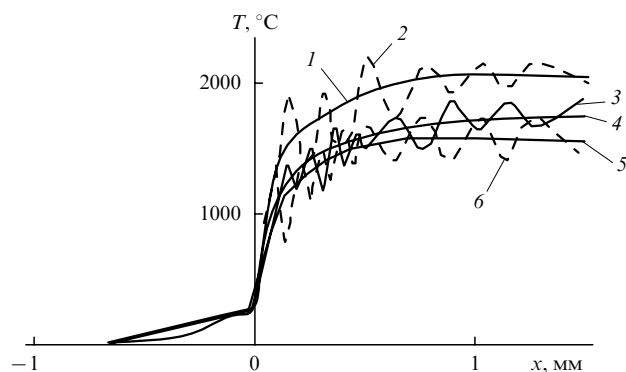


Рис. 7. Усредненные и реальные профили температуры в газовой фазе при горении гексогена при давлениях 0.1 (1, 2), 0.075 (3, 4) и 0.5 МПа (5, 6); начальная температура 293 К.¹²⁹

нансу. Модель имеет феноменологический характер, поскольку физико-химическая природа осцилляций не указывается. Согласно современной теории сложных химических процессов, собственная частота колебаний горящего слоя зависит от кинетики и механизма реакции.¹¹⁹

Таким образом, полного описания горения ВВ пока нет, поскольку кинетика и механизмы реакций разложения недостаточно изучены не только в конденсированной, но и в газовой фазе. Источником важной информации о механизме и кинетике разложения ВВ в условиях горения может стать сочетание экспериментального и теоретического подходов к изучению нестационарного горения.¹²⁶

2. Математическое моделирование превращений взрывчатых веществ при детонации

Изучение реакций, инициируемых ударным воздействием на ВВ, позволяет сформировать представления о поведении этих соединений на молекулярном уровне при экстремально высоких температурах и давлениях. Это необходимо, в частности, для понимания природы детонации, выяснения механизма ее воздействия на вещество на молекулярном уровне и детального описания конверсии ВВ в конечные продукты.

Детонацию можно рассматривать как инициируемую ударом волну реакции, проходящую по образцу ВВ со сверхзвуковой скоростью. Физика детонации обоснована теоретически и экспериментально. Описание кинетики и механизмов химических превращений ВВ при ударном воздействии, приводящем к детонации, отсутствует из-за существенных экспериментальных трудностей и неопределенности теоретических представлений об инициировании реакций в этих условиях. Основная теория, объясняющая экспериментальные данные по инициированию детонации ударом, исходит из предположения, что в этом процессе ведущую роль играет мультифононная накачка энергии.^{137, 138} Процесс начинается с нагрева фононов вещества, принадлежащих континууму низкочастотных колебаний решетки кристалла или нормальным модам жидкости. Эти фононы мультиплетно аннигилируют, возбуждая высокочастотные моды за счет внутримолекулярной передачи колебательной энергии. Передача продолжается до тех пор, пока в реакционном центре молекулы не локализуется энергия, необходимая для реакции. Многие теоретические исследования (см., например, работы^{139–141}) посвящены математическому моделированию перекачки колебательной энергии нормальных мод применительно к нитрометану — веществу, наиболее изученному вследствие небольшого размера молекулы.

Существуют теории, альтернативные фононной. Согласно одной из них, при ударно-волновом инициировании химической реакции разложения твердых ВВ ключевым звеном в твердотельной стадии процесса являются электронные возбуждения, вызываемые деформированием молекул.¹⁴² В пользу этой теории можно привести выводы ряда работ по моделированию ударно-волнового воздействия на твердые вещества со структурой молекулярного кристалла. В частности, рассматривалось сужение запрещенной зоны при сжатии ВВ во фронте ударной волны.¹⁴³ Расчеты электронной структуры гексогена показали локальное сужение запрещенной зоны вблизи дислокаций и ее дополнительное сужение при сжатии во фронте ударной волны, которое приводит к существенному повышению вероятности электронного возбуждения.¹⁴⁴ С полученными результатами согласуются данные работы², в которой с помощью молекулярно-динамического расчета структуры электронных полос

сжатого ВВ показано, что потеря ковалентности связей при сжатии должна учитываться как начальная стадия в последовательности реакций, приводящих к детонации. Методом Хартри–Фока исследованы структурные изменения при гидростатическом сжатии кристаллов тетранитрата пентаэритрита.¹⁴⁵ Установлено, что кристаллы этого ВВ гибкие, они аккомодируют сжатие решетки путем уменьшения длин связей, а также искривления и кручения углов связи.

