

## Научно-исследовательская программа «Детонация»

### 1. Название мероприятия:

Развитие научной деятельности в сфере технологий использования взрывчатых веществ.

### 2. Обоснование необходимости реализации проекта

Проект направлен на решение научной задачи повышения энергоэффективности и безопасности используемых в промышленности Кузбасса взрывчатых материалов, определенной приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

### 3. Название проекта

Развитие микроскопической теории детонации на примерах инициирующих (азиды меди, серебра, свинца) и бризантных (тетранитропентаэритрит (PETN), циклотриметилентринитрамин (RDX), триаминотринитробензол (TATB)) взрывчатых веществ.

### 4. Цель проекта.

Проект направлен на развитие научной базы процессов детонации взрывчатых веществ с целью полного использования их энергетического потенциала и безопасного применения при проведении буровзрывных работ.

### 5. Задачи проекта

Задача теоретического исследования состоит в установлении взаимосвязи микроскопических параметров (кристаллическая, электронная, колебательная структура, термодинамические и механические свойств) взрывчатых веществ с их детонационной способностью, научно-обоснованная интерпретации результатов имеющихся физико-технических разработок.

### 6. Результаты проекта

Будут рассчитаны физико-химические параметры ВВ, необходимые для прогнозирования детонационных характеристик, что в дальнейшем может быть использовано для построения моделей управления процессами горения и взрывного разложения, обладающими известными практически важными характеристиками.

### 7. Этапы реализации проекта (по годам на 2012-2016 гг.).

Этап 1 (2012-2013 г.). Установление пространственной структуры, электронного энергетического спектра, колебательного спектра, термодинамических потенциалов и термодинамических функций энтропии и теплоемкости, уравнений состояния в координатах давление-объем типичных представителей ВВ.

Этап 2 (2014 г.). Определение на основе микроскопических параметров термодинамических уравнений состояния ударно-сжатых ВВ и продуктов их разложения.

Этап 3 (2015-2016 г.). Построение микроскопической модели детонации ВВ, определение её оптимальных параметров, выяснение условий внешних воздействий, приводящих к несанкционированной детонации и выработка рекомендаций по их использованию и совершенствованию.

## Микроскопическая теория детонации энергетических материалов на примере ТАТВ и РЕТН (литературный обзор)

Ниже проведен небольшой анализ исследования микроскопических подходов к описанию детонационной чувствительности некоторых Энергетических Материалов - pentaerythritol tetranitrate –  $C(CH_2ONO_2)_4$  (РЕТН) и 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene  $C_6H_6T_6O_6$  (ТАТВ). Эти вещества относятся к классу бризантных ВВ.

Кристаллическая структура, физические свойства ТАТВ и РЕТН достаточно хорошо исследованы [22-29]. ТАТВ и РЕТН являются молекулярными органическими кристаллами в элементарной ячейке которых имеется по две молекулы – рис. 1. ТАТВ имеет триклинную элементарную ячейку с группой симметрии  $P\bar{1}$  и следующими решеточными параметрами:  $a = 9.010 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.029 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.812 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.59^\circ$ ,  $\beta = 91.82^\circ$ ,  $\gamma = 119.97^\circ$  [30]. При гидростатическом давлении в 10 ГПа в ТАТВ наблюдается фазовый переход [31]. РЕТН кристаллизуется в тетрагональную решетку с группой симметрии  $P\bar{4}_2c$  [32]. В элементарной ячейке с параметрами  $a = 9.38 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.70 \text{ \AA}$  содержится 58 атомов. Он обладает полиморфизмом: имеется высокотемпературная фаза РЕТН-II и при давлении 6 ГПа реализуется структура известная как РЕТН-III.

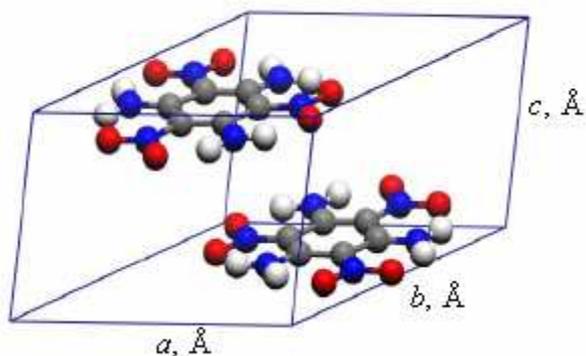


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллического ТАТВ.

