

УДК 536.715

DOI: 10.53403/9785951504937\_2020\_25.1\_172\_187

# Расчет характеристик изотермического и ударно-волнового сжатия энергетических материалов методом молекулярной динамики

*Проведено молекулярно-динамическое моделирование изотермического и ударно-волнового сжатия монокристаллов HMX, PETN, CL-20 в широком диапазоне параметров, в том числе труднодостижимых в условиях эксперимента. Рассчитаны коэффициент диффузии и вязкость PETN в жидком агрегатном состоянии при различных температурах и давлениях. Расчеты проведены в молекулярно-динамическом коде LAMMPS с использованием модифицированной версии реакционного силового поля ReaxFF-Ig.*

**Е. В. Гусарова, А. А. Селезнев,  
В. Ю. Королев**

## *Введение*

Метод молекулярной динамики – это численный метод, в котором эволюция во времени системы взаимодействующих частиц определяется интегрированием их уравнений движения. Для описания движения атомов или молекул используется классическая или квантовая механика с учетом межатомного силового поля. Термодинамические характеристики вещества рассчитываются усреднением соответствующих параметров по траекториям частиц. Таким образом, необходимые термодинамические характеристики материала вещества могут быть рассчитаны исходя из микроскопических представлений о структуре вещества. Это особенно важно в отношении энергетических материалов (ЭМ), так как детальное описание свойств таких материалов на микроскопическом уровне может выявить фундаментальный механизм инициирования их детонации. Результаты молекулярно-динамического моделирования (при аккуратном использовании метода) имеют достоверность, сопоставимую с экспериментальными данными. Метод молекулярной динамики позволяет также получить информацию о поведении вещества в экстремальных условиях, недостижимых в условиях лабораторного физического эксперимента.

Понимание механизма ударно-волнового сжатия молекулярных кристаллов, из которых состоит большинство ЭМ, очень важно. Из-за сильной сжимаемости, анизотропии и низкого порога для неупругой (пластической) деформации монокристаллы подвергаются различным структурным изменениям под воздействием ударно-волнового сжатия. Эти превращения зависят от интенсивности процесса нагружения материала и включают в себя деформацию, увеличение температуры и появление дефектов в кристаллической решетке.

## 1. Методика проведения молекулярно-динамического моделирования

Расчеты проводились с использованием молекулярно-динамического кода LAMMPS на основе модифицированной версии межатомного силового поля ReaxFF-Ig, разработанной с учетом взаимодействия Ван-дер-Ваальса, что позволяет точнее воспроизводить прочностные характеристики ЭМ.

Авторами статьи был разработан методический подход для расчета уравнений состояния:

1) создание геометрии молекулы и элементарной ячейки с использованием кода SageMD2 [1] и преобразование геометрии ячейки во входной файл, содержащий начальные координаты каждого атома, в программе VMD 191 win32 cuda [2];

2) ab-initio оптимизация геометрии молекулы (код NWChem);

3) выбор элементарной ячейки ЭМ путем наложения параметров элементарной ячейки на оптимизированную геометрию монокристалла;

4) выбор расчетной суперъячейки с наложением трансляционной симметрии оптимизированной элементарной ячейки до заданной периодичности;

5) наложение силового поля ReaxFF в NPT-ансамбле с термостатированием при условиях: температура  $T = 300$  К, давление  $P = 0,05$  ГПа на расчетную суперъячейку;

6) верификация расчетной суперъячейки наложением силового поля ReaxFF в NVE-ансамбле по плотности, устойчивости химического состава, симметрии молекул в ячейке;

7) молекулярно-динамическое моделирование изотермического сжатия ЭМ путем наложения силового поля ReaxFF в NPT-ансамбле;

8) молекулярно-динамическое моделирование ударно-волнового сжатия ЭМ путем наложения силового поля ReaxFF в NPhug-ансамбле;

9) обработка результатов расчета и получение уравнений состояния энергетических материалов в широком диапазоне параметров.

Молекулярно-динамическое моделирование изотермического сжатия ЭМ осуществлялось в изобарно-изотермических условиях при гидростатическом сжатии. В термостатированной расчетной суперъячейке задавались определенные значения давления и температуры, для них определялись теплофизические и термодинамические свойства исследуемых ЭМ.

Полученные изотермы сжатия ЭМ аппроксимировали уравнением Мурнагана

$$P(V) = \frac{B_0}{B'} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-B'} - 1 \right] \quad (1)$$

и уравнением Винета

$$P(V) = 3B_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \exp \left\{ -\frac{3}{2}(B' - 1) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

с целью определения параметров изотермической сжимаемости ЭМ. В уравнениях (1) и (2)  $B_0$  – модуль объемного сжатия материала при нормальных климатических условиях,  $B'$  – производная по давлению от модуля объемного сжатия при нормальных условиях.