С целью выяснения деталей последствий механического воздействия на химическую реакцию проводят теоретические и экспериментальные исследования влияния статического сжатия, кручения, пластической деформации на структуру и реакционную способность инертных соединений. В работе¹⁴⁶ методом ЯМР ^1H обнаружена внутримолекулярная подвижка при пластической деформации молекулярного кристалла, которая может быть связана с прыжковыми переходами между зеркальными конформерами искаженных молекул. Рассчитанные методом DFT энергии плоской и неплоской конфигураций свидетельствуют о том, что модификация электронной плотности при пластической деформации молекулярного кристалла сопровождается двукратным уменьшением ширины запрещенной зоны. На примере модельных реакций экспериментально показано,¹⁴⁷ что в условиях адиабатического сжатия в спектре поглощения появляются новые интенсивные полосы. Их образование объясняется переходом геометрии молекул из основного электронного состояния S_0 к геометрии молекул возбужденного состояния S_1 . Методами *ab initio* показано,^{147, 148} что при этом из-за эффектов Яна–Теллера и Реннера–Теллера происходит качественное перераспределение электронной плотности с понижением орбитальной симметрии колебательно активированных молекул. Благодаря этому возможны реакции, запрещенные правилом Вудворда–Хоффмана.

Математическое моделирование кинетики процессов в реакционных системах с участием электронно-возбужденных атомов и молекул — актуальное направление изучения закономерностей горения и детонации.^{149, 150} Изучение ППЭ реакционных систем позволяет определить возможные элементарные реакции с электронно-возбужденными частицами и их константы скорости. Однако этот метод требует больших затрат компьютерного времени, и пока расчет ППЭ возбужденных частиц проблематичен даже для небольших реакционных систем, включающих только несколько атомов. Приближенный подход,¹⁵⁰ основанный на модели электронно-колебательных термов, позволяет оценить энергетический барьер реакций с возбужденными молекулами и их константы скорости, если известны константы скорости подобных реакций с молекулами в основном состоянии.

На молекулярном уровне ударно-иницируемая химическая реакция описывается^{151, 152} как неравновесный нетепловой процесс, скорость которого определяется средней колебательной скоростью радикальных пар, возникающих при разрушении молекул за 10^{-14} – 10^{-12} с. Эта модель подтверждается результатами молекулярно-динамических расчетов.¹⁵³

Предлагаются кинетические модели разложения ВВ в детонационной волне, основанные на возможности прямого разрушения химических связей в молекулах.^{151, 154, 155} Эти модели основаны на допущении, что одним из возможных механизмов разрыва химической связи в молекуле во фронте ударной волны может быть прямая передача на связь кинетической энергии, большей, чем энергия диссоциации связи.^{151, 154} В работе¹⁵⁶ проведено молекулярно-динамическое

моделирование разрушения молекул 2,4,6-тринитротолуола, гексогена, октогена, тетранитрата пентаэритрита, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и нитрометана при высокоскоростных столкновениях. Рассчитаны времена перераспределения кинетической энергии по внутримолекулярным колебательным модам. Приведены оценки вероятности разрушения молекул ВВ при их столкновении во фронте детонационной волны. Рассмотрен один из возможных механизмов разрушения (аккумуляционный механизм), когда предполагается возможность локализации кинетической энергии столкновения на одной из связей молекулы, и получены условия реализации такого механизма. При моделировании разрушения молекул 2,4,6-тринитротолуола, гексогена и октогена определены значения пороговых скоростей при столкновениях, когда разрушение молекул происходит за время, меньшее времени внутримолекулярной колебательной релаксации. При определенных ориентациях молекул минимальная скорость столкновения, при которой происходит разрыв связи, в ~ 1.8 –2 раза больше средних значений массовой скорости вещества в химическом пике сильных детонационных волн. Выказано предположение, что рассмотренный механизм разрыва связей реализуется при взаимодействии ударной волны с микропорами и дефектами кристаллической решетки ВВ, поскольку при выходе ударной волны на свободную поверхность ее массовая скорость удваивается.

Проводятся исследования в области математического моделирования разложения ВВ при его ударно-волновом инициировании с учетом механизмов химических превращений. Метод DFT использован для определения путей мономолекулярного разложения гексогена, октогена и нитрометана в условиях ударного воздействия.³⁴ Предложена схема инициируемой ударом реакции разложения гексогена, основанная на экспериментальных наблюдениях и квантово-химических расчетах.¹⁵⁷ Предполагается, что при разложении гексогена в условиях ударного воздействия за счет разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ образуется N-центрированный радикал, который затем распадается на радикалы NO_2 и HCNH . Эта мономолекулярная схема объясняет особенности процесса, наблюдаемые при низких давлениях в ударной волне и начальные стадии при высоких давлениях в ней. На больших временах при давлении > 10 ГПа наблюдается бимолекулярная реакция между гексогеном и свободно-радикальными продуктами.