При этом мы остановимся в основном на структурных и энергетических исследованиях. Так при гидростатическом давлении постоянные решетки РЕТН  $a$ ,  $c$  уменьшаются, тогда как длины связей меняются крайне незначительно, так наибольшее изменение наблюдается для связи N-O, которая уменьшается при сжатии  $V/V_0$  равном 0.6 на  $0.086 \text{ \AA}$  – рис. 2. При одноосном сжатии изменения физических свойств происходит более существенным образом. На рис. 3. приведены зависимости полной энергии кристалла и ширины запрещенной зоны при одноосных сжатиях. Энергия решетки  $\Delta E$  увеличивается с увеличением давления (уменьшением сжатия), тогда как ширина запрещенной зоны  $E_g$ , наоборот, уменьшается.

В ТАТВ наблюдаются аналогичные закономерности. Модельные вычисления предсказывают в этом соединении фазовый переход диэлектрик (полупроводник) – металл, т.е. наступление явления металлизации - обнуление ширины запрещенной зоны. Такой переход предсказан при одноосном давлении в 120 ГПа [33], что соответствует 47% сжатию. Однако это значение намного выше порогового давления взрыва. Поэтому авторы [33] предполагают, что давление приводит к появлению локализованных на отдельной молекуле электронных возбуждений и переносу заряда от углеродной группы к нитрогруппе  $NO_2$  и, таким образом, первым шагом детонационного процесса.

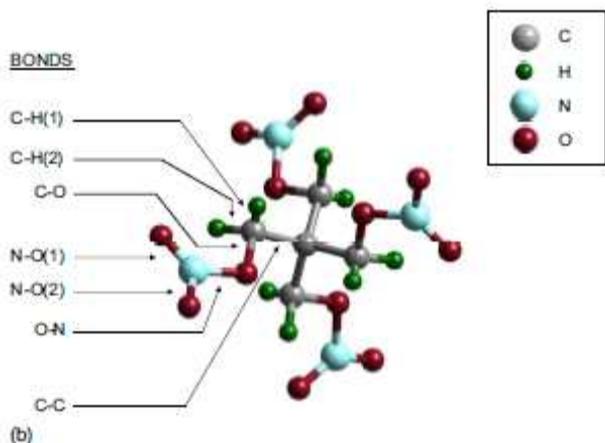
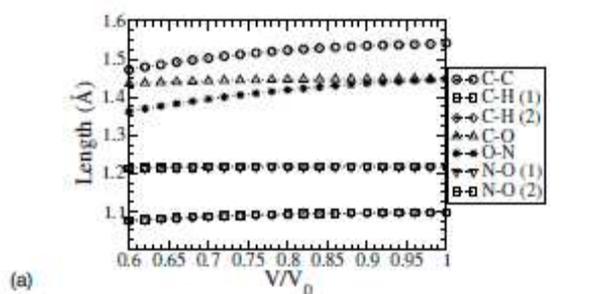


Рис. 2. Зависимости межатомных расстояний (length) от степени сжатия  $V/V_0$  кристалла РЕТН [41].

Изучение структурных особенностей под давлением позволило экспериментально установить анизотропию чувствительности к удару в определенных направлениях [34]. Дик посредством классических экспериментов однозначно продемонстрировал анизотропию в чувствительности монокристалла PETN к удару. Он нашел, что сжатый в самом чувствительном направлении, перпендикулярном плоскостям  $\{001\}$  и  $\{110\}$  плоскостям кристалл PETN взрывается при ударном давлении меньшем чем 4.2 ГПа. Однако, PETN нечувствителен к ударам в направлении, перпендикулярном  $\{100\}$ , а также относительно нечувствителен в направлении  $\{101\}$ . Дик предложили модель стерического препятствия [35,36], согласно которой при ударе начинается скольжение молекул вдоль кристаллографических плоскостей ориентированных в направлениях максимально дозволённого сдвигового напряжения. Эти плоскости скольжения являются препятствием для чувствительных направлений, и относительно беспрепятственны для нечувствительных направлений. Препятствие дает начало межмолекулярным столкновениям вдоль плоскости скольжения и, таким образом создаются горячие точки, которые приводят к инициированию и последующему взрыву.

