

УДК 544.452.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТЭНА

О. В. Сергеев, А. В. Янилкин

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, 127055 Москва
seoman@yandex.ru

Проведены расчеты скорости движения фронта горения в тэне. Обсуждаются кинетика химических превращений, происходящих при распространении горения, и зависимости скорости горения от направления в кристалле и от внешнего давления. Зависимость от давления носит линейный характер в диапазоне давления до 30 ГПа. Проведено сравнение результатов с данными экспериментов и первопринципных расчетов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, тэн, горячая точка, ReaxFF, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы имеют долгую историю и большой спектр применения, в том числе в составе взрывчатых веществ (ВВ). Их исключительные свойства связаны с возможностью запасать большое количество энергии в виде химических связей. Существует несколько режимов выделения этой энергии: разложение, горение и детонация, наиболее быстрое — при детонации. В соответствии с теорией Я. Б. Зельдовича [1] детонационное превращение ВВ осуществляется под действием ударной волны, которая, распространяясь по заряду ВВ, возбуждает экзотермическую химическую реакцию. Детонационный комплекс включает в себя ударный скачок, зону химической реакции (химпик) постоянной ширины и нестационарную область расширяющихся продуктов. Скорость детонационной волны и термодинамические параметры ее определяются величиной запасенной энергии, при этом скорость превращения исходных веществ в продукты практически не сказывается на этих величинах. С другой стороны, кинетика превращения определяет инициирование и чувствительность ВВ при различных воздействиях.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что основные особенности механизма взрывчатого превращения гетерогенных ВВ в ударных волнах обусловлены их исходной неоднородностью. Локализация энергии ударных волн на неоднородностях приводит к

образованию так называемых «горячих точек», в которых и реализуется первоначальное инициирование реакции. Образование «горячих точек» — существенно неравновесный эффект, присущий только динамическим условиям нагружения. Затем происходит рост «горячих точек» и их слияние. В этом заключается суть концепции «горячих точек» [2–4].

В экспериментах с ударными волнами не удается выявить все детали механизма образования и эволюции очагов реакции, полученная информация допускает осредненное эмпирическое описание кинетики процесса. Основной причиной возникновения быстрой реакции в очаге является локальный разогрев вещества. Расчеты показали, что разогрев вещества в ударных волнах с давлением ≈ 1 ГПа даже для пор микронных размеров может достигать 1 000 К и более, причем эффективный объем образующейся «горячей точки» достаточен для воспламенения окружающего вещества по механизму очагового теплового взрыва с задержкой менее 10^{-7} с. Существует возможность образования «горячих точек» в результате разогрева зон пластической деформации и образования полос адиабатического сдвига [5].

Распространение реакции из очагов в объеме ВВ идет, по-видимому, путем послынного горения. Из энергетических соображений следует, что доля первоначальных очагов реакции в общей массе ВВ невелика, поэтому взрывчатое превращение за фронтом ударной волны можно представить как прогрессивное разгорание сферических ядер, в процессе которого происходит слияние очагов, после чего наступает депрессивная стадия горения. Сред-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-13511-офи-м-ра).

ная скорость разложения определяется количеством действующих очагов и скоростью горения.

В модели газозафазного горения пренебрегают тепловыделением в конденсированной фазе даже вблизи поверхности газификации, на которой ВВ разогрето до максимально возможной для конденсированного состояния температуры. Тепло, обеспечивающее самоподдерживающееся распространение фронта горения, в основном выделяется в газовой фазе [6]. В рамках данной модели удается описать экспериментальные результаты при характерных значениях скорости горения меньше 1 м/с и давлении ниже 1 ГПа [7, 8]. При высоком давлении (>1 ГПа) зависимость может существенно измениться, поскольку в этом случае газовая фаза не возникает. Так, для вторичных ВВ при давлении 10 ГПа скорость горения достигает $20 \div 200$ м/с (октоген), $40 \div 60$ м/с (гексоген) [9, 10], 400 м/с (CL-20) [10, 11], при этом она сложным образом зависит от давления.

В последние годы для исследования микроскопических механизмов превращения вещества используют квантовое и классическое атомистическое моделирование. Популярность такого подхода связана прежде всего со значительно возросшими вычислительными ресурсами (расчеты для 10^{12} атомов), а также с увеличением точности квантовых и классических расчетов.

С помощью полноразмерных расчетов можно исследовать структуру и сжимаемость тэна вплоть до давления 30 ГПа [12], подобные расчеты проводятся в рамках метода функционала электронной плотности [13]. Этим методом исследуются также механизм и активационный барьер разрыва связей при столкновении двух отдельных молекул [14, 15], влияние поверхности кристалла на энергию разрыва связей [16].

Неравновесный ударно-волновой разогрев ВВ и возникновение детонационного фронта изучаются методами классической молекулярной динамики с помощью модельных межатомных потенциалов (например, [17]). Развитие реакционных потенциалов (ReaxFF) [18] позволило исследовать детонационный процесс в реальных ВВ. Путем параметризации таких потенциалов на основе квантовых расчетов можно довольно точно описывать энергетику химических реакций в ВВ [19, 20]. Но сложность таких потенциалов не позволяет выполнять

большие расчеты, поэтому при моделировании ударно-волнового нагружения ВВ ограничиваются анализом возбуждения различных степеней свободы и начальной стадией появления радикалов [21]. Этот механизм возбуждения реакции может играть заметную роль в сильных ударных волнах, когда ширина ударного перехода сравнима с межатомными расстояниями.

С использованием потенциалов ReaxFF в работе [22] исследовано влияние сдвиговых напряжений на зарождение радикалов в бездефектном кристалле тэна при анализе чувствительности различных направлений монокристалла. Влияние неоднородностей в виде границы гексоген — полимер на зарождение «горячих точек» рассмотрено в работе [23]. В [20, 24] путем моделирования разложения в однородном объеме при заданной температуре удалось проследить механизм разложения ВВ и определить кинетику, но при этом не учитывались процессы, связанные с движением фронта горения.