Молекулярно-динамическое моделирование ударно-волнового сжатия ЭМ проводилось с использованием метода Гюгониостата, реализованного в программном пакете LAMMPS. Термодинамические свойства ударно-сжатого вещества рассчитываются из соотношения Рэнкина–Гюгонио, которое в программном коде LAMMPS выглядит как

$$T_t - T = \frac{\left( \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V) + E_0 - E \right)}{N_{\text{dof}} k_B} = \Delta, \quad (3)$$

где  $T_t$  и  $T$  – ожидаемая и текущая температура;  $P$  и  $P_0$  – текущее и начальное давление;  $E$  и  $E_0$  – текущая и начальная внутренняя энергия (потенциальная + кинетическая);  $N_{\text{dof}}$  – число степеней свободы (используется для определения температуры);  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\Delta$  – предельное минусовое отклонение текущей температуры от ожидаемой. Когда система приходит в состояние равновесия, параметр  $\Delta$  флуктуирует в районе нуля.

Для удобства полученные ударные адиабаты были пересчитаны в координатах  $D-U_p$ . Пересчет осуществлялся по гидродинамическим соотношениям

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (4)$$

$$U_p = \sqrt{\frac{P(\delta - 1)}{\delta \rho_0}}, \quad (5)$$

$$D = \frac{U_p \delta}{\delta - 1}, \quad (6)$$

где  $\delta$  – степень сжатия монокристаллов ЭМ;  $U_p$ ,  $D$  – массовая скорость и скорость ударной волны соответственно.

## 2. Обсуждение результатов молекулярно-динамического моделирования свойств энергетических материалов

Проведено молекулярно-динамическое моделирование таких ЭМ, как циклотетраметилентетранитрамина (НМХ,  $C_4H_8N_8O_8$ ), тетранитропентаэритрита (РЕТН,  $C_5H_8N_4O_{12}$ ), гексанитрогексаазаизоэритрита (ННИВ, CL-20,  $C_6H_6N_{12}O_{12}$ ) и некоторых их полиморфных модификаций.

В результате подготовки расчетных суперъячеек были получены параметры элементарных ячеек исследуемых ЭМ (табл. 1).

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки монокристаллов ЭМ

Параметры ячейки	РЕТН		$\alpha$ -НМХ		$\beta$ -НМХ		$\varepsilon$ -CL-20		$\gamma$ -CL-20	
	МД-расчет	Данные [3]	МД-расчет	Данные [4]	МД-расчет	Данные [4]	МД-расчет	Данные [5]	МД-расчет	Данные [5]
$a$ , Å	9,14	9,27	14,91	15,14	6,54	6,53	8,84	8,85	13,15	13,23
$b$ , Å	9,10	9,27	23,53	23,89	10,79	11,03	12,57	12,56	8,12	8,17
$c$ , Å	7,06	6,61	5,82	5,91	7,16	7,35	12,79	13,39	13,97	14,87
$\alpha$ , °	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
$\beta$ , °	90,0	90,0	90,0	90,0	102,06	102,69	106,92	106,82	109,17	109,17
$\gamma$ , °	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
$V$ , Å <sup>3</sup>	587	569	2040	2139	504	517	1422	1424	1489	1519
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> [6]	1,785	1,773	1,92	1,86	1,95	1,91	2,05	2,04	1,95	1,92

Первоначально для верификации силового поля ReaxFF-Ig были проведены расчеты характеристик изотермического сжатия  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций монокристаллов НМХ. Молекулярно-динамическое моделирование изотермического сжатия монокристалла  $\alpha$ -НМХ было проведено для температур  $T = 10, 300, 500$  К в интервале давлений от 0,05 до 60 ГПа (рис. 1).