В основу ряда работ по математическому моделированию макрокинетики детонационных процессов в газовой фазе положены модельные кинетические уравнения, поскольку использование кинетики детального механизма химической реакции связано с увеличением времени расчета.¹⁵⁸ В работе¹⁵⁹ представлены результаты моделирования формирования детонационного процесса в водородно-воздушных смесях для кинетического механизма реакции, включающего 10 основных компонентов и учитывающего 40 элементарных химических реакций. Определены условия формирования детонационной структуры и ячеистой структуры ударной волны.

При математическом моделировании макрокинетики ударно-волнового инициирования разложения твердых ВВ необходимо учитывать, что реальная структура этих ВВ является гетерогенной, поскольку обычно они состоят из поликристаллов и из-за наличия внутренних границ на мезоуровне проявляют свойства, отличные от свойств единичного кристалла. Трехмерное моделирование ударного воздействия на ансамбль дискретных «кристаллов» предпринято для

изучения процессов уплотнения (консолидации), деформирования и химических реакций в пористых ВВ.¹⁶⁰ Показано, что в точках контакта частиц происходит их быстрая деформация, вызывающая флуктуации напряженного состояния с большой амплитудой и длиной волны порядка нескольких диаметров частиц. Локализация энергии приводит к появлению горячих точек. Благодаря химической реакции возникают множественные волновые структуры, определяемые распределением частиц по размерам.

Итак, механизм инициирования химической реакции разложения на молекулярном уровне в условиях ударно-волнового воздействия на ВВ окончательно не установлен. Для выяснения его деталей, по-видимому, могут быть использованы представления и методы фемтохимии, в частности ее раздела — когерентной химии, — экспериментально исследующих неравновесные нетепловые процессы фемто- и субпикосекундной длительности с участием электронно-возбужденных молекул. Согласно представлениям фемтохимии,^{161, 162} элементарная стадия реакции с участием таких электронно-возбужденных молекул представляет собой совокупность внутримолекулярных процессов: внутримолекулярное перераспределение энергии, перенос электрона или протона, разрыв и образование химических связей, конформационная перестройка и др., протекающих в фемто- и субпикосекундной временных шкалах. На этой временной шкале изучают интермедиаты, измеряют их спектры поглощения и времена жизни. Для некоторых типов внутримолекулярных процессов определены характерные масштабы времен. После поглощения импульса света фемтосекундной длительности в молекуле реагента создается когерентный колебательный волновой пакет, в котором движения ядер синхронизированы, а энергия возбуждения локализована в определенном конфигурационном пространстве молекулы (рис. 8). Если возбуждаются колебания, участвующие в химическом превращении, реакция может происходить быстрее, чем процесс стохастизации движения ядер и «расплывания» энергии возбуждения по молекуле (когерентная реакция), т.е. за время $< 10^{-13}$ с. В противном случае регулярное движение ядер сменяется стохастическим, и реакция протекает по традиционному механизму. Можно ожидать, что в условиях детонации твердых ВВ процесс стохастизации движения ядер затруднен, поскольку высокое давление и сдвиг приводят к ограничению степеней свободы движения ядер из-за ориентации молекул и уменьшения свободного объема. Это предположение согласуется с экспериментальными результатами Ениколопова с сотр. (см. обзор¹⁶³), в которых показано, что деформация сдвига приводит к существенному (на 3–8 порядков) увеличению скорости реакции в твердой фазе по сравнению с ее скоростью в жидкой фазе. Предполагалось, что детонационное протекание даже эндотермических реакций в твердой фазе в условиях сдвига происходит изотермически при низкой температуре за счет взаимопревращения химической и механической форм энергии.

В работе¹⁴² с помощью метода инициирования ультраскоростного лазерного удара получены доказательства того, что инициируемая ударной волной химическая реакция в поливинилнитрате происходит за ~ 10 пс, включая первичную стадию — диссоциацию нитрогруппы. Индукционное время такой величины ожидаемо для механизма реакции, включающего переход колебательной энергии путем мультифононного накачивания. Полученное значение индукционного времени соответствует также времени релаксации элект-



Рис. 8. Схема, иллюстрирующая место когерентных процессов и реакций на временной шкале химических превращений.¹⁶¹

ронного возбуждения из высоковозбужденных колебательных состояний перед диссоциацией. Другие быстрые механизмы, такие как прямое возбуждение высокочастотных колебаний ударной волной или прямое электронное возбуждение и быстрая диссоциация возбужденного состояния, должны бы происходить за субпикосекундное время, что противоречит полученным экспериментальным данным.