В данной работе методом молекулярной динамики изучается движение фронта горения в монокристалле тэна, одного из самых мощных вторичных ВВ [25]. Взаимодействие между атомами описывается с помощью реакционного потенциала ReaxFF. Исследуются механизмы реакций во фронте и за фронтом. Анализируется зависимость скорости горения от внешнего гидростатического давления.

1. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

1.1. Потенциал взаимодействия

Для расчетов используется молекулярно-динамический пакет LAMMPS [26]. В качестве потенциала межатомного взаимодействия выбран многочастичный реакционный потенциал ReaxFF [16], который вычисляется в рамках LAMMPS с помощью модуля USER-REAXC [27]. Параметризация ReaxFF основана на большом массиве квантово-механических расчетов энергии систем из атомов CHON в различных конфигурациях [28]. Показано [20], что для реакций в различных системах значения энергии, полученные с помощью ReaxFF, хорошо согласуются с рассчитанными по теории функционала электронной плотности.

Особенность ReaxFF состоит в том, что энергия принимается зависящей от порядка связей данного атома с другими, при этом по-

рядок определяется в первом приближении расстоянием до соседних атомов. Так как расстояние между атомами постоянно меняется, информация о существующих в системе химических связях определяется заново на каждом шаге молекулярно-динамического расчета. Этого достаточно для вычисления потенциальной энергии, и в ходе такого расчета не требуется выделения молекул (связанных групп атомов). Таким образом, программа не содержит информации, например, о положении и скорости центра масс какой-либо молекулы или скорости отдельных ее атомов относительно центра масс. Это влияет на определяемые значения термодинамических параметров.

1.2. Расчет термодинамических параметров

Температура определяется как средняя кинетическая энергия движения атомов:

$$T = \frac{2}{d} \left[\left(\sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right) / (Nk_B) \right],$$

где d — размерность системы, N — число атомов, m_i и v_i — соответственно масса и скорость i -го атома, k_B — постоянная Больцмана. При этом установление равновесного распределения молекул или атомов по скоростям не проверяется. Как правило, оно устанавливается в ходе молекулярно-динамического расчета за время порядка нескольких атомных колебаний. В системе с градиентом температуры можно говорить о локальном равновесии. После установления равновесия из-за равномерного распределения энергии по степеням свободы должны выровняться температура поступательного движения атомов и поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул. Так как программа содержит информацию только о связях между атомами, но не о присутствующих в системе молекулах, явно расчет вращательной и колебательной температур не проводится.

Так как локальное равновесие устанавливается очень быстро, начальное распределение атомов по скоростям несущественно. В пакете LAMMPS по умолчанию задается равномерное распределение скоростей, нормированное так, чтобы средняя кинетическая энергия атомов соответствовала передаваемому при вызове команды параметру, а скорость центра масс была равна нулю. Так как в системе действуют только внутренние силы, центр масс ячейки

остается неподвижным в ходе всего расчета. Если атомы изначально находятся в равновесном положении, после установления термодинамического равновесия их начальная кинетическая энергия распределяется поровну между кинетической и потенциальной составляющими. Поэтому в таких случаях начальная кинетическая энергия обычно задается вдвое выше целевой.

Давление в молекулярно-динамических расчетах вычисляется как сумма слагаемых, включающих кинетическую энергию частиц и вириал системы:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \left(\sum_{i=1}^N r_i F_i \right) / dV.$$

Здесь r_i — радиус-вектор i -й частицы, F_i — действующая на нее сила, N — число частиц, d — размерность, V — объем расчетной ячейки. В работе [29] показано, что такая формулировка справедлива для системы атомов с произвольным потенциалом взаимодействия, находящейся в периодических граничных условиях, и при суммировании по всем атомам в ячейке дает корректное значение давления, т. е. силы, с которой атомы в ячейке действуют на единицу площади ее границы. Так как в нашей модели после вывода системы на интересующее давление расчет проводится в NVE -ансамбле, это давление соответствует эффективному внешнему давлению, действующему на ячейку. Поэтому в дальнейшем, говоря о внешнем гидростатическом давлении, при котором находится система, мы имеем в виду значение, рассчитанное по приведенной выше формуле.

1.3. Параметры модели

Расчеты выполнены по схеме Верле, шаг по времени — 0.1 фс.

Начальные температура и давление формируются с помощью термостата и баростата Нозе — Гувера. Так как этот подход включает временной параметр, при наличии в системе молекул возможна перекачка энергии только в определенные степени свободы, для которых частота сравнима с обратным временем вывода на равновесие для термо- или баростата Нозе — Гувера. Таким образом, равномерного распределения энергии по степеням свободы можно и не достичь. Временные параметры для термостата и баростата выбираются

равными 10^{-14} и 10^{-13} с соответственно. До запуска расчета с термостатом распределение частиц по скоростям уже задается так, чтобы равновесное значение температуры было приближенно равно 300 К, а полное время расчета в NPT -ансамбле было существенно больше, чем оба временных параметра, и равнялось 10^{-12} с, поэтому можно считать, что после отключения термо- и баростата энергия распределена по степеням свободы равномерно.

Модельная система представляет собой ячейку в виде прямоугольного параллелепипеда в периодических граничных условиях по всем осям. Ячейка выводится на равновесие при температуре 300 К и интересующем значении давления, как описано выше, затем расчет продолжается в NVE -ансамбле. В некоторой части ячейки выбирается слой, в котором задается более высокая температура. Если она достаточно высока, начинается последовательность реакций разложения тэна, температура повышается далее за счет энергии, выделяющейся при разрыве связей, нагреваются соседние слои вещества и, таким образом, горение распространяется вдоль одной из сторон ячейки в обоих направлениях от первоначально нагретого слоя. В данной работе не исследовалось пороговое значение температуры, при котором начинается распространение горения. Начальное распределение скоростей в нагретой области мы нормировали на 4000 К, так что после установления локального равновесия температура нагретого слоя приблизительно соответствовала 2000 К.