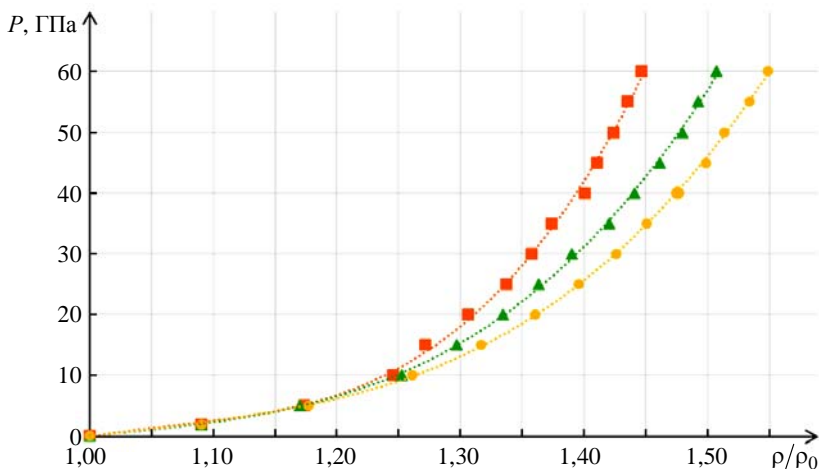


Рис. 1. Зависимость давления от степени изотермического сжатия при различных начальных температурах монокристалла  $\alpha$ -НМХ:  $\blacksquare$  –  $T = 10$  К,  $\rho_0 = 1,992$  г/см<sup>3</sup>;  $\blacktriangle$  –  $T = 300$  К,  $\rho_0 = 1,919$  г/см<sup>3</sup>;  $\bullet$  –  $T = 500$  К,  $\rho_0 = 1,872$  г/см<sup>3</sup>

Кроме того, была рассчитана изотерма сжатия  $\beta$ -НМХ при температуре 300 К и давлении от 0,05 до 40 ГПа и проведено сравнение изотерм  $\alpha$ - и  $\beta$ -НМХ при температуре 300 К (рис. 2). Из рис. 2 видно, что выбранное силовое поле позволяет различать как изотермы разных модификаций кристалла, так и изотермы кристаллов при разной температуре. Все полученные зависимости аппроксимировались полиномиальными уравнениями.

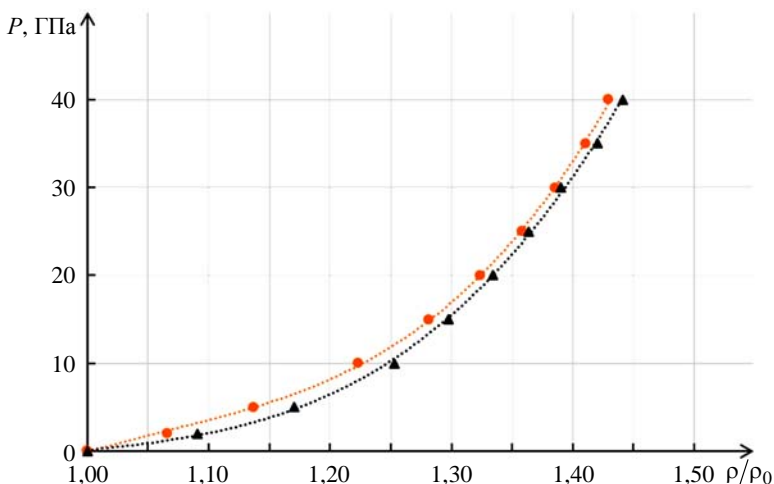


Рис. 2. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристаллов  $\alpha$ -НМХ ( $\blacktriangle$ ,  $\rho_0 = 1,92$  г/см<sup>3</sup>) и  $\beta$ -НМХ ( $\bullet$ ,  $\rho_0 = 1,95$  г/см<sup>3</sup>) при температуре 300 К

Рассчитанная изотерма  $\beta$ -НМХ при температуре 300 К сравнивалась с экспериментальными данными [7, 8] и результатами молекулярно-динамического моделирования с использованием квантово-химического расчета из [9]. Поскольку наблюдается хорошее согласие расчетов авторов статьи с имеющимися литературными данными в области низких давлений (рис. 3, см. также цв. вкл.), можно говорить об адекватности выбранной параметризации межмолекулярного силового поля ReaxFF-Ig. Экспериментальные данные по определению изотермического сжатия кристалла  $\beta$ -НМХ в области высоких давлений отсутствуют. Однако используемый авторами расчетный способ позволяет восстановить изотерму на более высокие интервалы давлений.

