

2. Zhukhovitskiy D.I., Khrapak A.G., Yakubov I.T. // Plasma Chemistry 11 / Ed. Smirnov B., M.: ENERGOIZDAT, 1984, pp.130-170.
3. Fortini A., Hynninen A.-P., Dijkstra M. Gas-liquid phase separation in oppositely charged colloids: stability and interfacial tension // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 094502.
4. Klumov B.A., Morfill G.E., Popel S.I. Formation of structures in a dusty ionosphere. // JETP 2005. V. 100. pp.152-164.
5. Hamaguchi S., Farouki R.T. Dubin D. Triple point of Yukawa systems // Phys. Rev. E 1997. Vol. 56. P. 4671-4682.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНЫХ АДИБАТ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Козлова¹, С.А. Губин¹, И.В. Маклашова¹, Ю.А. Богданова¹, А.А. Селезнев^{1,2}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

² РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Введение

Метод молекулярной динамики (МД) основан на прямом вычислении координат и скоростей ансамбля частиц (атомов или молекул) в процессе эволюции данного ансамбля частиц во времени. МД метод широко используется для моделирования различных физических процессов во многих атомных ансамблях, что позволяет получать достоверную информацию о свойствах исследуемых веществ. МД метод позволяет наблюдать на атомном уровне изменение структуры материала в заданном равновесном или неравновесном состоянии. Это особенно важно для энергетических материалов (ЭМ), так как детальное описание свойств таких материалов может выявить фундаментальный механизм, контролирующий инициирование детонации энергетического материала. Результаты МД моделирования, при аккуратном использовании метода, имеют достоверность, сопоставимую с экспериментальными данными. Метод МД моделирования применяется в физике, биохимии, биофизики и материаловедении, позволяя, в некоторых случаях, получить информацию о поведении вещества в экстремальных условиях, которую невозможно в настоящее время получить экспериментально.

В настоящей работе моделирование проводилось с использованием МД пакета *LAMMPS* (<http://lammps.sandia.gov>). Возможности, заложенные в программном пакете *LAMMPS*, позволяют исследовать процессы химического взаимодействия и предсказывать поведение различных материалов в условиях воздействия экстремальных давлений и температур. Понимание механизма ударно-волнового (УВ) сжатия молекулярных кристаллов (МК) представляет большой интерес. Это связано с тем, что большинство энергетических материалов являются молекулярными кристаллами. Из-за сильной сжимаемости молекулярных кристаллов, их низкого порога пластической деформации, и несимметричности эти кристаллы могут претерпевать различные физические и химические изменения под воздействием УВ сжатия.

1. Реакционное силовое поле ReaxFF

При МД моделировании статического и ударно-волнового сжатия монокристаллов рассматриваемых ЭМ использовалось реакционное силовое поле ReaxFF (Reactive Force Field). [1] Силовое поле ReaxFF разработано для описания химического взаимодействия, диссоциации и формирования химических связей, а также свойств дефектов и неидеальной поверхности

кристаллов. Полная потенциальная энергия ансамбля атомов в силовом поле ReaxFF складывается из следующих энергетических составляющих [2]:

$$E_{system} = E_b + E_{ip} + E_{over} + E_{under} + E_{vai} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdW} + E_{cooi} \quad (1)$$

Каждое слагаемое в правой части выражения (1) отвечает за определенный тип взаимодействия: ковалентное, трехчастичное (валентные углы), четырехчастичное (двугранные валентные углы), кулоновское, ван-дер-ваальсовое, водородные связи, углеродные связи и энергия неподелённых электронных пар.

В данной работе МД моделирование проводилось с использованием модифицированной версией реакционного силового поля *ReaxFF-Ig* [3], учитывающей Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между молекулами, что позволяет более точно воспроизвести теплофизические и механические свойства молекулярных кристаллов.

2. Методика проведения расчетов

Для МД моделирования как изотермического так и УВ сжатия молекулярных кристаллов 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана ($C_3H_6N_6O_6$, RDX), 1,3,5-Триамино-2,4,6,-тринитробензола ($C_6H_6N_6O_6$, ТАТБ), гексанитрогексаазаизовюрцитана ($C_6H_6N_{12}O_{12}$, CL-20) в программном пакете LAMMPS использовался входной текстовый файл, в котором содержался определенный набор параметров: общее количество атомов в супер ячейке; порядковые номера, присвоенные каждому типу атома; атомные массы химического элемента, входящего в молекулу данного ВВ; координаты каждого атома, входящего в расчетную ячейку. Расчетная элементарная ячейка формировалась в программе SageMD [4], в которой имеется большая база данных различных кристаллических структур, в том числе молекулярных кристаллов ряда ЭМ, а также удобный визуализатор, предназначенный для просмотра геометрии молекулы.

Расчетные ячейки исследуемых монокристаллов были оптимизированы на начальные условия $P=500$ атм, $T=300$ К. Отметим, что расчетные (оптимизированные) значения плотности монокристаллов, рассматриваемых ЭМ, незначительно отличались от их справочных значений [5,20].