Ячейка должна быть достаточно длинной вдоль линии распространения фронта горения, чтобы взаимодействие нагретой части со своими образами через периодические граничные условия было минимальным. Для того чтобы в каждом слое было достаточно много молекул и протекали многоступенчатые реакции, необходимо также, чтобы ячейка была не слишком маленькой и в поперечном направлении.

Элементарная ячейка тэна представляет собой прямоугольный параллелепипед со сторонами $9.2759 \times 9.2759 \times 6.6127 \text{ \AA}$ [30] и содержит две молекулы, центр одной из которых совпадает с центром ячейки, а второй — с одним из углов. Молекула тэна имеет сложную пространственную структуру (рис. 1).

Основная часть расчетов проведена в системе, содержащей 256 элементарных ячеек по оси распространения горения и 4 ячейки

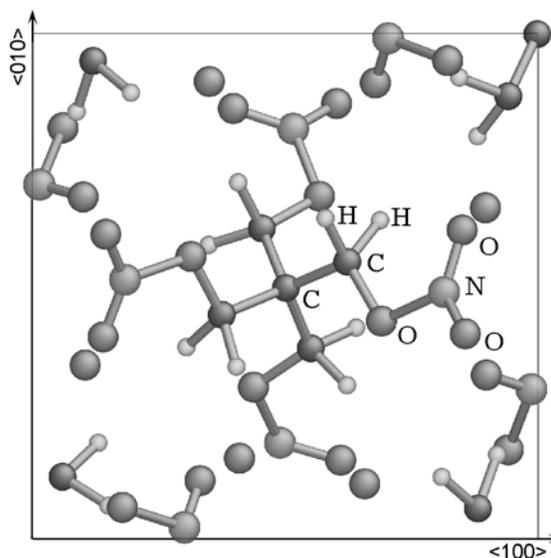


Рис. 1. Элементарная ячейка тэна: ось x направлена вправо, y — вверх, z (и направление $\langle 001 \rangle$) — из плоскости рисунка

по перпендикулярным осям. Таким образом, длинная сторона ячейки соответствует примерно $200 \div 250 \text{ нм}$, полное число атомов в расчетной ячейке 237 568.

На рис. 2 показано распространение горения, полученное в одном из расчетов. Представлена центральная часть расчетной ячейки; рост прореагировавшей области можно оценить по нарушению исходной кристаллической структуры. Толщина первоначально нагретого слоя 5 нм.

1.4. Выделение молекул

Для анализа происходящих при распространении горения процессов необходимо отслеживать изменение концентрации различных веществ в разных частях расчетной ячейки.

Для каждой пары химических элементов, представленных в расчете, в рамках ReaxFF определяется своя зависимость порядка связи между атомами этих элементов от межатомного расстояния [18]. Перебирая все пары, программа определяет вначале так называемые нескорректированные порядки связи. Затем в полученные значения вносятся поправки так, чтобы суммарный порядок связей каждого атома с его соседями не превосходил максимальной валентности этого атома. Например, для водорода суммарный порядок связей будет (если нескорректированный порядок связи выше)

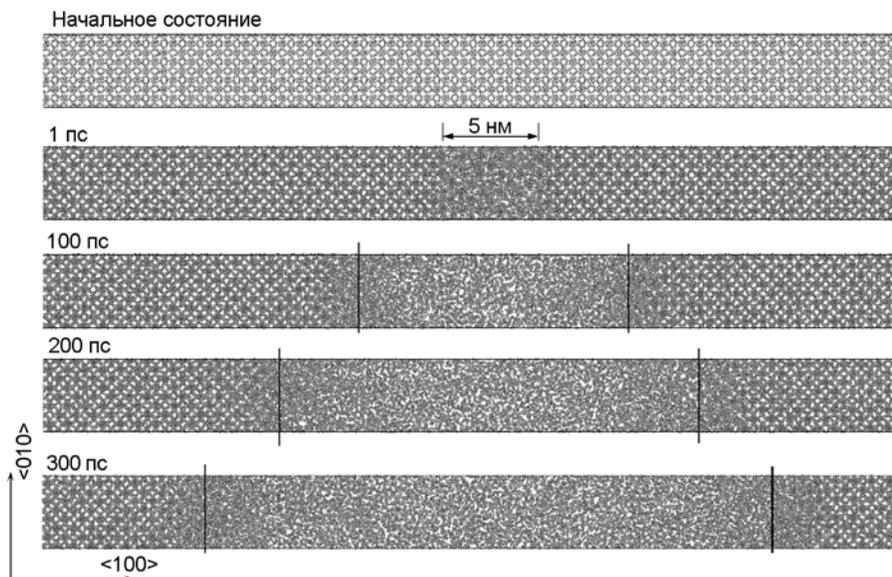


Рис. 2. Распространение горения в кристалле тэна:
ось x направлена вправо, y — вверх, z (и направление $\langle 001 \rangle$) — из плоскости рисунка

приведен к 1, для кислорода — к 2 и т. д. Подробно эта процедура описана в [18].