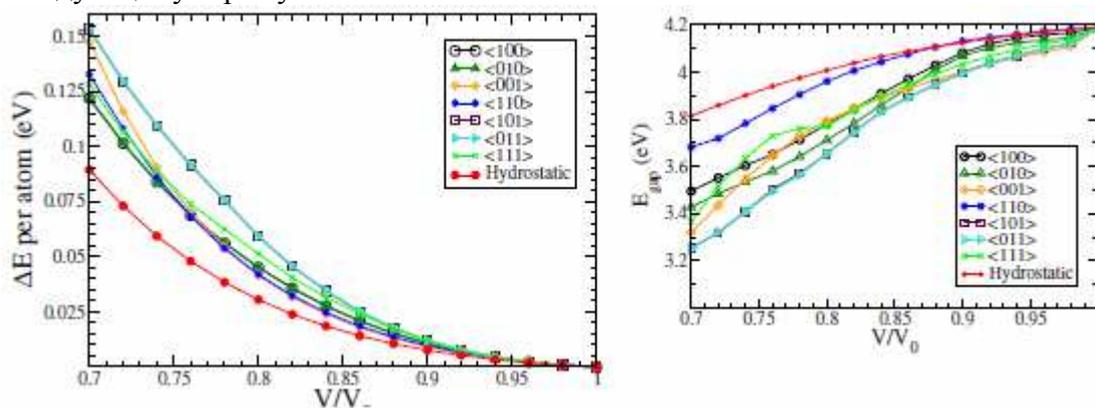


Рис. 3. Зависимость полной энергии на атом  $\Delta E$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$  от одноосного сжатия кристалла PETN [41].

Горячие точки играют большую роль в теории взрыва ЭМ. Экспериментально было установлено, что формирование дефектов приводит к увеличению чувствительности материала к удару. Когда ударная взрывная волна распространяется по небольшим дефектам в прозрачном кристалле, так же как и маленьким пустотам или трещинам, зоны высокой температуры называемые горячими точками могут сформироваться и дать начало химическому инициированию. Эти горячие точки могут сформировать либо за счет любых нарушений, либо трением плоскостей скольжения внутри кристалла; в любом случае горячая точка вырастет, если высокая температура, обеспечивается реакцией, будет выше чем скорость с которой теплота может рассеяться в окружающую кристаллическую среду. Кроме того, размер дефекта способствует инициированию; если дефект ниже некоторого критического размера, то устойчивый процесс взрыва не может произойти [37]. В недавнем исследовании [38], используя молекулярную динамику, были смоделированы размерная пустота и трещина и найдено, что количество выброшенного материала и температура, обусловленная столкновениями очень сильно зависели от размер дефекта. Из этих результатов следует, что температура в ударной взрывной волне увеличивается как функция расстояния промежутка между ними. Интересное дополнение к критическому размеру дефекта дают результаты [39], где показано, что в монокристалле есть критический минимум размера дефекта для того, чтобы произошел взрыв. Если кристалл ЭМ находится под давлением или достаточно нагрет, он взорвется, если его размер выше некоторого критического размера. Если он ниже этого критического размера, или имеет вполне достаточный размер, но нагревание или воздействие недостаточно, это он просто сгорит или расколется вдоль привилегированной кристаллографической плоскости. У этого открытия есть несколько важных для взрыва моментов. Во-первых, если кристалл без дефектов, то

дефекты могут быть еще сформированы в процессе удара или нагревания и, таким образом, повысить его чувствительность. Во-вторых, факт, что недостаточное нагревание или нагружение кристалла приведут к трещинам вдоль привилегированной кристаллографической плоскости следует из анизотропной чувствительности кристаллов ЭМ.