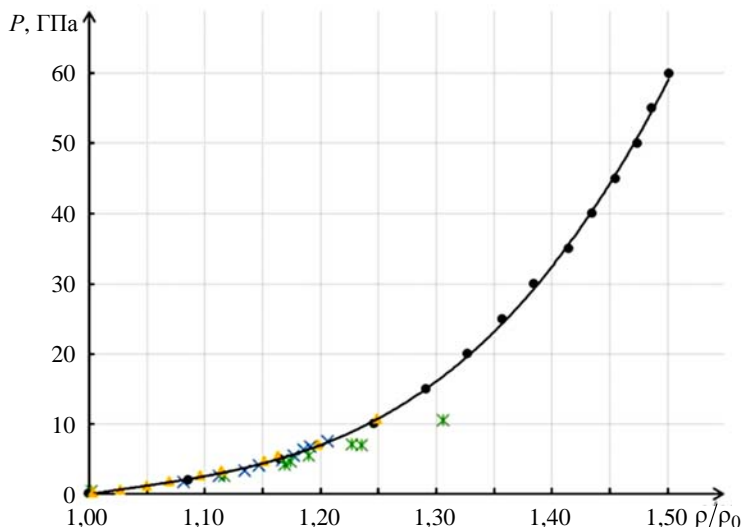


Рис. 3. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла  $\beta$ -НМХ при температуре 300 К: ● – МД-расчет, данная работа; × – [7]; ✕ – [8]; ▲ – [9]

Результаты расчета характеристик изотермического сжатия НМХ были аппроксимированы уравнениями Мурнагана (1) и Винета (2). Рассчитаны параметры изотермической сжимаемости  $B_0$  и  $B'$ , проведено их сравнение с данными [10]: видно, что  $B_0$  и  $B'$ , рассчитанные из (2), находятся в лучшем согласии с литературными данными, чем рассчитанные из (1) (рис. 4).

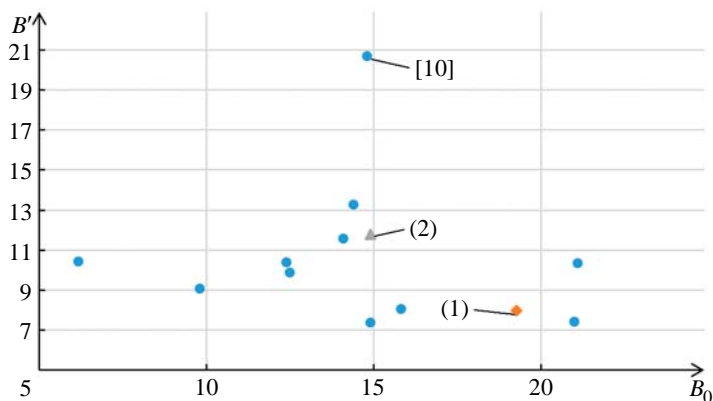


Рис. 4. Сравнение параметров изотермической сжимаемости  $B_0$  и  $B'$ , рассчитанных в данной работе для  $\beta$ -НМХ

Было проведено молекулярно-динамическое моделирование ударно-волнового сжатия монокристаллов  $\alpha$ -НМХ при температуре 10 К и давлении от 0,05 до 55 ГПа; при температуре 300 К и давлении от 0,05 до 40 ГПа; при температуре 500 К и давлении от 0,05 до 30 ГПа и  $\beta$ -НМХ при температуре 300 К и давлении от 0,05 до 40 ГПа (при больших давлениях кристалл НМХ разрушался за счет сильного разогрева). Расчетные ударные адиабаты представлены на рис. 5 и 6 (см. также цв. вкл.). Видно, что ударные адиабаты НМХ отличаются как для различных модификаций ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) монокристалла НМХ, так и для различных начальных температур монокристалла  $\alpha$ -НМХ.

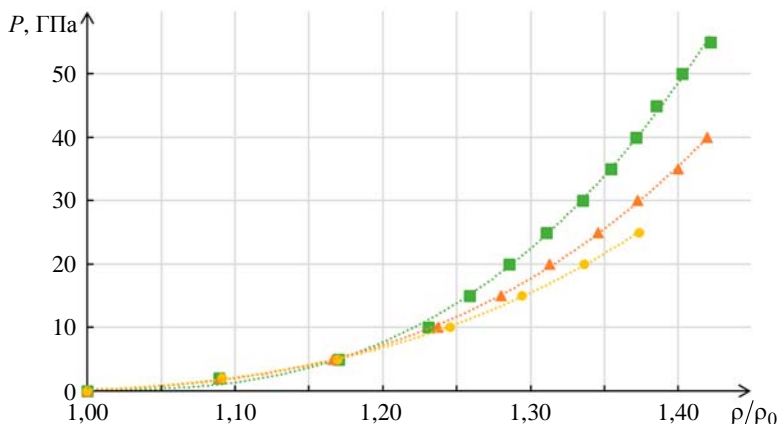


Рис. 5. Зависимость давления от степени ударно-волнового сжатия при различных начальных температурах монокристалла  $\alpha$ -НМХ:  $\blacksquare$  –  $T = 10$  К,  $\rho_0 = 1,992$  г/см<sup>3</sup>;  $\blacktriangle$  –  $T = 300$  К,  $\rho_0 = 1,919$  г/см<sup>3</sup>;  $\bullet$  –  $T = 500$  К,  $\rho_0 = 1,872$  г/см<sup>3</sup>