LAMMPS позволяет в ходе расчета периодически выводить получаемые порядки связей между атомами в файл. Для анализа этих данных написана программа, которая, проходя по файлу, выделяет связанные группы атомов. При этом атомы считаются связанными, если порядок связи между ними больше некоторого порогового значения. В наших расчетах в качестве порогового принимается значение 0.5. После выделения связанных групп определяются состав (количество атомов каждого типа) каждой из них и положение ее геометрического центра. Затем автоматически вычисляется количество молекул каждого типа в произвольной области в каждый момент времени. Таким образом, выделение молекул происходит на основе тех же данных о химических связях, которые используются молекулярно-динамическим кодом для расчета энергии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

2.1. Определение механизма и кинетики горения тэна

В первую очередь необходимо выбрать критерий, по которому проводится разделение между кристаллом тэна и областями реакции и продуктов реакции.

При определении изменения концентраций программа анализа разбивает расчетную ячейку на слои толщиной, соответствующей двум элементарным ячейкам кристалла. Таким образом, если расчетная ячейка состоит из $256 \times 4 \times 4$ элементарных ячеек, рассматриваются 128 слоев, каждый из которых первоначально содержит $4 \times 4 \times 2 \times 2 = 64$ молекулы тэна.

После проведения такого разбиения удобно построить зависимость концентрации от координаты и времени расчета. Рассмотрим такую для случая внешнего давления 10 ГПа. На рис. 3 показана центральная часть расчетной ячейки. Первоначальный разогрев проводился в слое с координатами $1200 \div 1250 \text{ \AA}$.

В плоскости (x, y) выведены изолинии, соответствующие 0.75, 0.5, 0.25 первоначальной концентрации тэна (соответственно 48, 32, 16 молекул в слое). В области первоначального нагрева они проходят очень близко друг к другу. Такое быстрое разложение объясняется искусственно заданной высокой кинетической энергией. В качестве критерия прохождения реакции можно выбрать разложение половины молекул, такой слой будем считать соответствующим фронту горения. После перехода горения в стационарный режим расстояние между изолиниями с хорошей точностью сохраняется, а зависимость координаты фронта горения от скорости линейна, т. е. на протяжении расчета горение идет с постоянной скоростью.

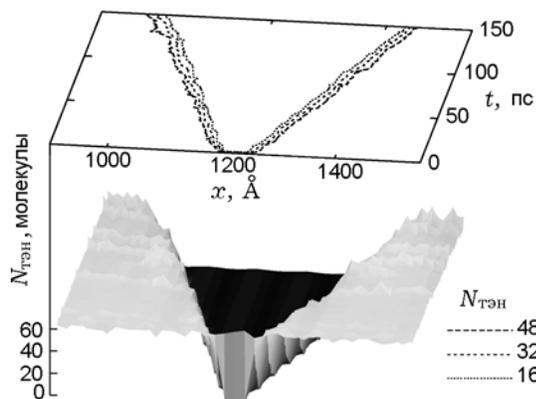


Рис. 3. Концентрация тэна в центральной части расчетной ячейки в зависимости от координаты и времени:

первоначально в каждом слое 64 молекулы тэна; внешнее давление 10 ГПа

Одним из основных промежуточных соединений при горении тэна является оксид NO_2 . Он первым образуется в большом количестве (см. п. 2.2). Таким образом, по образованию NO_2 также можно определять положение фронта реакции. График концентрации NO_2 , аналогичный рис. 3, приведен на рис. 4. «Зубцы», которые видны на гребнях, — артефакт построения поверхности, появившийся из-за того, что участок между кривыми для соседних слоев аппроксимируется отрезками. Изолинии концентрации NO_2 также проведены для трех различных уровней. В данном случае критери-

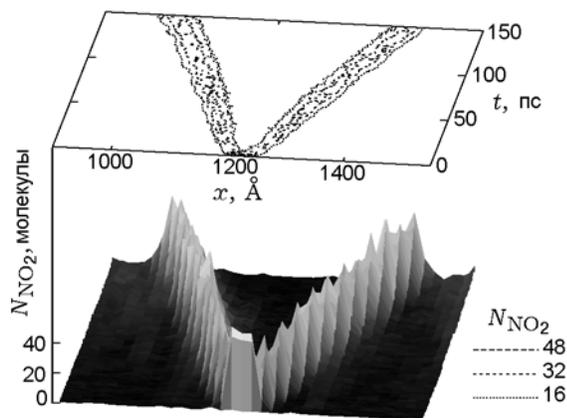


Рис. 4. Концентрация NO_2 в центральной части расчетной ячейки в зависимости от координаты и времени:

первоначально в каждом слое 64 молекулы тэна, каждая содержит по 4 нитрогруппы; внешнее давление 10 ГПа

ем, по которому определяется скорость фронта горения, выбран максимум концентрации NO_2 . Фактически это означает определенную стадию в цепочке реакций, по которым происходит разложение тэна.

Рассчитывалось также изменение температуры в разных частях расчетной ячейки. При этом разбиение было более частым, так что толщина каждого слоя составляла 8 Å при разбиении по оси x или 6 Å при разбиении по оси z . Для такого разбиения первоначальное число атомов в одном слое было порядка 1000. Температура определялась как средняя кинетическая энергия частиц в слое.

На рис. 5 показано изменение во времени профиля температуры в средней части ячейки. Изолинии, соответствующие некоторым значениям температуры, нелинейны. Для таких уровней, по-видимому, правильнее определять скорость распространения горения на более позднем участке, поскольку там с большей точностью устанавливается стационарное распределение температуры в области реакции и прилегающих слоях кристалла. Ниже мы сравниваем скорости горения, которые получаются при выборе пороговых значений температуры равными 1000 и 2000 К.

Разогрев продуктов за фронтом реакции продолжается на протяжении всего расчета.

Для сравнения выбранных критериев определения положения фронта реакции отложим получающиеся координаты фронта на одном графике (рис. 6).

