

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерibas А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом.— Новосибирск: Наука, 1980.
2. Курант Р., Фридрихс К. Сверхзвуковое течение и ударные волны.— М.: ИЛ, 1950.
3. Крутин А. В., Соловьев В. Я., Шефтель Н. И. и др. Деформация металлов взрывом.— М.: Metallургия, 1975.
4. Cowan G. B., Holtzman A. H. Flow configurations in colliding plates: explosive bonding // J. Appl. Phys.— 1963.— 34, N 4.— P. 928—939.
5. Bahrani A. S., Black T. J., Crossland B. The mechanics of wave formation in explosive welding // Proc. Roy. Soc. Ser. A.— 1966.— 296, N 1445.— P. 123—136.
6. Cowan G. R., Bergmann O. R., Holtzman A. H. Mechanism of bond zone wave formation in explosion-clad metals // Metallurgical Trans.— 1971.— 2, N 11.— P. 3145—3155.
7. Кузьмин Г. Е., Симонов В. А., Яковлев И. В. Зависимость параметров волн при сварке взрывом от фазы разгона метаемой пластины // ФГВ.— 1976.— 13, № 3.— С. 458—461.
8. Уткин А. В., Дремин А. Н., Михайлов А. Н. и др. Волнообразование при высокоскоростном соударении металлов // ФГВ.— 1980.— 16, № 4.— С. 126—132.
9. Hunt J. N. Wave formation in explosive welding // The Phyl. Mag. Ser. 8.— 1968.— 17, N 148.— P. 669—680.
10. Robinson J. L. Fluid mechanics of copper: viscous energy. Dissipation in impact welding // J. Appl. Phys.— 1977.— 48, N 6.— P. 2202—2207.
11. Crossland B., Williams J. D. Explosive welding // Metallurgical Rev.— 1970.— N 144.— P. 79—100.
12. Lucas W. Transmission electron microscopy of copper, stainless steel and aluminium explosion welds // J. Inst. of Metals.— 1971.— 99, N 2659.— P. 335—340.
13. Кривенцов А. Н., Седых В. С. О роли пластической деформации металла в зоне соединения при сварке взрывом // Физика и химия обраб. материалов.— 1969.— № 1.— С. 132—141.
14. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва.— М.: Наука, 1975.
15. Батьков Ю. В., Новиков С. А., Синецына Л. М. и др. Исследование сдвиговых напряжений в металлах на фронте ударной волны // Пробл. прочности.— 1981.— № 5.— С. 56—59.

г. Москва

Поступила в редакцию 11/XII 1989

УДК 514.84; 510.66 : 662.215.5

Т. С. Пивина, Э. А. Петров, Г. Х. Агранов,
В. А. Шляпочников

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИТЕРИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВВ К УДАРУ

Оценивается возможность выявления взаимосвязей химического строения и чувствительности ВВ к удару. Используются методы компьютерной химии (логико-структурный подход распознавания образов на молекулярных графах) и квантовой химии. Теоретические расчеты соотнесены с одним из эмпирических параметров чувствительности. На качественном уровне показана детерминируемость чувствительности фрагментами структурных формул ВВ.

Следуя [1], чувствительность взрывчатых веществ (ВВ) к удару можно рассматривать как совокупность процессов возбуждения и развития самораспространяющегося взрывчатого превращения. Ранее эти процессы изучали на молекулярно-кристаллическом (макромолекулярном) уровне. В работах [2, 3] показана возможность рассмотрения некоторых аспектов возбуждения взрывчатого превращения и на молекулярном уровне. Эти исследования представляются актуальными, поскольку выявление зависимости чувствительности от химического строения имеет большое значение для целенаправленного синтеза ВВ.

Цель работы состояла в разработке методических приемов, позволяющих оценить взаимосвязи молекулярного строения и чувствительности ВВ к удару. Использовали как методику, предложенную в [2], так и собственные разработки, выполненные на базе методов искусственного интеллекта (ИИ) [4] (логико-структурный подход распознавания образов на графах). В обоих случаях для корреляций привлекался один из

эмпирических параметров чувствительности — 50%-ная частота (H_{50}), который, как известно, вызывает справедливые нарекания. Однако соотношение вычислений с H_{50} обусловлено двумя обстоятельствами:

1) для поиска корреляций «структура — свойство» методами ИИ требовалась значительная по числу веществ база эмпирических данных в одной экспериментальной шкале. Этим банком мы располагали в шкале 50%-ной частоты;

2) результаты и утверждения по выявлению взаимосвязей параметров строения и чувствительности пока далеки от количественных, а на уровне качественных корреляций этот параметр оправдывает себя.