МД моделирование ударно-волнового сжатия энергетических материалов проводилось с использованием метода Гюгониостат, который реализован в программном пакете LAMMPS. Термодинамические свойства ударно-сжатого вещества рассчитывались из соотношения Рэнкина-Гюгонио. В программном коде LAMMPS это соотношение записано в следующем виде:

$$T_i - T = \frac{\left(\frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V) + E_0 - E \right)}{N_{dof} k_B} = \Delta \quad (2)$$

где T_i и T ожидаемая и текущая, т.е. рассчитанная температура, P и P_0 текущее и начальное давления, E и E_0 текущее и начальное значение внутренней энергии (потенциальная энергия + кинетическая энергия), N_{dof} – число степеней свободы, рассматриваемого атомного ансамбля (используется для определения температуры), k_B – постоянная Больцмана, Δ – отклонение текущей температуры от ожидаемой.

Когда система приходит в состояние равновесия, то параметр Δ флуктуирует вокруг нулевого значения. Подготовка расчетной супер-ячейки и ее оптимизация до начальных параметров $T=300$ К, $P=500$ атм проводилась аналогичным образом, как и при расчете изотермического сжатия. Расчет параметров ударно-волнового сжатия монокристаллов энергетических материалов проводился в гидростатических условиях, т.е. размеры расчетной супер-ячейки динамически изменялись таким образом, чтобы средние значения напряжения по осям кристаллической ячейки во всех трех направлениях стремились к ожидаемому значению давления. В работе при МД моделировании как изотермического, так и УВ сжатия использовались периодические граничные условия по всем трём направлениям.

3. Результаты МД моделирования

На рисунке 1 приведена полученная в данной работе зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла гексогена в сопоставлении с известными экспериментальными и расчетными данными.

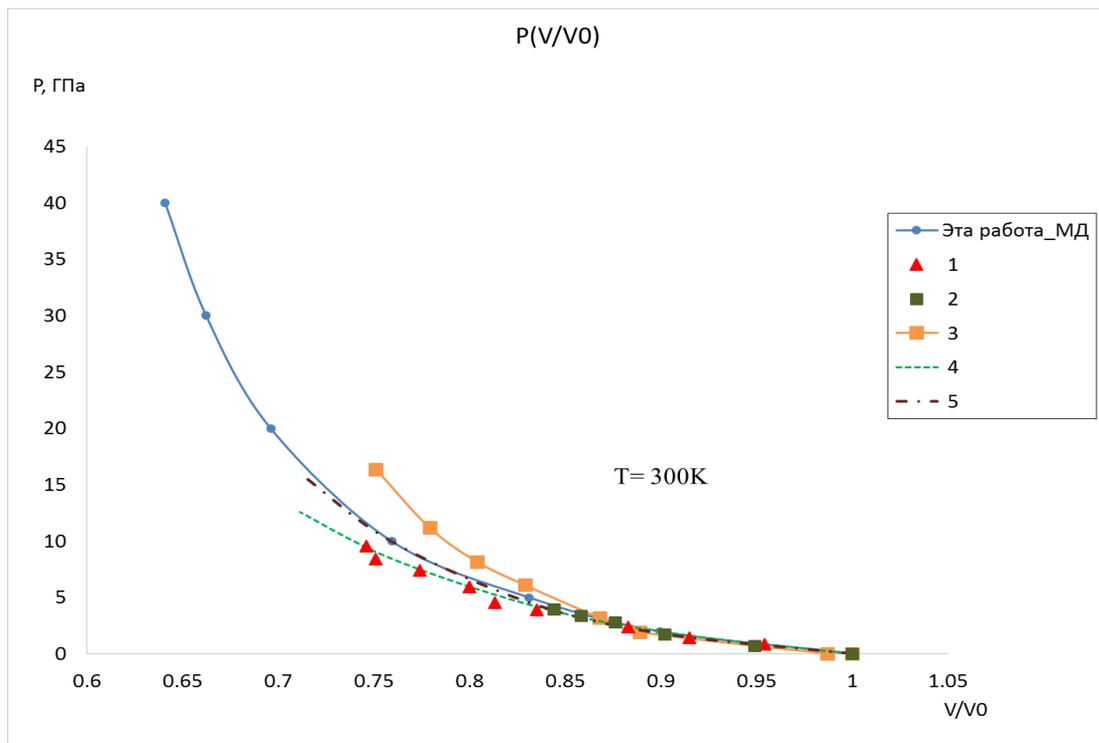


Рисунок 1. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла гексогена. 1, 2 -экспериментальные значения из работ [6],[7]; 3- МД моделирование изотермы гексогена с использованием модифицированного реакционного силового поля $ReaxFF-Ig$ [3]; 4,5- аппроксимация экспериментальных данных из работ [6,8] по уравнению Мурнагана 3-го порядка

Из рисунка 1 видна хорошая сходимость расчетных результатов, полученных в данной работе, с экспериментальными данными. На рисунке 2 представлена ударная адиабата монокристалла гексогена, полученная в данной работе, в сравнении с экспериментальными и расчетными результатами из литературных источников. Для сравнения представлена также рассчитанная в данной работе изотерма монокристалла гексогена. Представленные на рисунке 2 расчетные значения давления при УВ сжатии монокристалла гексогена находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными из работы [9] до давления порядка 6 ГПа.