Предвзрывные явления во вторичных ВВ исследованы на примере октогена.¹⁶⁴ Установлено, что деформация и разрушение ВВ в процессе инициирования взрыва носят локальный характер. Диссипация энергии реализуется в так называемых горячих точках. На стадии зарождения последних велика роль дислокаций или их скоплений. Ключевым моментом этой стадии являются электронные возбуждения. Локальное сужение запрещенной зоны вблизи дислокаций при сжатии ВВ резко увеличивает вероятность электронного возбуждения и разрыва связи $N-NO_2$.^{102, 165}

Анализ данных, полученных с использованием скоростных методов импульсного радиолитиза и фотолитиза, позволил сделать выводы о механизме элементарного акта разложения азидов тяжелых металлов в условиях взрыва, а также о цепной природе процесса.^{166, 167} Предложены следующие стадии разложения: локализация дырки на катионной вакансии, реконструкция центра в результате химической реакции с образованием дырочного квазилокального состояния в валентной зоне, дelokализация дырки с реконструированного центра, размножение носителей заряда в результате ударной ионизации «горячими дырками» и восстановление локального состояния в запрещенной зоне, создающего условия для повторения рассматриваемой цепочки стадий. Исследована зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения азидов серебра от размера кристалла, что позволило установить повышенную скорость рекомбинации электрон-дырочных пар на поверхности кристалла.¹⁶⁸

Таким образом, можно полагать, что механизм начальной стадии разложения ВВ при детонации может отличаться от традиционного механизма из-за протекания реакции с участием электронно-возбужденных молекул.

VI. Заключение

Разложение ВВ представляет собой многостадийную окислительно-восстановительную реакцию с участием атомов как доноров, так и акцепторов электронов, которые изначально находятся в пределах одной молекулы. Применение методов формальной кинетики на раннем этапе работ по исследованию кинетики и механизма разложения ВВ не позволило решить основные задачи. В последние годы в нашей стране и за рубежом достигнут значительный прогресс в изучении разложения ВВ благодаря сочетанию современных экспериментальных методов и представлений теоретической химии, а также возможностей вычислительной техники.

Применение математического моделирования с целью создания мощных и термостабильных ВВ привело к сокращению затрат времени и средств на скрининг химических соединений. Такой подход позволяет изучать молекулярную структуру и термохимию ВВ, кинетику и механизм их разложения, превращения интермедиатов в конечные продукты. Установлено, что начальное разложение ВВ нередко идет по нескольким каналам, поэтому очень важна возможность исследования с помощью методов математического моделирования конкурирующих реакций на начальной стадии разложения.

Перспективно применение таких методов и для изучения надмолекулярной структуры ВВ: можно рассчитать термическую стабильность ассоциатов молекул ВВ в жидкой фазе, учесть влияние ассоциации на кинетику начальных стадий разложения. Современные представления физики твердого тела при моделировании кинетики начальных стадий разложения ВВ в твердой фазе пока практически не применяются, что не позволяет определить связь реакционной способности со структурой твердого ВВ, а также прогнозировать сроки хранения изделий из ВВ.

Методы математического моделирования используются при определении режимов превращения ВВ в условиях горения и детонации. В ряде работ моделирование процессов горения проводится с учетом реальной сложности их химических механизмов. Большие перспективы в изучении элементарных стадий химических превращений при детонации с учетом возбужденных молекул открываются в связи с развитием фемтохимии.