Стерическая модель препятствия взрыва вызвала другие исследования относительно механические свойства ЭМ. Так в недавнем исследовании [41] из первых принципов с использованием DFT с функционалом PBE и Ван-дер-Ваальса дисперсионного взаимодействия потенциала PAW выполнены расчеты гидростатического сжатия и одноосного сжатия в {100}, {010}, {001}, {110}, {101}, {011}, и {111} направлений PENTN. Расчетные параметры решетки завышены приблизительно на 3 %, объемный модуль, его производная по давлению (9.1 ГПа, 8.3) и упругие константы находятся в разумном согласии с экспериментом (9.4 ГПа, 11.3). Также определены полная энергия на атом, ширина запрещенной зоны и напряжения для каждого одноосного сжатия и в сравнение с гидростатическим сжатием. Полученные в [41] результаты показывают существенную анизотропию различных свойств PENTN после одноосных сжатий. Особый интерес представляют сдвиговые напряжения после одноосного сжатия поскольку они, как обычно полагают, являются движущими силами пластических деформаций в кристаллах и источником механохимических реакций позади фронта ударной волны. Максимум сдвиговых напряжений были вычислены и исследованы на корреляцию с чувствительностью ударного инициирования. Показано, что максимум сдвиговых напряжений  $\chi_y$  и  $\chi_z$ , которые возникают после сжатия в чувствительных направлениях {110} и {001} больше, чем в нечувствительном {100} при давлениях выше 4 ГПа. Однако никакой ясной корреляции между максимумом сдвиговых напряжений и чувствительностью не наблюдаются для {101} направления до 12 ГПа.

Аналогичные вычисления для ТАТВ проведены в [42]. Найдено его очень анизотропное поведение после одноосного сжатия, с более высокими значениями для сдвиговых напряжений и изменения энергии на атом для направлений, нормальных к {100}, {010} и {110} плоскостям. В предположение о положительной корреляции между напряжением и чувствительностью, установлено, что ТАТВ является чувствительным к сжатиям нормальным к {100}, {010}, {110} плоскостям.

Ясно, что механические свойства ЭМ важны для инициирования, однако важность химических свойств также не должна опускаться. В конце концов, химическая энергия, запасенная в ЭМ в форме химических связей высвобождается во время взрыва, когда эти связи разрушаются или трансформируются. Начиная с процесса Чепмена –Жуге в физике взрыва постоянно искали способы описать внутреннее химические механизмы, которые дают начало инициированию на фронте ударной взрывной волны. Это нашло отражение в классической теории переходного состояния, которая служит хорошей и относительно точной основой для определения путей реакции, используя эмпирическое уравнение Аррениуса для скорости реакции

$$k = f \cdot \exp(-E_a/k_B T),$$

где  $f$  – частота колебательной моды,  $E_a$  – энергия активации химической связи связанной с этой модой,  $T$  – температура системы, и  $k_B$  – постоянная Больцмана. Одно из главных предположений классической теории переходного состояния – это квазиравновесие между активизированными комплексами в переходном состоянии и реагентами. Это, наряду с уравнением (3.1), привело к созданию уравнения Eyring, которое может использоваться для определения скорости реакции квазиравновесного химического процесса. Однако, классическая теория переходного состояния в применение к процессу взрыва потерпела неудачу, поскольку стало ясно, что взрывающиеся материалы реагируют в более медленно чем предсказанная ею скорость (1.40) при данной температуре процесса [43.]. Это привело к развитию новых моделей, которые смогли описать не химию равновесия, а собственно установившийся процесс взрыва.