На рисунке 3 показана расчетная зависимость температуры монокристалла гексогена от величины давления УВ сжатия. Из результатов, представленных на рисунке 3, видно, что рассчитанные методом МД моделирования значения температуры монокристалла гексогена при УВ сжатии в гидростатических условиях согласуются с расчетом температуры при УВ нагружении из работы [11], в которой УВ сжатие монокристалла гексогена осуществлялось вдоль одной оси (сначала вдоль оси $x(1)$, затем вдоль по оси $z(2)$). Как видно из рисунка 3, разные условия проведения расчетов не сильно влияют на значения температуры в том диапазоне давлений, в котором проводилось сравнение результатов. Можно отметить, что расчетные значения температуры при гидростатическом УВ нагружении незначительно выше, чем при одноосном сжатии [11].

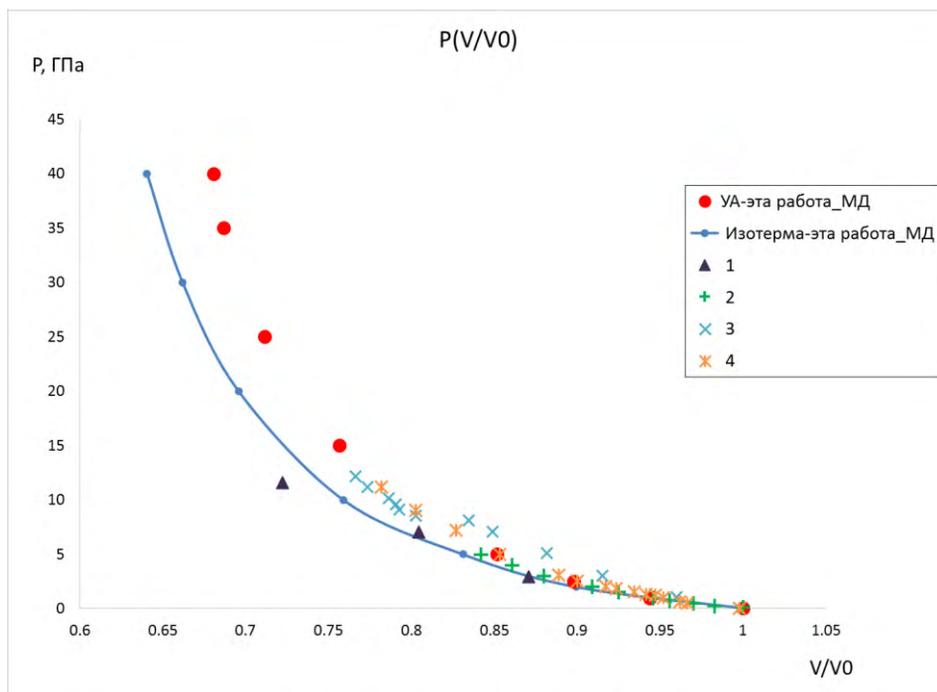


Рисунок 2. Зависимость давления от степени УВ сжатия монокристалла гексогена.

1 - экспериментальные значения давления при УВ сжатии многокомпонентного состава на основе гексогена (процент примеси парафина 2,5 %) [9]; 2 - расчетные значения давления УВ сжатия (одноосное сжатие) монокристалла гексогена [10]; 3, 4 - расчетные точки УА для монокристалла гексогена при одноосном сжатии по двум направлениям (сжатие по оси x (3), сжатие по оси z (4)) [11]