Скорости, определяемые по разным критериям, практически совпадают при внешнем

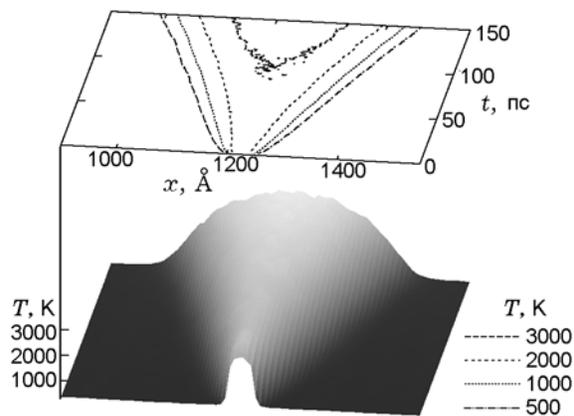


Рис. 5. Зависимость температуры в центральной части расчетной ячейки от координаты и времени (внешнее давление 10 ГПа)

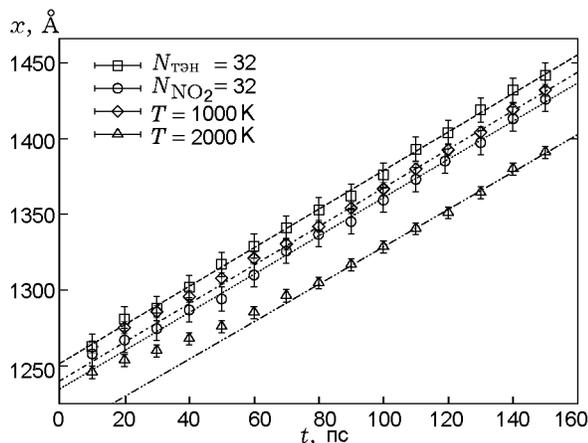


Рис. 6. Сравнение зависимостей положения фронта горения от времени, полученных по концентрациям тэна и NO_2 и двум значениям температуры (внешнее давление 10 ГПа)

давлении 10 ГПа и равны ≈ 120 м/с. Однако определение положения фронта горения по температуре сильно зависит от выбора конкретного ее значения, при этом изолинии для температуры иногда нелинейны. В то же время NO_2 является хотя и основным на начальной стадии, но не единственным продуктом реакции (см. п. 2.2), и разложение может идти не только по механизму отрыва нитрогруппы. Поэтому в дальнейшем в качестве положения фронта принимается слой, в котором осталась половина от первоначального числа молекул тэна.

Как уже говорилось, расчетная ячейка должна быть достаточно большой вдоль направления распространения горения. Основная часть расчетов выполнена для системы размером $256 \times 4 \times 4$ элементарные ячейки. Чтобы проверить, что этого размера достаточно, были проведены также расчеты с размером системы $64 \times 8 \times 8$ ячеек, при этом горение распространялось либо вдоль оси x , либо вдоль z (в этих случаях длинная сторона ячейки была параллельна z). Оказалось (рис. 7), что скорость фронта практически не зависит от размера системы, но сильно зависит от направления распространения.

2.2. Кинетика превращений

Рассматривая каждый слой в отдельности, можно получить представление о кинетике химических превращений при разложении тэна и об основных путях разложения. На рис. 8 отражено изменение концентрации тэна, промежуточных веществ и основных продуктов

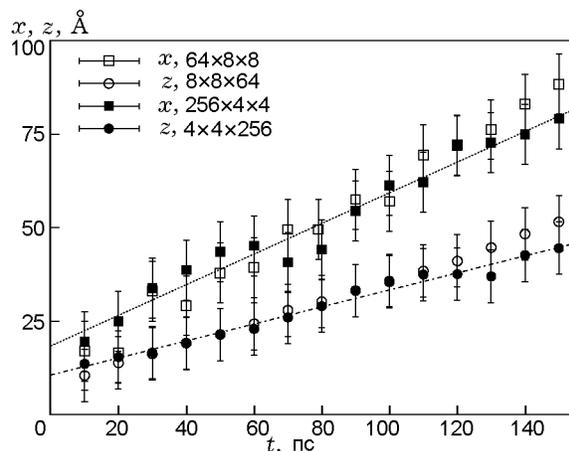


Рис. 7. Зависимости положения фронта горения от времени для различных размеров системы и направлений в кристалле

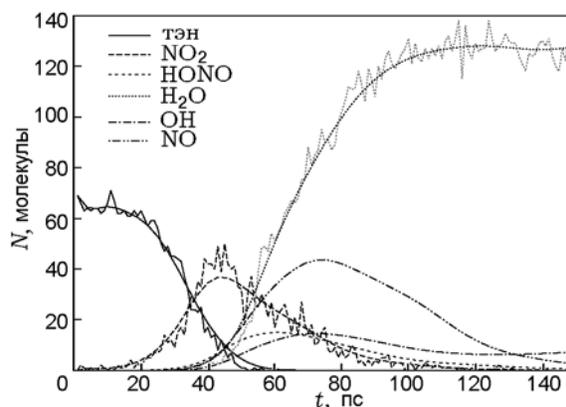


Рис. 8. Изменение концентрации тэна, промежуточных соединений и некоторых продуктов реакции в слое $\bar{x} = 1154$ Å:

зависимости для тэна, NO_2 и воды показаны в «сыром» и сглаженном виде, для остальных соединений — только в сглаженном для большей ясности рисунка; приведены соединения, участвующие в образовании воды

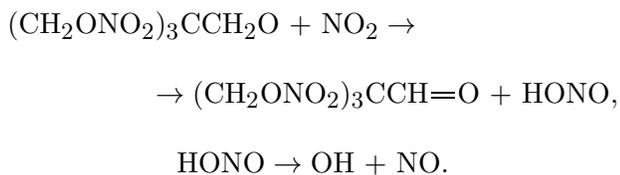
жуточных веществ и основных продуктов реакции в слое с координатой $\bar{x} = 1154$ Å (энерговклад начинался в слое $1200 < x < 1250$ Å) при внешнем давлении 10 ГПа. Наблюдаемый механизм сравнивается с описанным в работах [14, 15, 24], основанных на теории функционала электронной плотности и приближении сильной связи.