Литература

- Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Наука, Москва, 1996
- B.M.Rice, J.Hare, S.V.Pai, W.Mattson, G.Krasko, S.F.Trevino, D.C.Sorescu, D.L.Thompson. *Хим. физика*, **20** (10), 9 (2001)
- Л.П.Смирнов. *Успехи химии*, **73**, 1210 (2004)
- М.В.Бекстед. *Физика горения и взрыва*, **42** (6), 4 (2006)
- R.W.F.Bader. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990
- Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, В.А.Шляпочников, Л.В.Вилков, Ч.В.Бок. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2135 (1995)
- Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, В.И.Перевозчиков, С.С.Крамаренко, В.А.Шляпочников, Дж.Е.Боггс. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1557 (1998)
- Е.К.Долгов, В.А.Батаев, И.А.Годунов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 35 (2003)
- A.M.Mebel, M.C.Lin, K.Morokuma, C.F.Melius. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6842 (1995)
- G.F.Valardez, S.Alavi, D.L.Thompson. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6698 (2003)
- B.M.Rice, C.F.Chabalowsky. *J. Phys. Chem.*, **101**, 8720 (1997)
- T.Vladimiroff, B.M.Rice. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10437 (2002)
- H.H.Michels, J.A.Montgomery. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6602 (1993)
- V.G.Kiselev, N.P.Grizan. In *Nonequilibrium Phenomena. Plasma, Combustion, Atmosphere*. (Eds G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik). Torus Press, Moscow, 2009. P. 20
- Е.В.Огурцова, Е.А.Мазилов, Г.М.Храпковский. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, (3), 12 (2008)
- Е.В.Огурцова, Е.А.Мазилов, А.Г.Шапов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей XV Всероссийской конференции)*. Ч. 3. Москва; Йошкар-Ола; Уфа; Казань, 2008. С. 68
- Р.В.Цышевский, А.Г.Шапов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей XV Всероссийской конференции)*. Ч. 2. Москва; Йошкар-Ола; Уфа; Казань, 2008. С. 124
- Ю.Я.Максимов, Э.Н.Когут. *Журн. физ. химии*, **52**, 1400 (1978)
- В.А.Шляпочников, Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, Н.О.Черская, Л.Е.Максимова, Н.Ф.Пятаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2241 (1998)
- B.Lurie, E.Semkiv. In *Proceedings of the 21st International Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 547
- Н.Ф.Пятаков, В.А.Шляпочников, Н.О.Черская, И.Б.Вьюнова. In *Proceedings of the 21st International Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 698
- Молекулярные взаимодействия*. (Под ред. Г.Ратайчака, У.Орвилла-Томаса). Мир, Москва, 1984
- I.F.Falyachov, G.P.Sharnin, N.M.Safin, I.Sh.Saifullin, R.Kh.Fassakhov. In *Proceedings of the 21st International Pyrotechnics Seminar*. Moscow, 1995. P. 187
- С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Химическая физика отверждения олигомеров*. Наука, Москва, 2008
- X.-H.Ju, H.-M.Xiao, Q.-Y.Xia. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10247 (2003)
- K.Lin, Y.Wang, Y.Tu, H.Agren, Y.Luo. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4387 (2008)
- H.Brand, R.L.Rabie, D.J.Funk, I.Diaz-Acosta, P.Pulay, T.K.Lippert. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10594 (2002)
- B.M.Rice, J.Hare. *Termochem. Acta*, **374**, 377 (2002)
- B.M.Rice, S.V.Pai, J.Hare. *Combust. Flame*, **118**, 445 (1999)
- J.A.Gruzdov, J.M.Gupta. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6197 (2001)
- M.M.Kuklja, A.B.Kunz. *J. Appl. Phys.*, **89**, 4962 (2001)
- C.J.Wu, L.H.Jang, L.E.Fried, J.Quenneville, T.Martinez. *Phys. Rev. B*, **67**, 235101 (2003)
- C.K.Gan, T.D.Sewell, M.Challacombe. *Phys. Rev. B*, **69**, 35116 (2004)
- E.F.C.Byrd, G.E.Saiseria, C.F.Chabalowsky. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13100 (2004)
- P.L.Silvestrelli. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5224 (2009)
- Н.И.Головина, А.Н.Утешев, К.В.Боженко, Н.В.Чуканов, В.В.Захаров, Б.Л.Корсунский. *Журн. физ. химии*, **83**, 1302 (2009)
- Д.Г.Голованов, А.О.Токарев, А.И.Ураев, Ю.И.Рябухин, А.И.Пышев, Т.В.Ковалева, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 396 (2006)
- H.Ma, H.Xiao, Y.Song, X.Yu, W.Zhu, K.Yu. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 79 (2008)
- W.-D.Cheng, D.-S.Wu, H.Zhang, X.-D.Li, D.-G.Chen, Y.-Z.Lang, Y.-C.Zhang, V.-J.Gong. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12658 (2004)
- B.M.Rice, D.S.Sorescu. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17730 (2004)
- M.A.Neumann, M.-A.Perrin. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15531 (2005)
- S.Boaucamp, D.Mathieu, V.Agaonov. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16469 (2005)
- T.J.Frankcombe, G.-J.Kroes, N.I.Choly, E.Kaxiras. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16554 (2005)
- V.Kiselev, N.Gritsan. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4458 (2008)