Такие усилия были возглавлены непосредственно Eyring и они вылились в создание теории *starvation kinetics* (кинетики недостатка) [43,44], которая предлагает, что замедление скорости реакции происходит из-за того, что ломающаяся связь должна взять необходимую энергию из колебательного резервуара, который находится вне равновесия с реагирующей молекулой [43]. Такая окружающая среда может по-видимому находиться в зоне высокого давления сразу позади фронта ударной взрывной волны, в который молекулы сжаты в чрезвычайно маленьком интервале времени времени и могут быть вовлечены в передачу энергии от внутримолекулярных к межмолекулярным степеням свободы. В работе [14 45] Coffey и Toton подробно остановились на идее кинетики недостатка, показывая что мультифононное возбуждение межмолекулярных колебательных степеней свободы в пределах реакционной зоны молекулы вполне возможно. Zerilli и Toton [46] в развитие работы [45] показали, что частоты фононов изменяются с давлением. Наконец, в [47,48] предложена модель физической кинетики, которая в отличие от [45] дополнительно описывает, как передать энергию от внутримолекулярных к межмолекулярным модам, так же как от межмолекулярных к другим межмолекулярным модам, который назвали физическим кинетикой. Авторы [47,48] предположил что ограничивающим фактором энергетического посредничества может быть не была только частота межмолекулярных колебания, но также непосредственно и скорость колеблющихся атомов; скорость ударной взрывной волны, так же как и скорость атомов были также экспериментально определены в [47]. В этой модели показано, что имеются общие черты в скорости ударной взрывной волны, атомных скоростях и периодах колебаний реагирующей молекулы, что в свою очередь может привести к механическому, но не тепловому разрушению химической связи. Наконец, в [49] предложена модель вибрационного охлаждения и мультифононной перекачки, чтобы объяснить передачу колебательной энергии в энергичных твердых материалах. Для этой передачи энергии, в [49] введено понятие «doorway» (дверного проема) моды - низкочастотные межмолекулярные колебания, которые могут быть возбуждены фононами окружающей среды. Впоследствии, Dlott подробно остановился на модели мультифононной перекачки в серии работ [49-52], чтобы произвести, возможно, одну из самых успешных теоретических обработок явлений ударной взрывной волны в энергичных твердых материалах настоящего времени.

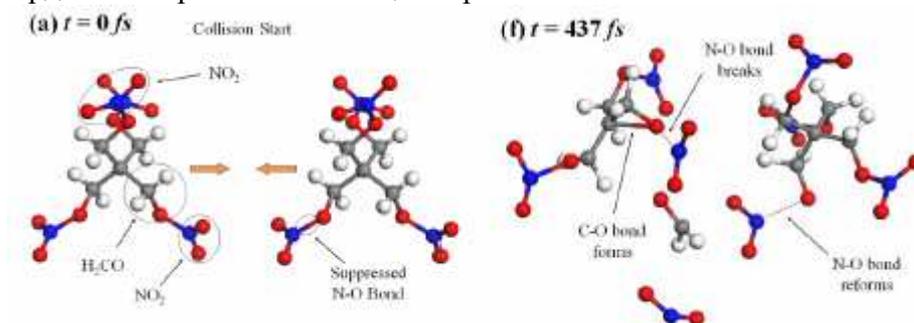


Рис. 2. Столкновение молекул ТАТВ, приводящее к образованию NO<sub>2</sub> [42]

Первопринципное моделирование методом молекулярной динамики столкновения молекул PETN за 0.5 ps, с целью объяснения механизма химического инициирования, которое приводит к взрыву взрыв выполнено в [42]. Были определены пороговые скорости инициирование, время реакции, и формирующиеся продукты. Найдено увеличение химической чувствительности для столкновений, в кристаллографических, перпендикулярных {001}, {011}, и {110} плоскостям, и высокая нечувствительность для направлений нормальных к {010}, {100}, и {101} плоскостям. В [42] установлено, что продукт NO<sub>2</sub> был самым распространенным во всех случаях, вторым по массовости был H<sub>2</sub>CO. Исследование энергий разрыва связей PETN показало, что у единственной связи N-O, которая разрушается, для того, чтобы сформировался NO<sub>2</sub>, самая низкая энергия со значением 182.69 кДж/моль. Энергия разрыва связи C-C, соединяющей группу

формальдегида с центральным атомом углерода равна 250.5 кДж/моль в нереагировавшей молекуле. Она уменьшается до 77.1 кДж/моль после приближения группы NO<sub>2</sub> той же самой молекулы PETN освобожденной разрывом связи N-O – рис. 2. Это открытие предполагает, что однажды сформировавшись NO<sub>2</sub> в дальнейшем становится причиной образования H<sub>2</sub>CO.