Связь, соединяющая нитрогруппу с соседним атомом кислорода, — самая слабая в молекуле тэна. Согласно [15], где энергии связей определялись на основе квантовых рас-

четов, ее энергия составляет 183 кДж/моль. Мы также провели оценку энергии этой связи, получив зависимость потенциальной энергии одной молекулы в вакууме от длины одной из связей O—N. ReaxFF в данном случае дает хорошее согласие с квантовыми расчетами (176 кДж/моль). Кроме относительно слабой связи с остатком пентаэритрита, нитрогруппы к тому же находятся в периферийной части молекулы и могут быть оторваны нетермически (без распределения энергии по внутренним степеням свободы молекулы) при межмолекулярных столкновениях. Поэтому при горении тэна в первую очередь происходит отрыв NO₂-группы:



После отрыва атом углерода в оставшейся ветви оказывается связан с центральным атомом углерода, двумя атомами водорода и кислородом, который не связан с другими атомами. Таким образом, углерод должен был бы образовать пять связей (C—C, две C—H и C=O), но, так как его валентность равна 4, эти связи в разной степени ослабляются. В результате либо CH₂O отрывается от той же ветви, от которой отделилась нитрогруппа (после отделения нитрогруппы энергия связи C—C в этой ветви падает с 251 до 77 кДж/моль [15]), либо отделяется один из атомов водорода. Этот второй механизм, приводящий в итоге к образованию воды, детально описан в [24]. Из-за «лишней» (пятой) связи, которую должен образовать атом углерода в ветви после отделения NO₂, связанные с ним атомы водорода приобретают высокую реакционную способность. Один из атомов с большой вероятностью может быть отделен нитрогруппой с образованием группы HONO, которая затем распадается на OH и NO:



Остаток тэна превращается в альдегид, от которого OH может забрать еще один атом водорода с образованием воды:

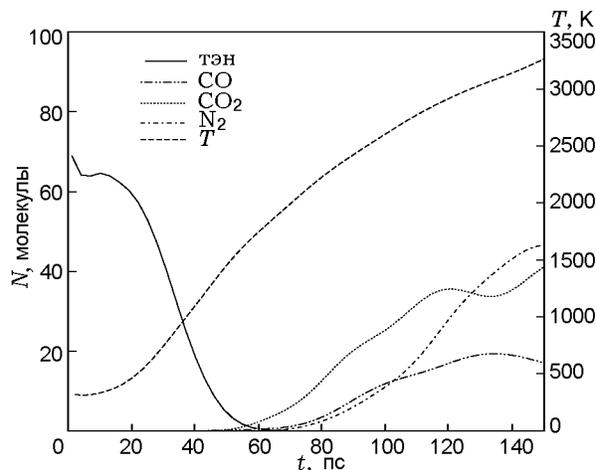
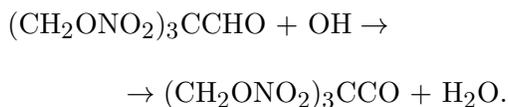
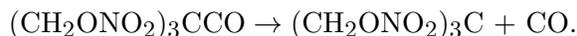


Рис. 9. Изменение концентрации тэна, молекулярного азота и оксидов углерода, а также температуры в слое с координатой $\bar{x} = 1154 \text{ \AA}$ (зависимости показаны в сглаженном виде)

Наконец, от оставшейся ветви отделяется молекула CO:



CO и CO₂ могут переходить друг в друга, в таком случае наблюдаются осцилляции их концентраций. N₂ образуется на поздних стадиях горения, когда кислород, первоначально связанный с атомами азота, прореагирует с водородом и углеродом.

Если горение идет по описанному механизму, последовательность образования веществ в расчете должна быть соответствующей. Действительно (см. рис. 8), после NO₂ образуется HONO, образование воды начинается не раньше появления OH и NO, еще позже начинает расти концентрация CO (рис. 9). Так как в данной работе определяется только изменение состава в слое в целом и не отслеживаются траектории отдельных молекул и их столкновения, нельзя однозначно говорить о том или ином механизме реакций. Тем не менее полученные временные зависимости концентраций согласуются с приведенной здесь цепочкой, которая ранее появлялась в квантовых расчетах для систем из небольшого числа молекул.

По временным зависимостям концентрации веществ в некотором слое можно получить представление о пространственном разделении промежуточных соединений и продуктов непосредственно за фронтом реакции. Построение зависимостей, аналогичных рис. 8 и 9,

для других слоев в расчетной ячейке дает сходную картину изменения концентраций с точностью до времени начала превращений. Вместе с наблюдаемой постоянной скоростью распространения реакции это позволяет оценить пространственное разделение различных веществ, умножив разность во времени между моментами, соответствующими максимумам концентраций этих веществ, на скорость фронта реакции. Например, слой с максимальной концентрацией NO_2 и NO разделены (см. рис. 8) $(75 - 45) \text{ пс} \cdot 130 \text{ м/с} = 4 \text{ нм}$.