45. M.H.V.Huynh, M.A.Hiskey, D.E.Chaves, D.L.Naud, R.D.Gilard. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12537 (2005)
46. M.H.V.Huynh, M.A.Hiskey, C.J.Pollard, D.P.Montaya, E.L.Hartline, R.D.Gilardi. *J. Energ. Mater.*, **22**, 217 (2004)
47. S.E.Sturdivant, F.A.Nelson, D.L.Strout. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7087 (2004)
48. K.D.Colvin, D.L.Strout. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8011 (2005)
49. R.Cottrell, D.McAdory, J.Jones, A.Gilchrist, D.Shields, D.L.Strout. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13889 (2006)
50. Q.S.Li, H.X.Duan. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9089 (2005)
51. В.М.Промыслов, П.П.Шорыгин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1835 (2000)
52. E.L.Mehler. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6298 (1981)
53. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Ф.И.Воробьева, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей XIII Всероссийской конференции)*. Ч. 2. Уфа; Йошкар-Ола, 2006. С. 395
54. А.Ф.Шамсутдинов, Т.Ф.Шамсутдинов, Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей XIII Всероссийской конференции)*. Ч. 2. Уфа; Йошкар-Ола, 2006. С. 399
55. Е.А.Мазилов, Е.В.Огурцова, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей XV Всероссийской конференции)*. Ч. 3. Москва; Йошкар-Ола; Уфа; Казань, 2008. С. 48
56. Е.А.Мазилов, Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. *Mendeleev Commun.*, 359 (2007)
57. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Г.М.Храпковский. *Журн. общ. химии*, **74**, 1327 (2004)
58. Г.М.Храпковский, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов. *Журн. общ. химии*, **74**, 983 (2004)
59. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей VIII Всероссийской конференции)*. Ч. 2. Йошкар-Ола, 2001. С. 194
60. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей X Всероссийской конференции)*. Ч. 3. Йошкар-Ола, 2003. С. 233
61. А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. In *Proceedings of the 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 60/1
62. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сборник статей IX Всероссийской конференции)*. Ч. 2. Уфа; Казань, 2002. С. 277
63. А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. *Mendeleev Commun.*, 163 (2001)
64. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Ф.И.Воробьев, Г.М.Храпковский. *Вест. Казан. технол. ун-та*, (2), 5 (2007)
65. А.Ф.Шамсутдинов, Т.Ф.Шамсутдинов, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 2343 (2007)
66. Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков. *Успехи химии*, **78**, 980 (2009)
67. M.Rahm, T.Brinck. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 53 (2008)
68. А.А.Поролло, Д.Е.Лушников, Т.С.Пивина, В.П.Ившин. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **391**, 117 (1997)
69. В.Л.Королев, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, Т.В.Петухова, А.Б.Шереметев, В.П.Ившин. *Успехи химии*, **78**, 1022 (2009)
70. А.А.Поролло, Д.Е.Лушников, Т.С.Пивина, В.П.Ившин, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1869 (1999)
71. А.А.Поролло, Т.В.Петухова, В.П.Ившин, Т.С.Пивина, Е.А.Смоленский. *Тезисы докладов 2-ой Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование»*. Москва, 2001. С. 94
72. В.Л.Королев, Т.В.Петухова, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, А.Б.Шереметев, К.Ю.Супоницкий, В.П.Ившин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1338 (2006)
73. В.Л.Королев, Т.В.Петухова, Е.А.Бахматова, Т.С.Пивина, А.Б.Шереметев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1467 (2006)
74. Е.А.Бахматова, В.Л.Королев, Т.С.Пивина. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **3**, 3 (2006)
75. Т.В.Петухова, В.П.Ившин, В.Л.Королев, Т.С.Пивина. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **3**, 13 (2006)
76. Е.А.Бахматова, В.Л.Королев, Т.С.Пивина. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **4**, 67 (2007)
77. В.Л.Королев, Т.С.Пивина, Т.В.Петухова, В.П.Ившин. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **4**, 77 (2007)
78. Ю.Шу, Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин. *Успехи химии*, **73**, 320 (2004)
79. A.S.Pimentel, F.C.A.Lima, A.B.F.da Silva. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 2913 (2007)
80. E.H.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6008 (1955)
81. Z.Li, Y.Bu, H.Ai. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11732 (2004)
82. J.-X.Zhang, Z.-S.Li, J.-J.Liu, C.-C.Sun. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2690 (2006)
83. A.M.Mebel, C.-C.Hsu, M.C.Lin, K.Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **103**, 5640 (1995)
84. J.F.Arenas, J.C.Otero, D.Peláez, J.Soto. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7172 (2005)
85. N.L.Haworth, J.C.Mackie, G.B.Bacskay. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6792 (2003)
86. C.F.Melius. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. (Ed. S.N.Bulusu). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 21
87. K.K.Irikura, R.D.Johnson. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13974 (2006)
88. S.Okovyty, Y.Kholod, M.Qasim, H.Fredrickson, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2964 (2005)
89. O.Isayev, L.Gorb, M.Qasim, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11005 (2008)
90. D.Chakraborty, R.P.Muller, S.Dasgupta, W.A.Goddard. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2261 (2000)
91. Y.Kohn, O.Takahashi, R.Hiyoshi, J.Nakamura, K.Saito. *J. Phys. Chem.*, **107**, 6444 (2003)
92. I.V.Tokmakov, S.Alavi, D.L.Thompson. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2759 (2006)
93. J.M.Dyke, A.P.Grouves, A.Morris, J.S.Ogden, A.A.Dias, A.M.Oliveria, M.L.Costa, M.T.Barros, M.H.Cabral, A.M.Moutinko. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6883 (1997)
94. J.M.Dyke, A.Morris, J.S.Ogden, M.I.Catarino, A.A.Dias, A.M.Oliveria, M.L.Costa, M.T.Barros, A.M.Moutinko. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8239 (1999)
95. N.Hooper, L.J.Beeching, J.M.Dyke, A.Morris, J.S.Ogden, A.A.Dias, M.L.Costa, M.T.Barros, M.H.Cabral, A.M.Moutinko. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9968 (2002)
96. G.Wang, C.Shi, X.Gong, H.Xiao. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 1318 (2009)
97. P.Carlvqvist, H.Östmark, T.Brink. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7463 (2004)
98. Y.Kohn, O.Takahashi, K.Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2724 (2001)
99. K.J.Leidler. *Chemical Kinetics*. Harper and Row, New York, 1987
100. Н.Е.Ермолин. *Физика горения и взрыва*, **40** (1), 103 (2004)
101. М.В.Базилевский, В.И.Фаустов. *Успехи химии*, **61**, 1185 (1992)
102. Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко. *Физика горения и взрыва*, **33** (3), 10 (1997)
103. В.В.Дубихин, В.Г.Матвеев, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1977 (1996)
104. M.Cances, V.Mennucci, J.Tomasi. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3032 (1997)
105. А.И.Олемской, И.В.Каплык. *Успехи физ. наук*, **165**, 1105 (1995)
106. Л.А.Максимов, А.И.Рязанов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **79**, 2311 (1980)
107. Я.Б.Зельдович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **12**, 525 (1942)