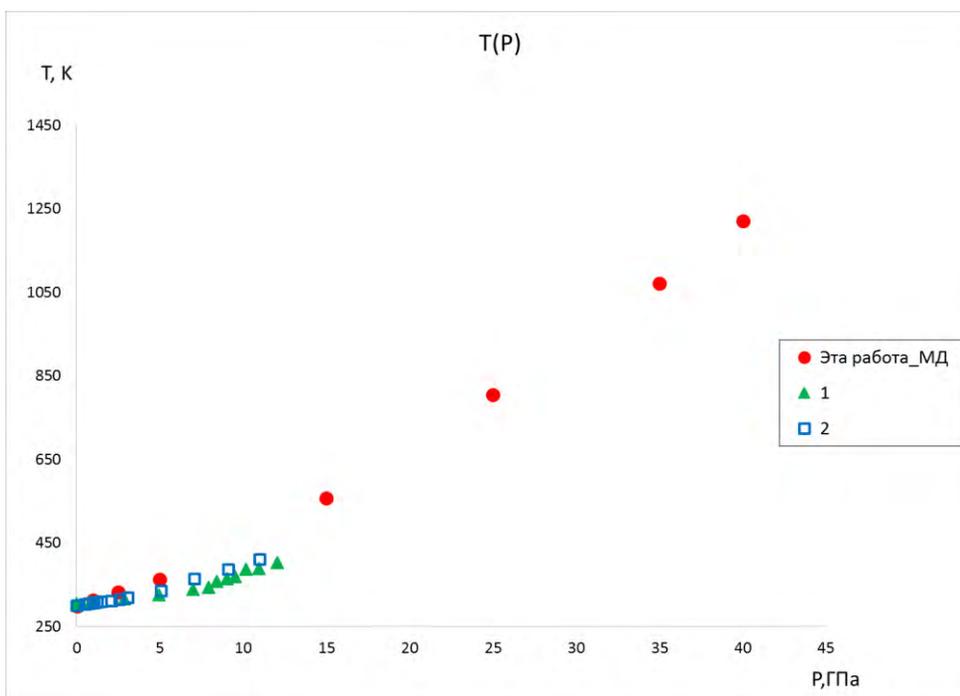


Рисунок 3. Зависимость температуры монокристалла гексогена от давления УВ сжатия.

1,2 - расчетные значения температуры монокристалла гексогена в ударной волне при одноосном сжатии по двум направлениям (сжатие по оси x (1), сжатие по оси z (2)) [11]

Полученная в данной работе зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла ТАТБ представлена на рисунке 4. МД моделирование изотермического сжатия монокристалла ТАТБ проводилось до давления $P=40$ ГПа при постоянной температуре $T=300$ К.

Из результатов, представленных на рисунке 4, видно, что полученные в данной работе расчетные значения давления на изотерме сжатия монокристалла ТАТБ хорошо согласуются с экспериментальными данными в диапазоне давлений, в котором были проведены эксперименты. Так же можно отметить хорошее согласие в широком диапазоне давлений результатов МД расчета данной работы с аппроксимацией экспериментальных данных из работы [13].

На рисунке 5 показаны полученные в данной работе значения давления в зависимости от степени УВ сжатия монокристалла ТАТБ в диапазоне давлений $P=1-40$ ГПа. Результаты расчетов данной работы по УВ сжатию монокристалла ТАТБ, представленные на рисунке 5, хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями давления от степени УВ сжатия. Некоторое различие сравниваемых зависимостей может быть связано с погрешностью экспериментов, которые были проведены более 40 лет назад и с различными значениями начальной плотности ТАТБ. Из рисунка 5 видно также хорошее согласие результатов расчетов данной работы с расчетными результатами работ [14,17].

Полученные в данной работе расчетные зависимости температуры монокристалла ТАТБ от величины давления УВ сжатия хорошо совпадают с результатами расчета *DFT* методом [17]. Можно отметить, что расчетные значения температуры монокристалла ТАТБ в зависимости от давления УВ сжатия, полученные в работе [14], значительно отличаются от значений температуры, полученных в данной работе и в работе [17]. Возможно, используемый авторами *SCA* метод, который был адаптирован в МД пакет, не совсем точно рассчитывает температуру монокристалла ТАТБ в зависимости от давления УВ сжатия.

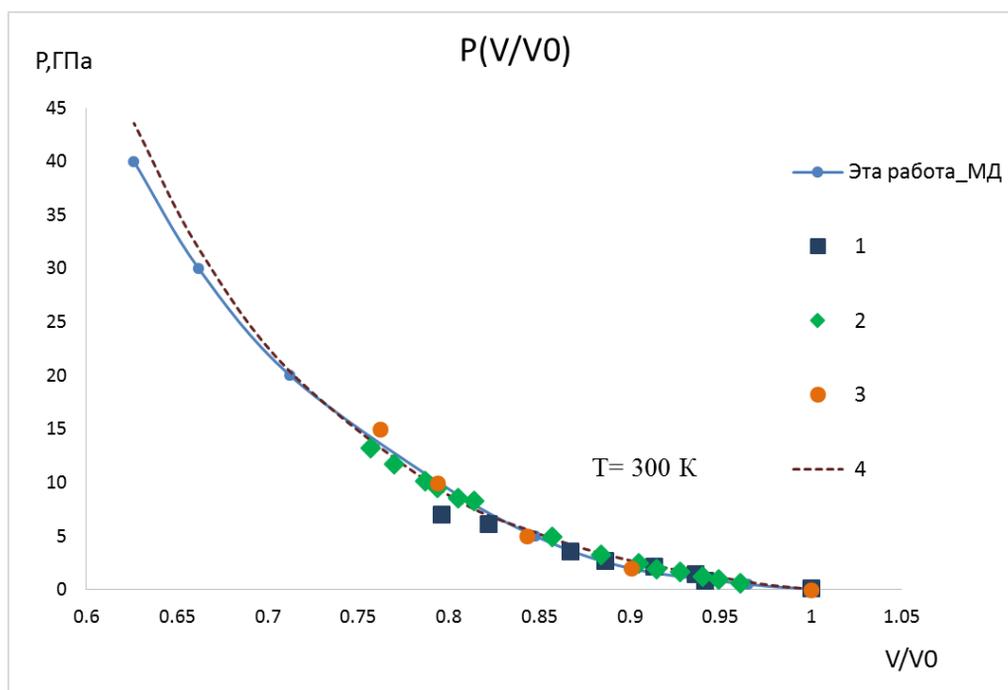


Рисунок 4. Зависимость давления от степени изотермического сжатия кристаллической решетки ТАТБ. 1, 2- экспериментальные значения давления на изотерме монокристалла ТАТБ [12,13]; 3- расчет изотермы ТАТБ методом Монте-Карло [14]; 4 - аппроксимация экспериментальных данных уравнением Мурнагана 3-го порядка [13]