Временная зависимость температуры позволяет оценить скорость, например, реакции отщепления NO_2 в аррениусовском приближении:

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right).$$

В момент времени ≈ 40 пс после начала расчета температура в рассматриваемом на рис. 8 слое составляет 1000 К. Если принять предэкспонент для мономолекулярной реакции равным 10^{14} , в качестве порога реакции выбрать энергию связи $\text{O}-\text{NO}_2$ и учесть, что каждая молекула тэна содержит четыре нитрогруппы, получим

$$k = 4 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{1.8 \cdot 10^5}{8.31 \cdot 10^3}\right) = 1.4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, характерное время образования NO_2 должно быть порядка 1 мкс, тогда как наблюдаемое в расчете время — десятки пикосекунд, а полное время расчета — менее 1 нс. Можно предположить, что в данном случае отщепление NO_2 происходит нетермически либо HONO образуется без предварительного отрыва NO_2 -группы. Кроме того, концентрации различных соединений, получаемые при обработке данных моделирования, зависят от параметров, передаваемых алгоритму выделения молекул. Так как в ходе расчета методом молекулярной динамики выводятся все порядки связи, в том числе очень низкие (которые появляются в ReaxFF при некотором сближении атомов и не означают действительного образования химической связи), необходимо учитывать только часть связей достаточно высоких порядков. Как уже говорилось, в наших расчетах в качестве порогового принималось значение порядка связи 0.5. Изменение этого значения может привести к изменению концентраций, определяемых в каждый момент времени.

2.3. Зависимость скорости горения от давления

Большой интерес представляет зависимость скорости горения от давления. Мы исследовали зависимость скорости фронта горения от внешнего гидростатического давления. Выбраны давления 3, 10, 20 и 30 ГПа, т. е. диапазон от близкого к нормальному до давления в точке Чепмена — Жуге для тэна (28 ГПа [31]).

Зависимости положения фронта от времени при разных значениях внешнего гидростатического давления приведены на рис. 10.

Скорость движения фронта монотонно растет с увеличением давления. При низком внешнем давлении повышенное за счет нагрева давление в зоне реакции приводит к ускоренному по сравнению с остальными расчетами росту прореагировавшей зоны на начальном этапе; при других значениях внешнего давления, по-видимому, это избыточное давление не настолько превосходит внешнее и горение практически сразу распространяется стационарно.

Зависимость скорости фронта горения от внешнего давления в наших расчетах оказалась линейной. На рис. 11 эта зависимость представлена вместе с экспериментальными данными в логарифмическом масштабе. Экспериментальные значения в области низких давлений взяты из [7]. Данные в области высоких давлений получены в опытах с алмазными наковальнями в Ливерморской лаборатории [32].

Рассчитанная скорость горения тэна при нормальном давлении и при 10 ГПа близка к

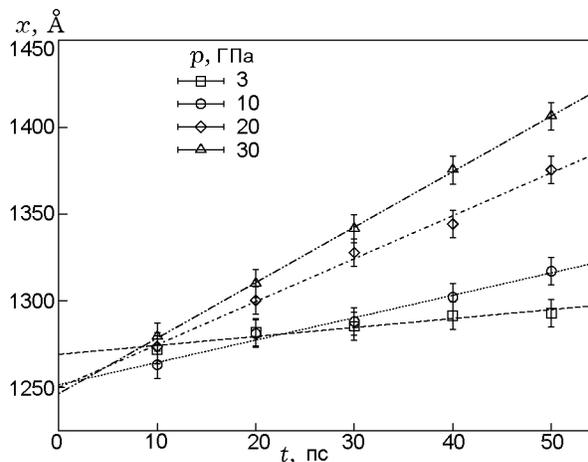


Рис. 10. Зависимости положения фронта горения от времени при различных значениях внешнего гидростатического давления в кристалле

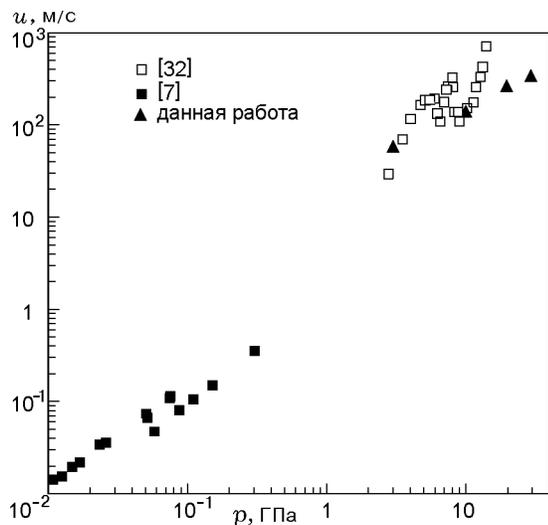


Рис. 11. Зависимость скорости горения тэна от внешнего давления

экспериментальной. Однако необходимо иметь в виду, что расчет проводился для монокристалла, тогда как в алмазных наковальнях поджигались прессованные порошковые ВВ, в которых в распространении фронта горения могут участвовать поры или межзеренные границы. С другой стороны, расхождение расчетных данных с экспериментальными в области высоких значений давления может быть объяснено с помощью полупроводниковой модели детонации [33]. В рамках этой модели в условиях высокого давления увеличиваются электронная проводимость и теплопроводность, что также может привести к ускорению процесса горения. В данной работе электронная теплопроводность не учитывалась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом молекулярной динамики с реакционным потенциалом взаимодействия проведено исследование скорости движения фронта горения в монокристалле тэна. В качестве критерия прохождения реакции выбрано снижение концентрации тэна ниже определенного уровня. Рассмотрена кинетика происходящих химических превращений, показано, что последовательность реакций, по видимому, соответствует предложенной ранее другими авторами по данным квантовых расчетов. Установлено, что скорость распространения горения в тэне зависит от направления в кристалле и, в частности, выше вдоль на-

правления $\langle 100 \rangle$, чем вдоль $\langle 001 \rangle$. Результаты расчетов показали также, что скорость движения фронта горения вдоль направления $\langle 100 \rangle$ линейно растет от 50 до 320 м/с при повышении внешнего давления от нормального до 30 ГПа.