Логико-структурные критерии чувствительности. При логико-структурном подходе с элементами ИИ к поиску корреляций «структура — свойство» искомая корреляция описывается как некоторая логическая функция на системе признаков (предикатов), которая принимает значение истина или ложь в зависимости от соблюдения определенных структурных законов. Для поиска функции используют алгоритмы распознавания образов в булевом пространстве признаков, в качестве которых можно использовать атомы или фрагменты структурных формул. Исходными данными при выявлении корреляций являются два множества молекулярных графов химических соединений в обучающей выборке (ОВ): одно множество состоит из молекулярных систем, обладающих заданным свойством, и условно называется классом +, а другое представляют молекулярные графы, не обладающие заданными свойствами (класс —). Искомое решающее (классифицирующее) правило (R) представляет собой сумму частных правил $R^{(n)}$:

$$R = R^{(1)} \vee R^{(2)} \vee R^{(3)} \dots \vee R^{(n)},$$

n — размерность фрагментов структурных формул, при которой число неклассифицированных молекул становится меньше заданного порога.

Частное правило $R^{(n)}$ — это логическая сумма вида

$$R^{(n)} = P_1^{(n)} \vee P_2^{(n)} \dots \vee P_{\tau_n}^{(n)},$$

где τ_n — число конъюнкций в n -м частном правиле, $P_j^{(n)} = Q_{j_1}^{(n)} \Pi_{j_1}^{(n)} \times \times Q_{j_2}^{(n)} \Pi_{j_2}^{(n)} \dots Q_{j_m}^{(n)} \Pi_{j_m}^{(n)}$. $Q_j^{(n)}$ — j -я конъюнкция n -го частного правила; $Q_{j_k}^{(n)}$ — или пусто, или логическое отрицание; $\Pi_{j_k}^{(n)}$ — предикат наличия j_k -го фрагмента; m — число предикатов в n -м частном правиле j -й конъюнкции, $k = 1, 2, \dots, m$.

Основой при логико-структурном поиске корреляций явилась сформированная машинная библиотека на основе выборки Н, С, N, O-соединений из Лос-Аламосского банка по чувствительности ВВ к удару [6—8]. Вся база данных (123 вещества) по 50%-ной частоте была разбита на три класса — высокочувствительные ($H_{50} < 25$ см), среднечувствительные ($25 < H_{50} < 75$ см) и малочувствительные ($H_{50} > 75$ см) вещества. Вычисления выполнены на программном комплексе [5] ЛТИ им. Ленсовета, реализованном на языке PL/1 (оптимизирующая версия) в режиме стандартной пакетной обработки на ЭВМ серии РЯД-1 и РЯД-2 с операционной системой ОС ЕС или в диалоговом режиме СВМ.

В табл. 1 представлены структурные признаки частных правил, классифицирующих по классам ВВ предъявленные к испытанию на чувствительность молекулярные графы. Прогностическая способность (ПС, %) решающих правил, сформулированных на базе ВВ обучающей выборки, оценивалась по произвольно сформированному ряду ВВ контрольной выборки (КВ) как отношение числа верно классифицированных структур к общему числу предъявленных.

Результаты выполненного исследования позволяют заключить, что существуют функциональные группировки, структурно детерминирующие чувствительность ВВ к удару. Однако в целом ПС методов ИИ сравнительно невысока, что может быть обусловлено как размытостью