Полученные в данной работе методом МД моделирования расчетные значения давления изотермического сжатия монокристалла *CL-20* показаны на рисунке 6.

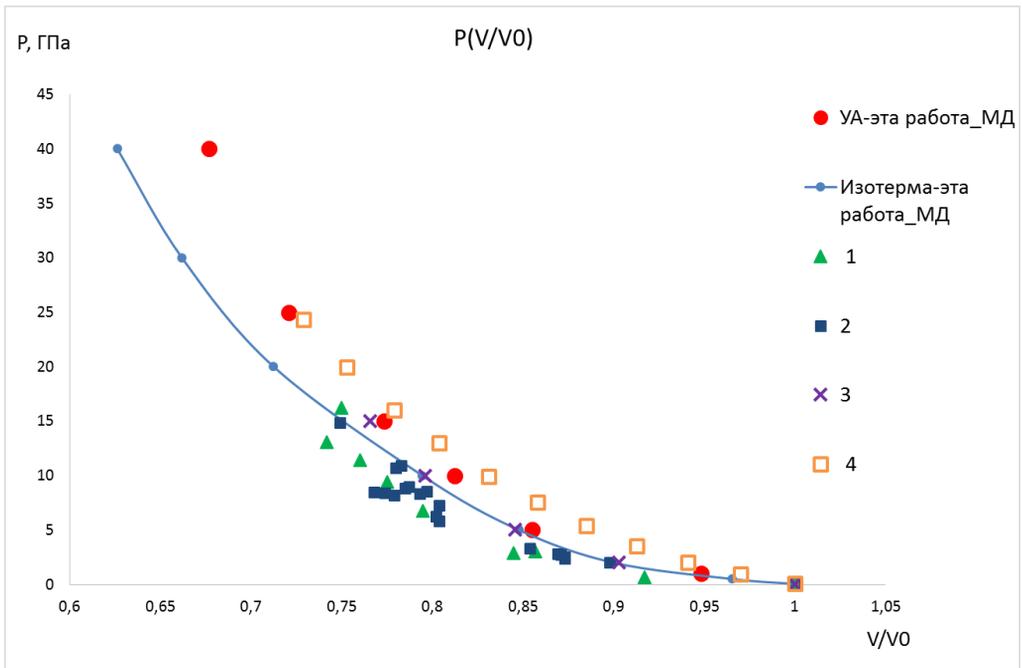


Рисунок 5. Зависимость давления от степени УВ сжатия монокристалла ТАТБ.

1, 2- экспериментальные значения давления и степени УВ сжатия [15,16];
3- расчет ударной адиабаты монокристалла ТАТБ методом SCA
(*sampling constraints in average*- метод усреднения выборки ограничений) [14];
4- расчет УА монокристалла ТАТБ методом DFT (*density functional theory* -
теория функционала плотности) [17]