В дополнение к формированию NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>CO, был найден третий путь реакции для порогового случая направления {110}, который приводит к формированию вышеупомянутых продуктов. Эта путь вовлекает тепловые колебания водородных атомов группы формальдегида родительской молекулы PETN и продукт NO<sub>2</sub>. Наконец, моделирования столкновения молекул PETN доказывает предположение, что тепловое разложение не приводит к иницированию. Найдено, что время реакции -  $\sim 10^{-13}$  с, как предсказано различными теоретическими работами [47,48], тогда как поскольку тепловая балансировка требует времени  $\sim 10^{-11}$  с и поэтому именно прямые динамические взаимодействия сталкивающихся молекул являются ответственными за иницирование.

## Литература

221. M. M. Kuklja, S. N. Rashkeev, and F. J. Zerilli, Appl. Phys. Lett. **89**, 071904 \_2006\_.
23. H. Liu, J. J. Zhao, D. Q. Wei, and Z. Z. Gong, J. Chem. Phys. **124**, 124501 \_2006\_.
24. F. J. Zerilli and M. M. Kuklja, J. Phys. Chem. A **110**, 5173 \_2006\_.
25. E. F. C. Byrd and B. M. Rice, J. Phys. Chem. C **111**, 2787 \_2007\_.
26. F. J. Zerilli, J. P. Hooper, and M. M. Kuklja, J. Chem. Phys. **126**, 114701 \_2007\_.
27. F. J. Zerilli and M. M. Kuklja, J. Phys. Chem. A **111**, 1721 \_2007\_.
28. W. F. Perger, S. Vutukuri, Z. A. Dreger, Y. M. Gupta, and K. Flurchick, Chem. Phys. Lett. **422**, 397 \_2006\_.
29. W. F. Perger, J. J. Zhao, J. M. Winey, and Y. M. Gupta, Chem. Phys. Lett. **428**, 394 \_2006\_.
30. H. Cady and A.C. Larson, Acta Crystallogr. **18**, 485 (1965)
31. M. Pravica, B. Yulga, Z. Liu, and O. Tschauner, Physical Review B **76**, 064102 (2007).
32. A. D. Booth and F. J. Llewellyn, J. Chem. Soc. **1947**, 837.
33. Christine J. Wu, Lin H. Yang, and Laurence E. Fried Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials // PHYSICAL REVIEW B **67**, 235101 (2003)
34. J. J. Dick, R. N. Mulford, W. J. Spencer, D. R. Pettit, E. Garcia, and D. C. Shaw, J. Appl. Phys. **70**, 3572 \_1991\_.
35. J.J. Dick, R.N. Mulford, W.J. Spencer, D.R. Pettit, E. Garcia, D.C. Shaw, J. Appl. Phys. **70** (7), 3572, (1991).
36. C.S. Yoo, N.C. Holmes, P.C. Sours, C.J. Wu, F.H. Ree, J. Appl. Phys. **88** (1), 70, (2000)
37. E.K. Rideal and A.J.B. Robertson, Proc. Roy. Soc., A, **195**, 135 (1948).
38. B.L. Holian, T.C. Germann, J.B. Maillet, C.T. White, Phys. Rev. Lett. **89**, 285501, (2002)
39. F.P. Bowden, K. Singh, Nature **172**, 378, 1953
40. R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, and J.E. Field, Phys. Rev. Lett. **84**, 5160 (2000)
41. Conroy M. W, Oleynik I. I., Zybin S. V., White C. T. First-principles investigation of anisotropic constitutive relationships in pentaerythritol tetranitrate // Phys. Rev. B. – 2008. – V. **77**. N 094107
42. Christopher A.L. First-principles studies of shock-induced phenomena in energetic materials (2009). Theses and Dissertations. Paper 2055. <http://scholarcommons.usf.edu/etd/2055>
43. H. Eyring, Science, **199** (4330), 740, (1978)
44. H. Eyring, F.E. Walker, S.M. Ma, N. Coon, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **77**, 2358 (1980)
45. C.S. Coffey, E.T. Toton, J. Chem. Phys., **76** (2), 949, (1982).
46. F.J. Zerilli, E.T. Toton, Phys. Rev. B, **29** (10), 5891, (1984).
47. F. Walker, J. Appl. Phys. **63** (11), 5548, (1988)
48. F. Walker, Propellants, Explosives, Pyrotechnics **19**, 315-326 (1994).
49. D.D. Dlott, J. Opt. Soc. Am. B Vol. **7**, No. 8 (1990)
50. H. Kim, D.D. Dlott, J. Chem. Phys. **93** (3), (1990).
51. D.D. Dlott, J. Opt. Soc. Am. B **7**, No. 8, (1990)
52. D.D. Dlott, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 251-278, (1999).