Таблица 1

Структурные признаки решающих правил при оценке чувствительности ВВ к удару

Класс веществ	Диапазон изменений, H ₅₀ , см	Состав выборки (число веществ в выборках)				Вид конъюнкций	Прогностическая способность, %		
		ОВ		КВ					
		+	-	+	-				
Высокочувствительные	<25	29	70	10	10	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N—O—N} \rightarrow \text{O} \\ \text{—O—NO}_2 \\ \text{—N—NO}_2 \\ \text{C=C—H} \\ \text{O}_2\text{N—N—C—H} \\ \text{—N—NO}_2 \\ \text{—N}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \uparrow \parallel \quad \parallel \\ \text{N—O—N} \\ \text{—C=C—} \\ \uparrow \\ \text{—CH}_3 \\ \text{—C=C—NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{—} \\ \text{—C—NO}_2 \\ \text{—} \\ \text{—} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array}$	80,00
Среднечувствительные	25—75	29	72	11	9	$\begin{array}{c} \text{—NH}_2 \\ \text{—C=C—} \\ \text{—N—NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—N=N—O} \\ \downarrow \\ \text{O} \\ \text{—C—CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array}$	60,00
Малочувствительные	>75	30	70	11	10	$\begin{array}{c} \text{—NH} \\ \uparrow \text{C=C—NO}_2 \\ \text{—C=C—NH}_2 \\ \text{—C=C—CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{—CH}_3 \\ \uparrow \text{—N—NO}_2 \\ \uparrow \text{—NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{—} \end{array}$	85,71

Примечание. Знак \uparrow — отсутствие признака.

признаков (функциональные группировки обладают переносимостью по классам ВВ), так и тем, что в чувствительности, как и в явлении, более значим не молекулярно-графовый, а молекулярно-кристаллический уровень описания взаимосвязей строение — свойство.

Развитый подход на базе методов искусственного интеллекта позволяет на качественном уровне по структурной формуле определять принадлежность ВВ к какому-либо классу. Выявленные фрагменты молекул, детерминирующие чувствительность ВВ, могут применяться при организации компьютерного дизайна потенциально эффективных ВВ.

Квантово-химические критерии чувствительности ВВ к удару. Известно [9], что механическое воздействие приводит к инициированию множества физически элементарных микропроцессов. Эти процессы активации нельзя объяснить каким-либо одним механизмом, однако многие

из них имеют стохастический характер и происходят в состоянии возбуждения. Эти положения легли в основу метода оценки квантово-химического критерия чувствительности [2], в котором предлагалось для оценки поведения ВВ при ударном возбуждении взрыва (детонации) определять электронную структуру молекул ВВ в основном состоянии (квантово-химическим методом INDO) и оценивать те изменения, которые происходят при инициировании детонации (методом CNDO/S, моделирующим электронное возбуждение молекул путем взаимодействия конфигураций). Рассматривались синглет-синглетные переходы энергии не выше 7—8 эВ от основного состояния. Экспериментальными предпосылками такого подхода явились результаты, полученные сверхскоростной раман-спектроскопией с использованием вторичной диффузии света [10], позволившей визуализировать за 10 нс структурные модификации молекул ВВ, подвергнутых действию удара. В качестве основной микрохарактеристики (квантово-химического критерия чувствительности) использовалась полярность связей — разность зарядов на атомах (А, В), образующих эту связь, и оценивались изменения полярности при переходе молекул ВВ из основного в возбужденное состояние:

$$\delta(A-B) = \frac{\Delta c^* - \Delta c^0}{\Delta c^0}$$

Здесь $\Delta c^0(A-B) = q^0(B) - q^0(A)$; $\Delta c^*(A-B) = q^*(B) - q^*(A)$, q^0 и q^* — заряды на атомах в основном (0) и возбужденном (*) состояниях. Параметр δ сопоставляли с 50%-ной частотой.

Попытки повторить эту методику в ее расчетной части не увенчались успехом из-за неопределенности выбора числа конфигураций (N_{KB}): в рамках указанных в [2] 60 KB возможно большое число комбинаций числа верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших вакантных (НВМО), а от N_{KB} существенно зависит решение задачи. Поэтому на основе предположений, выдвинутых в [2, 10], проведены расчеты следующим образом: 1) и основное, и возбужденное состояния оценивались в рамках единой квантово-химической шкалы, а именно CNDO/2 для основного и CNDO/S для возбужденного состояний; 2) при оценке возбужденного состояния число конфигурационных взаимодействий выбиралось индивидуально для каждой молекулы, для чего вначале рассчитывался пробный спектр с N_{KB} , равным 8 ВЗМО и 8 НВМО. В результате определяли минимальные энергетические щели между занятыми и виртуальными молекулярными орбиталями и число близлежащих уровней. По этим характеристикам и оптимизировался набор конфигурационных взаимодействий для последующих расчетов.