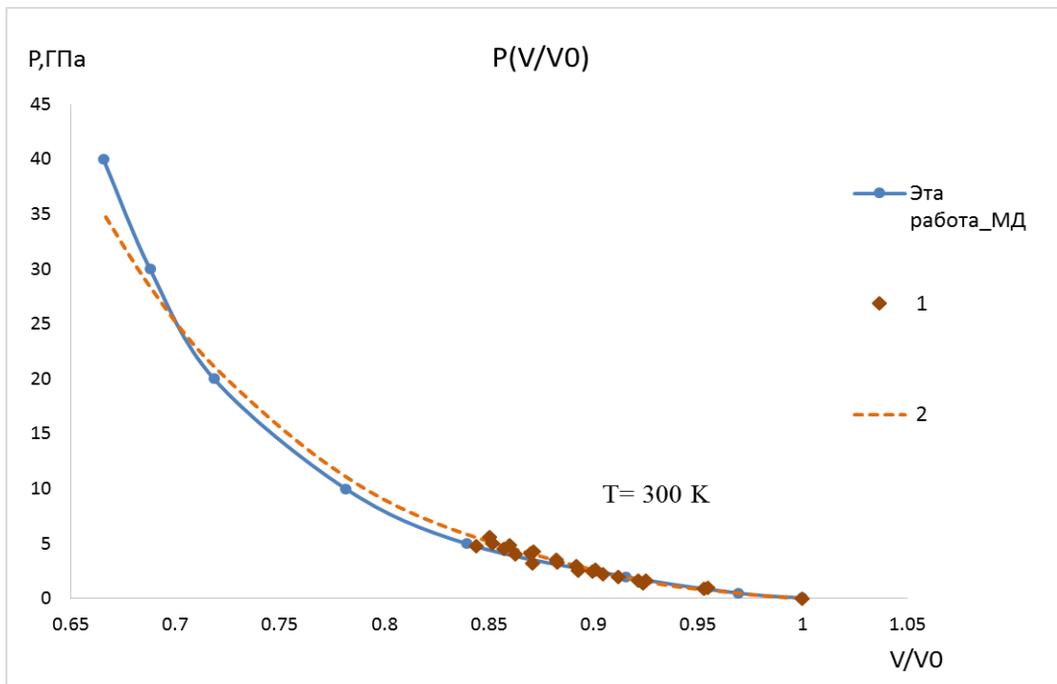


Рисунок 6. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла CL-20.

1- экспериментальные значения давления изотермического сжатия монокристалла CL-20 [18]; 2- аппроксимация экспериментальных данных по уравнению Мурнагана 3-го порядка [18]

На рисунке 6 видно хорошее согласие экспериментальных данных и расчетных результатов, полученных в данной работе. Можно отметить, что аппроксимация экспериментальных данных из работы [18] уравнением Мурнагана 3-го порядка также согласуется в широком диапазоне давлений с расчетной изотермой, полученной методом МД моделирования.

Зависимость давления от степени УВ сжатия монокристалла CL-20 представлена на рисунке 7. Значения давления на ударной адиабате CL-20, рассчитанные в настоящей работе, сопоставлены с расчетными данными из работ [17,19], в которых расчеты проводились разными методами. Так же, для сравнения, на рисунке 7 приведена рассчитанная в данной работе изотерма монокристалла CL-20 при температуре $T=300$ К.

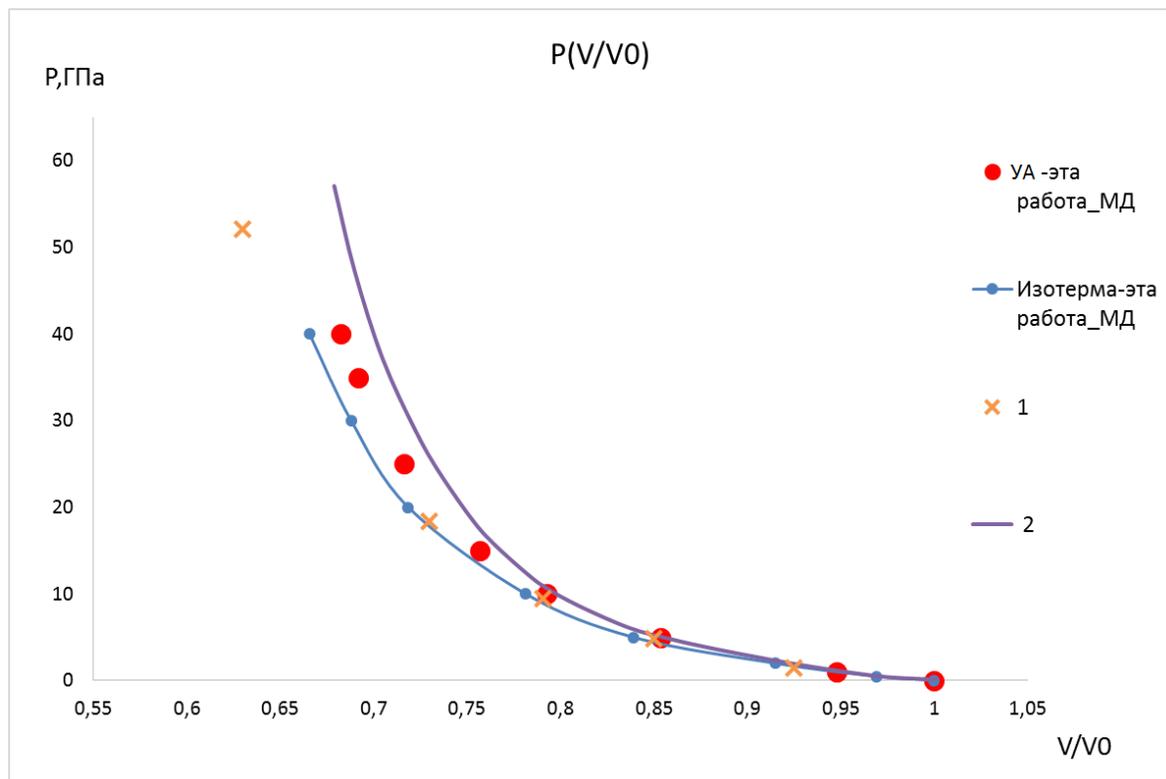


Рисунок 7. Зависимость давления от степени УВ сжатия монокристалла CL-20.