108. Г.Б.Манелис, В.А.Струнин. *Журн. физ. химии*, **46**, 1987 (1972)
109. G.B.Manelis, E.V.Polianchik. *Sov. Sci. Rev., Chem. Rev. B*, **15**, 61 (1991)
110. Деформационное упрочнение и разрушение кристаллических материалов. (Под ред. В.И.Трефилова). Наукова думка, Киев, 1987
111. В.Е.Панин, В.А.Лихачев, Ю.В.Гриняев. *Структурные уровни деформации твердых тел*. Наука, Новосибирск, 1985
112. Н.Метiu. *J. Chem. Phys.*, **123**, 062101 (2005)
113. J.P.Perdew, A.Ruzsinszky, J.Tao, V.N.Staroverov, G.E.Scuseria, G.I.Csonka. *J. Chem. Phys.*, **123**, 062201 (2005)
114. Y.G.Yingling, B.J.Garrison. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1815 (2004)
115. В.А.Ванаг. *Успехи физ. наук*, **69**, 481 (1999)
116. Н.Е.Ермолин, О.П.Коробейничев, А.Г.Терещенко, В.М.Фомин. *Физика горения и взрыва*, **18** (2), 61 (1982)
117. Р.С.Степанов, Л.А.Круглякова, М.А.Степанова. *Журн. общ. химии*, **67**, 324 (1997)
118. P.Gray, S.K.Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-linear Kinetics*. Clarendon Press, Oxford, 1994
119. *Колебания и бегущие волны в химических системах*. Мир, Москва, 1988
120. Л.Т.Абрамова, Ю.Н.Рогов, Л.П.Смирнов. В кн. *Тезисы докладов Первого Всесоюзного симпозиума по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2*. Алма-Ата, 1984. С. 80
121. Л.П.Смирнов, Е.В.Деюн, Е.В.Сумманен. В кн. *Химическая физика процессов горения и взрыва. (Тез. докл. XII Симпозиума по горению и взрыву). Ч. 3*. Черногловка, 2000. С. 107
122. Л.П.Смирнов, Е.В.Сумманен. *Докл. АН*, **386**, 359 (2002)
123. Ю.Я.Максимов, Э.Н.Когут. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **20**, 349 (1977)
124. Т.П.Кулагина, Л.П.Смирнов. *Хим. физика*, **28** (12), 24 (2009)
125. Т.П.Кулагина, Л.П.Смирнов. *Докл. АН*, **427**, 502 (2009)
126. Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко. *Физика горения и взрыва*, **34** (5), 3 (1998)
127. Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко, Х.Кайзерс. *Физика горения и взрыва*, **42** (5), 20 (2006)
128. Е.Н.Волков, А.А.Палецкий, А.Г.Терещенко, О.П.Коробейничев. *Физика горения и взрыва*, **42** (6), 48 (2006)
129. А.А.Зенин, О.В.Финяков. *Физика горения и взрыва*, **42** (5), 32 (2006)
130. В.А.Бунеев, В.С.Бабкин. *Физика горения и взрыва*, **42** (5), 14 (2006)
131. А.И.Розловский. *Докл. АН СССР*, **186**, 373 (1969)
132. В.В.Замашников, И.Г.Намятов, В.А.Бунев, В.С.Бабкин. *Физика горения и взрыва*, **40** (1), 38 (2004)
133. A.Andersen, E.A.Carter. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9463 (2003)
134. Б.В.Новожилов. *Журн. прикл. механики и технич. физики*, **141** (1965)
135. M.R.Denison, E.Baum. *ARS J.*, **31**, 1112 (1961)
136. А.А.Беляев, З.И.Каганова, Б.В.Новожилов. *Хим. физика*, **24** (8), 71 (2005)
137. S.Chen, W.A.Tolbert, D.D.Dott. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7759 (1994)
138. D.Margetis, E.Kuxiras, M.Elstner, T.Frauenhem, M.Manaa. *J. Chem. Phys.*, **107**, 788 (2002)
139. V.N.Kabadi, B.M.Rice. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 532 (2004)
140. W.F.Hu, T.J.He, D.M.Chen, F.C.Liu. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7294 (2002)
141. D.C.Sorescu, B.M.Rice, D.L.Thompson. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8406 (2000)