В табл. 2 представлены характеристики электронного строения ряда молекул нитраминов и ароматических нитросоединений в основном и возбужденном состояниях. Корреляционная диаграмма квантово-химического (δ) и эмпирического (H_{50}) параметров чувствительности дана на рисунке. Результаты выполненных расчетов позволяют утверждать о симбатности изменений δ -критерия чувствительности и 50%-ной частоты. Полученные квантово-химические характеристики молекул ВВ полезно было бы сопоставить с адекватным эмпирическим параметром, если бы имелись результаты исследований, нивелирующих все другие аспекты (молекулярно-кристаллические и др.) параметрической зависимости чувствительности. Пока же можно лишь предположить, что в фазе генерирования детонации вещества молекулы ВВ переходят в возбужденное состояние, которое ответственно за электронные перераспределения, инициированные действием удара.

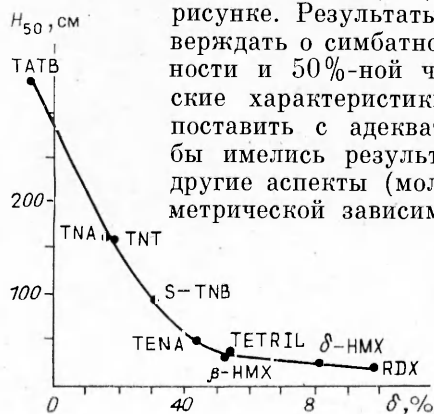


Таблица 2

Максимальные асимметрии зарядов наиболее полярных связей молекул ВВ в основном (о) и возбужденном (*) состояниях

ВВ	Условное название	Асимметрия зарядов		Число КВ
		о	*	
1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазациклогексан	RDX (гексоген)	0,7470	1,4808	33
1,3,5,7-Тетранитро-1,3,5,7-тетраазацикло- октан (δ-форма) (β-форма)	δ-HMX (δ-октоген)	0,7519	1,3660	20
	β-HMX (β-октоген)	0,7599	0,3175	24
N-Метил-N-2,4,6-тетранитроанилин	TETRII	0,7110	0,3175	42
2,3,4,6-Тетранитроанилин	TENA	0,6210	0,3593	54
1,3,5-Тринитробензол	s-TNB	0,4413	0,5817	55
2,4,6-Тринитротолуол	TNT	0,4489	0,5228	55
2,4,6-Тринитроанилин	TNA	0,5245	0,6086	55
1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол	TATB	0,6796	0,5993	27

Итак, в данной работе создана и систематизирована машинная библиотека данных по 50%-ной частоте традиционных ВВ. Предложено и осуществлено использование логико-структурного подхода ИИ с целью выявления фрагментов структурных формул, детерминирующих чувствительность ВВ, что позволяет на качественном уровне классифицировать вещества по структурной формуле.

Модифицирована методика квантово-химической оценки молекулярной чувствительности ВВ. На примере ряда нитраминнов и ароматических нитросоединений подтверждена концепция [2] о симбатности изменений квантово-химического критерия и эмпирического параметра чувствительности. Выполненное исследование позволяет заключить, что возможно рассмотрение некоторых аспектов такого явления, как чувствительность на молекулярном уровне.

Авторы выражают благодарность Алэну Дельпошу (Комиссариат по атомной энергии, Франция) за внимание и предоставление материалов по расчетам квантово-химического критерия чувствительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев Г. Т. Чувствительность твердых ВВ. Минимальная энергия опасного удара // Материалы VI Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Алма-Ата, 1980.
2. Delpuech A. Relation entre la structure electronique moleculaire et la sensibilite au choc des explosifs secondaires.— Bordeaux, 1980.
3. Клименко В. Ю., Дремин А. И. О кинетике реакций распада во фронте ударной волны // Материалы VI Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Алма-Ата, 1980.
4. Смит Д., Риз Ч., Стюарт Дж. Искусственный интеллект: применение в химии.— М.: Мир, 1988.
5. Агранов Г. Х., Сотников В. В., Рукин В. Л. и др. Программный комплекс для обнаружения структурных закономерностей в молекулярных системах // Молекулярные графы в химических исследованиях.— Одесса, 1987.
6. Kamlet M. J. 6th Symp. of Detonation.— Maryland, USA, 1976.
7. Dobratz V. M. LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explos. Simulates.— New Jersey, USA, 1981.
8. Meyer R. Explosives.— Essen/Germany: Wasagchemie, 1987.
9. Хайнике Г. Трибохимия.— М.: Мир, 1987.
10. DuFort S., Delpuech A. 8 Symp. sur la Detonation.— Albuquerque, USA, 1985.

гг. Москва, Ленинград

Поступила в редакцию 14/VII 1989