1- расчетная УА монокристалла CL-20, рассчитана DFT методом [17];

2- расчетная УА монокристалла CL-20 [19]

Для сопоставления результатов МД расчета с известными экспериментальными и расчетными результатами из справочника [20] и работ [21,22] ударная адиабата для монокристалла RDX была пересчитана в координатах $D-U_p$. Пересчет осуществлялся по известным гидродинамическим соотношениям

$$U_p = \sqrt{P \cdot (1 - \delta) / \rho_0}, \quad (3)$$

$$D = U_p / (1 - \delta), \quad \delta = V / V_0. \quad (4)$$

В справочнике [20] для гексогена с начальной плотностью 1.8 г/см^3 приведены две ударные адиабаты

$$D = 2.78 + 1.9 \cdot U_p, \quad (5)$$

$$D = 2.87 + 1.61 \cdot U_p, \quad 4.21 \text{ км/с} \leq D \leq 5.45 \text{ км/с}. \quad (6)$$

В статье [21] на основе обработки экспериментальных результатов было получено следующее $D-U_p$ соотношение

$$D = 3.025 + 1.492 \cdot U_p, \quad 0.8 \text{ км/с} \leq U_p \leq 3.8 \text{ км/с}. \quad (7)$$

Результаты МД моделирования, полученные в данной работе, дают следующее $D-U_p$ соотношение

$$D = 2.877 + 2.034 \cdot U_p, \quad 0.2 \text{ км/с} \leq U_p \leq 2.7 \text{ км/с} . \quad (8)$$

Зависимости (5)-(8) приведены на рисунке 8. Как видно из сопоставления результатов, приведённых на рис.8, ударная адиабата, полученная на основе МД моделирования, при значениях массовой скорости $U_p \geq 1.5 \text{ км/с}$ идёт заметно выше ударных адиабат из работ [20-22]. Наиболее близко результаты МД моделирования совпадают с одной из ударных адиабат, приведённой в справочнике [20] $D = 2.78 + 1.9 \cdot U_p$.

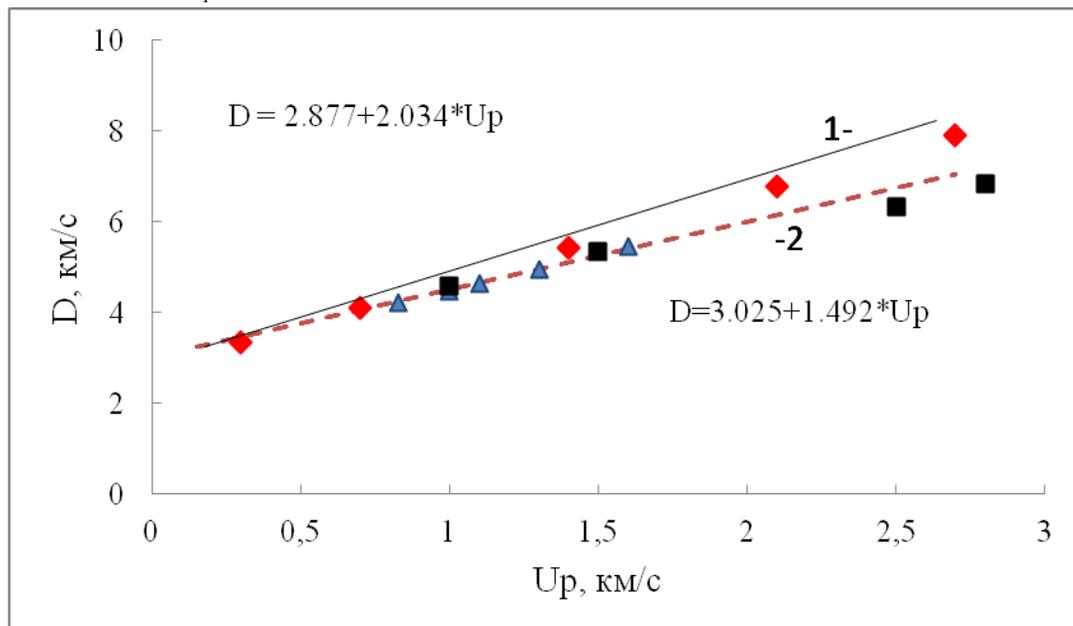


Рисунок 8. Зависимости между ударно-волновой и массовой скоростью для монокристалла RDX. 1- (сплошная линия) результаты МД расчетов данной работы, 2- (пунктирная линия) результаты из работы [21], ромбы и треугольники – данные из справочника [20], квадраты – результаты расчета из работы [22]

Заключение

В работе проведено МД моделирование изотермического сжатия монокристаллов *RDX*, *TATB* и *CL-20*, получены зависимости давления от степени изотермического сжатия монокристаллов при температуре $T=300$ К в широком диапазоне давлений, в том числе, в диапазоне, где экспериментальные данные отсутствуют.

Методом Гюониостат проведено МД моделирование УВ гидростатического сжатия монокристаллов *RDX*, *TATB* и *CL-20*. По результатам расчетов, в широком диапазоне давлений $P=1-40$ ГПа были получены зависимости давления от степени УВ сжатия монокристаллов и зависимость температуры от давления УВ сжатия.