22. M. M. Kuklja, S. N. Rashkeev, and F. J. Zerilli, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071904 (2006).
23. H. Liu, J. J. Zhao, D. Q. Wei, and Z. Z. Gong, *J. Chem. Phys.* **124**, 124501 (2006).
24. F. J. Zerilli and M. M. Kuklja, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5173 (2006).
25. E. F. C. Byrd and B. M. Rice, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2787 (2007).
26. F. J. Zerilli, J. P. Hooper, and M. M. Kuklja, *J. Chem. Phys.* **126**, 114701 (2007).
27. F. J. Zerilli and M. M. Kuklja, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1721 (2007).
28. W. F. Perger, S. Vutukuri, Z. A. Dreger, Y. M. Gupta, and K. Flurchick, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 397 (2006).
29. W. F. Perger, J. J. Zhao, J. M. Winey, and Y. M. Gupta, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 394 (2006).
30. H. Cady and A.C. Larson, *Acta Crystallogr.* **18**, 485 (1965)
31. M. Pravica, B. Yulga, Z. Liu, and O. Tschauner, *Physical Review B* **76**, 064102 (2007).
32. A. D. Booth and F. J. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* **1947**, 837.
33. Christine J. Wu, Lin H. Yang, and Laurence E. Fried Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials // *PHYSICAL REVIEW B* **67**, 235101 (2003)
34. J. J. Dick, R. N. Mulford, W. J. Spencer, D. R. Pettit, E. Garcia, and D. C. Shaw, *J. Appl. Phys.* **70**, 3572 (1991).
35. J.J. Dick, R.N. Mulford, W.J. Spencer, D.R. Pettit, E. Garcia, D.C. Shaw, *J. Appl. Phys.* **70** (7), 3572, (1991).
36. C.S. Yoo, N.C. Holmes, P.C. Sours, C.J. Wu, F.H. Ree, *J. Appl. Phys.* **88** (1), 70, (2000)
37. E.K. Rideal and A.J.B. Robertson, *Proc. Roy. Soc., A*, 195, 135 (1948).
38. B.L. Holian, T.C. Germann, J.B. Maillat, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285501, (2002)
39. F.P. Bowden, K. Singh, *Nature* **172**, 378, 1953
40. R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, and J.E. Field, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5160 (2000)
41. Conroy M. W, Oleynik I. I., Zybin S. V., White C. T. First-principles investigation of anisotropic constitutive relationships in pentaerythritol tetranitrate // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. **77**. N 094107
42. Christopher A.L. First-principles studies of shock-induced phenomena in energetic materials (2009). Theses and Dissertations. Paper 2055. <http://scholarcommons.usf.edu/etd/2055>
43. H. Eyring, *Science*, 199 (4330), 740, (1978)
44. H. Eyring, F.E. Walker, S.M. Ma, N. Coon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 2358 (1980)
45. C.S. Coffey, E.T. Toton, *J. Chem. Phys.*, **76** (2), 949, (1982).
46. F.J. Zerilli, E.T. Toton, *Phys. Rev. B*, **29** (10), 5891, (1984).
47. F. Walker, *J. Appl. Phys.* **63** (11), 5548, (1988)
48. F. Walker, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **19**, 315-326 (1994).
49. D.D. Dlott, *J. Opt. Soc. Am. B* Vol. **7**, No. 8 (1990)
50. H. Kim, D.D. Dlott, *J. Chem. Phys.* **93** (3), (1990).
51. D.D. Dlott, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, No. 8, (1990)
52. D.D. Dlott, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 251-278, (1999).