142. S.D.McGrane, D.S.Moor, D.J.Funk. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 9342 (2004)
143. J.J.Gilman. *Mechanochemistry*, **274**, 65 (1996)
144. М.М.Кулджа, Е.В.Стефанович, А.В.Кунз. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3417 (2000)
145. Н.В.Бранд. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13668 (2005)
146. В.В.Болдырев, С.П.Габуца, И.В.Дребушак, М.А.Михайленко, Т.П.Шахтштейнер. *Докл. АН*, **427**, 207 (2009)
147. И.В.Билера, Ю.А.Борисов, Н.Н.Буравцев, Ю.А.Колбановский. В кн. *Современные проблемы химической и радиационной физики*. Черногловка; Москва, 2009. С. 11
148. Н.Н.Буравцев, Ю.А.Колбановский. В кн. *Современные проблемы химической и радиационной физики*. Черногловка; Москва, 2009. С. 15
149. А.М.Старик, Н.С.Титова, А.С.Шарипов. In *Nonequilibrium Phenomena*. (Eds G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik). Torus Press, Moscow, 2009. P. 12
150. А.М.Старик, Н.С.Титова. *Кинетика и катализ*, **44** (1), 35 (2003)
151. F.E.Walker. *J. Appl. Phys.*, **63**, 5548 (1988)
152. Ф.Е.Уокер. *Хим. физика*, **14** (12), 47 (1995)
153. B.M.Rice, W.Mattson, J.Grosh, S.F.Trevino. *Phys. Rev. E*, **53**, 611 (1996)
154. В.Ю.Клименко, М.А.Яковенцев, А.Н.Дремин. *Хим. физика*, **12** (5), 671 (1993)
155. C.M.Tarver. *Combustion and Flame*, **46**, 157 (1982)
156. А.А.Селезнев, А.Ю.Алейников, И.В.Бригинас. *Хим. физика*, **27** (3), 5 (2008)
157. М.Мiao, Z.A.Dreger, J.E.Patterson, J.M.Gupta. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7383 (2008)
158. A.V.Trotskyuk. In *Gaseous and Heterogeneous Detonations: Science to Applications*. ENAS Publishers, Moscow, 1999. P. 163
159. И.А.Кириллов, В.В.Осинина, А.В.Панасенко, М.В.Стрелкова. *Математическое моделирование*, **17**, 93 (2005)
160. М.Р.Баг. *Хим. физика*, **20** (10), 21 (2001)
161. О.М.Саркисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 722 (2008)
162. A.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12701 (1996)
163. Н.С.Ениколопов. *Успехи химии*, **60**, 586 (1991)
164. J.T.Dickinson, L.C.Jensen, D.L.Doering, R.Yee. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3641 (1990)
165. В.И.Таржанов. *Физика горения и взрыва*, **39** (6), 3 (2003)
166. Ю.А.Захаров, Э.Д.Алукер, Б.П.Адуев. *Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов*. ЦЭИ «Химмаш», Москва, 2002
167. V.Kruger, A.Kalensky. *Chem. Phys. Rep.*, **14**, 556 (1995)
168. В.Г.Кригер, А.В.Каленский, М.В.Ананьева, А.П.Боровикова. *Физика горения и взрыва*, **44** (2), 76 (2008)

MATHEMATICAL MODELLING OF EXPLOSIVE DECOMPOSITION PROCESSES

L.P.Smirnov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Acad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Fax +7(496)576–4009

Works on the mathematical modelling of the molecular and supramolecular structures of explosives and elementary steps and overall processes of explosive decomposition are analyzed. Studies that take into account decomposition of explosives in the modelling of combustion and detonation are considered. It is shown that for solving problems related to kinetics of explosive decomposition, it is necessary to switch from the empirical approach to a combination of the methods and concepts of chemical physics, solid state physics and theoretical chemistry.

Bibliography — 168 references.

Received 11th January 2010