Полученные в данной работе результаты по изотермическому сжатию рассматриваемых монокристаллов ЭМ показали удовлетворительное согласие с известными экспериментальными результатами. Результаты МД моделирования ударно-волнового сжатия монокристалла гексогена показали удовлетворительное согласие с известными расчетными и экспериментальными результатами до значения массовой скорости ~ 1.5 км/с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-00188).

Список литературы

1. Dr. Adri van Duin, Department of Mechanical & Nuclear Engineering: [сайт]. URL: <http://www.engr.psu.edu/adri/Home.aspx>.

2. M. Zhenga, X. Li, and L. Guoa. Algorithms of GPU-enabled reactive force field (ReaxFF) molecular Dynamics// *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2013. p. 1-11.
3. L.Liu, Y. Liu, S.V. Zybin, H. Sun, and W.A. Goddard. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials// *The Journal of Physical Chemistry*, 2011. p. 11016-11022.
4. A.A.Selezenev, A.Y.Aleynikov, N.S.Gantchuk, P.V.Yermakov, J.K.Labanovski, and A.A.Korkin. SageMD: molecular-dynamic software package to study properties of materials with different models for interatomic interactions // *Computational Material Science*, №. 28, 2003. p. 107-124.
5. Е.Ю.Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973, 689 с.
6. C.S.Yoo, H.Cynn, W.M.Howard, and N.Holmes. Equation of State of Unreacted High Explosives at High Pressures // *Eleventh International Detonation Symposium, Colorado, 1998*, p. 951-957.
7. B.Olinger, B.Roof, and H.Cady. *Proceeding of International Symposium on High Dynamic Pressures Commissariat a l'Energie Atomique. Paris, 1978*, p. 3.
8. A.J.Davidson, I.D.H.Oswald, D.J.Francis, A.R.Lennie, W.G.Marshall, D.I.A.Millar, C.R.Pulham, J.E.Warren, and A.S.Cumming. Explosives under pressure—the crystal structure of c-RDX as determined by high-pressure X-ray and neutron diffraction // *CrystEngComm*, №. 10, 2008, p. 162.
9. P. M.Stanly. *LASL Shock Hugoniot Data*. Los Angeles, University of Californis Press, 1980.
10. L.B.Munday, P.W.Chung, B.M.Rice, and S.D.Solares. Simulations of High-Pressure Phases in RDX // *J. Phys. Chem. B*, №. 115, 2011, p. 4378- 4386.
11. D.Bedrov, J.B.Hooper, G.D.Smith, and T.D.Sewell. Shock-induced transformations in crystalline RDX: A uniaxial constant-stress Hugoniotat molecular dynamics simulation study // *The Journal of Chemical Physics*, №. 131, 2009, p. 034712-2-12.
12. B.Olinger, H.Cady. *6th Symposium (International) on Detonation Colorado. 1976*, p. 224.
13. L.L.Stevens, N.Velisavljevic, D.E.Hooks, and D.M.Dattelbaum. Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene (TATB) determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction // *Propel. Explosiv. Pyrotech.*, №. 33, 2008, p. 286.
14. B.Emeric., M. Jean-Bernard, D.Nicolas, and S.Gabriel. Microscopic Calculations of Hugoniot Curves of Neat Triaminotrinitrobenzene (TATB) and of Its Detonation Products // *J. Phys. Chem. A*, № 115, 2011, p. 10729–10737.
15. Marsh. *LASL Shock Hugoniot Data*. University of California Press: Berkeley, 1980.
16. N. Coleburn, T.Liddiard // *J. Chem. Phys.*, №. 44, 1966. p. 1929.
17. R.R.Wixom, D.L.Damm. First-principles prediction of equations of state for molecular crystal explosives // *International Conference on Shock Waves in Condensed Matter. Kiev, 2012*, p. 480423.
18. J.C.Gump, S.M.Peiris. *Proceedings of the Thirteenth International Detonation Symposium // Phase Stability of Epsilon HNIW at High-Pressure and Temperature. Norfolk, 2007, Vol. VA*, p. 1045–1050.
19. A.L.Brundage, et.al. Mesoscale simulations of shock initiation in energetic materials//. *AIP Conf. Proc.* 2009. Vol. 315. p. 1195.
20. B.M.Dobratz. *LLNL Explosives Handbook, LLNL, Report UCRL-52997, 1981*.
21. В.М.Бельский, С.Г.Ратникова, К.П.Новиков. D-U соотношения и уравнения состояния с предельной плотностью для нереагирующих индивидуальных ВВ (октоген, гексоген, тэн, тетерил, ТНТ, нитрометан)// *Труды международной конференции 11 Харитоновские тематические научные чтения, Саров, 2009*, с.254-261.
22. В.А.Nadykto В.А. Equations of state of unreacted explosives: PETN, RDX, HMX, TATB // *In Proceedings of the conference New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter, 2011*, <http://www.epj-conferences.org>.