Расчеты проведены на вычислительных кластерах ФГУП ВНИИА и РФЯЦ ВНИИЭФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Компанец А. С. Теория детонации. — М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1955. — С. 268.
2. Lee E. L., Tarver C. M. Phenomenological model of shock initiation in heterogeneous explosives // *Phys. Fluids*. — 1980. — V. 23. — P. 2362.
3. Menikoff R., Shaw M. S. Reactive burn models and ignition and growth concept // *EPJ Web of Conf.* — 2010. — V. 10. — P. 3.
4. Deflagration Wave Profiles: Rep. / Los Alamos National Laboratory; Executor: Menikoff R. — 2012.
5. Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортгов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. — М.: Янус-К, 1996.
6. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // *ЖЭТФ*. — 1942. — Т. 12. — С. 498.
7. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1966.
8. Физика взрыва / под ред. Л. П. Орленко. — М.: Физматлит, 2002.
9. Esposito A. P., Farber L., Reaugh J. E., Zaug J. M. Reaction propagation rates in HMX at high pressure // *Propel., Explos., Pyrotech.* — 2003. — V. 28, N 2. — P. 83.
10. Deflagration rates of secondary explosives under static MPa-GPa pressure: Rep. / Lawrence Livermore National Laboratory; Executor: Zaug J. M., Young C. E., Long G. T., Maienschein J. L., Glascoe E. A., Hansen D. W., Wardell J. F., Black C. K., Sykora G. B. — 2009.
11. Deflagration rates and molecular bonding trends of statically compressed secondary explosives: Rep. / Lawrence Livermore National Laboratory; Executor: Zaug J. M., Foltz M. F., Hart E. — 2010.
12. Brand H. V. Ab initio all-electron periodic hartree-fock study of hydrostatic compression of pentaerythritol tetranitrate // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — V. 109. — P. 13668–13675.
13. Byrd E. F. C., Rice B. M. Ab initio study of compressed 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurzitane (CL-20), 2,4,6-trinitro-1,3,5-benzenetriamine (TATB), and pentaerythritol

- tetranitrate (PETN) // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 2787–2796.
14. **Wu C. J., Ree F. H., Yoo C.-S.** A quantum mechanical molecular dynamics study of binary collisions of pentaerythritol tetranitrate (PETN): Its correlation to shock sensitivity // Propel., Explos., Pyrotech. — 2004. — V. 29, N 5. — P. 296–303.
 15. **Landerville A. C., Oleynik I. I., White C. T.** Reactive molecular dynamics of hypervelocity collisions of PETN molecules // J. Phys. Chem. A. — 2009. — V. 113. — P. 12094–12104.
 16. **Sharia O., Kuklja M. M.** Surface-enhanced decomposition kinetics of molecular materials illustrated with cyclotetramethylene-tetranitramine // J. Phys. Chem. C. — 2012. — V. 116. — P. 11077–11081.
 17. **Am-Shallem M., Zeiri Y., Zybin S. V., Kosloff R.** Molecular dynamics simulations of weak detonations // Phys. Rev. E. — 2011. — V. 84. — 061122.
 18. **Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W. A.** ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons // J. Phys. Chem. A. — 2001. — V. 105, N 41. — P. 9396–9409.
 19. **Strachan A., van Duin A. C. T., Chakraborty D., et al.** Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX // Phys. Rev. Lett.. — 2003. — V. 91, N 9. — 098301.
 20. **Strachan A., Kober E. M., van Duin A. C. T., et al.** Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122, N 5. — 054502.
 21. **Nomura K., Kalia R. K., Nakano A., et al.** Dynamic transition in the structure of an energetic crystal during chemical reactions at shock front prior to detonation // Phys. Rev. E. — 2007. — V. 99. — 148303.
 22. **Zybin S. V., Goddard III W. A., Xu P., et al.** Physical mechanism of anisotropic sensitivity in pentaerythritol tetranitrate from compressive-shear reaction dynamics simulations // Appl. Phys. Lett. — 2010. — V. 96. — 081918.
 23. **An Q., Zybin S. V., Goddard III W. A., et al.** Elucidation of the dynamics for hot-spot initiation at nonuniform interfaces of highly shocked materials // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 84. — 220101.
 24. **A molecular dynamics study of chemical reactions of solid pentaerythritol tetranitrate at extreme conditions:** Rep. / Lawrence Livermore National Laboratory; Executor: C. J. Wu, M. R. Manaa, L. E. Fried. — 2006.
 25. **Пепекин В. И., Губин С. А.** Метательная способность органических взрывчатых веществ и их пределы по мощности и скорости детонации // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 99–111.
 26. **Plimpton S.** Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comp. Phys. — 1995. — V. 117. — P. 1–19.
 27. **Aktulga H., Fogarty J., Pandit S., Grama A.** Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques // Parallel Comp. — 2012. — V. 38, N 4-5. — P. 245–259.
 28. **Budzien J. Thompson A. P., Zybin S. V.** Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113, N 40. — P. 13142–13151.
 29. **Thompson A. P., Plimpton S. J., Mattson W.** General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions // J. Chem. Phys. — 2009. — V. 131, N 15. — 154107.
 30. **Zhurova E. A., Stash A. I., Tsirelson V. G., et al.** Atoms-in-molecules study of intra- and intermolecular bonding in the pentaerythritol tetranitrate crystal // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — V. 128, N 45. — P. 14728–14734.
 31. **Федоров А. В., Михайлов А. Л., Антонюк Л. К., Назаров Д. В., Финюшин С. А.** Определение параметров детонационных волн в монокристаллах тэна и октогена // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 117–122.
 32. **Pressure dependence on the reaction propagation rate of PETN at high pressure:** Rep. / Lawrence Livermore National Laboratory. — 1993.
 33. **Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Кутепов А. Л., Попова В. В.** О возможности экспериментальной проверки полупроводниковой модели детонации // Журн. техн. физики. — Т. 72, № 11. — P. 114–116.

Поступила в редакцию 27/II 2013 г.,
в окончательном варианте — 10/VII 2013 г.