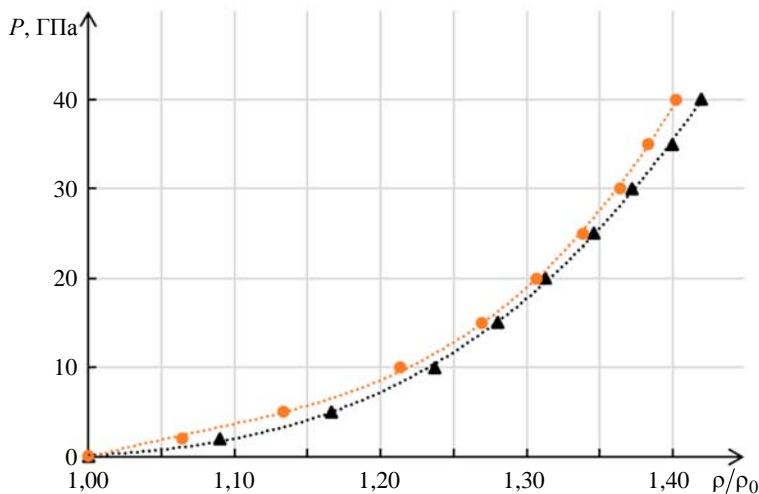


Рис. 6. Зависимость давления от степени ударно-волнового сжатия монокристаллов  $\alpha$ -НМХ ( $\blacktriangle$ ,  $\rho_0 = 1,92$  г/см<sup>3</sup>) и  $\beta$ -НМХ ( $\bullet$ ,  $\rho_0 = 1,95$  г/см<sup>3</sup>)

Для сравнения результатов моделирования с литературными данными и удобства практического применения ударные адиабаты были пересчитаны в  $D-U_p$ -координатах по формулам (4)–(6). На рис. 7 (см. также цв. вкл.) показано сравнение молекулярно-динамического-расчета ударно-

волнового сжатия кристалла  $\beta$ -НМХ, выполненного авторами статьи, с данными из [10–13]. Видно хорошее согласие результатов данной работы с указанными источниками. Следовательно, можно утверждать, что параметризация межмолекулярного силового поля ReaxFF-Ig для расчета ударно-волновых свойств НМХ проведена успешно.

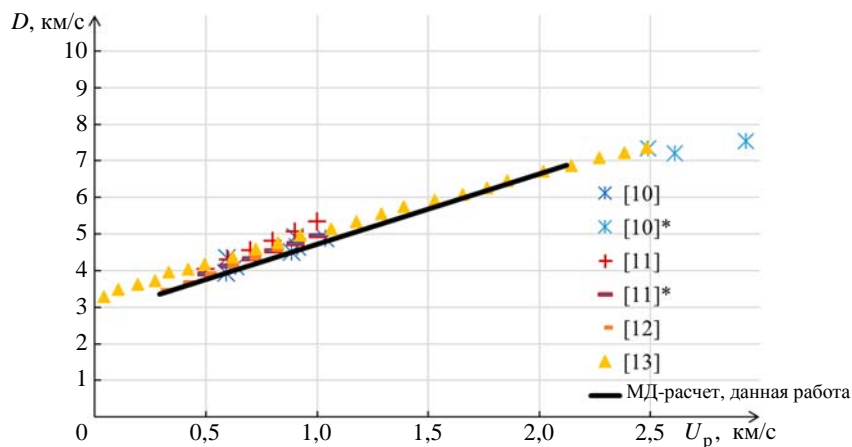


Рис. 7. Зависимость скорости ударной волны от массовой скорости для монокристалла  $\beta$ -НМХ при ударно-волновом сжатии: [10], [10]\* – точки экспериментальной ударной адиабаты  $\beta$ -НМХ при  $\rho_0 = 1,891$  и  $1,900$  г/см<sup>3</sup> соответственно; [11], [11]\* – при  $\rho_0 = 1,89$  и  $1,903$  г/см<sup>3</sup> соответственно

Как и в предыдущих расчетах, изначально для верификации силового поля ReaxFF-Ig были проведены расчеты изотермического сжатия  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -модификаций монокристаллов CL-20. Молекулярно-динамическое моделирование изотермического сжатия обеих модификаций монокристаллов CL-20 проводилось при температуре 300 К в интервале давлений от 0,01 до 40 ГПа. Изотермы показаны на рис. 8. Видно, что силовое поле ReaxFF-Ig позволяет фиксировать различия изотерм.

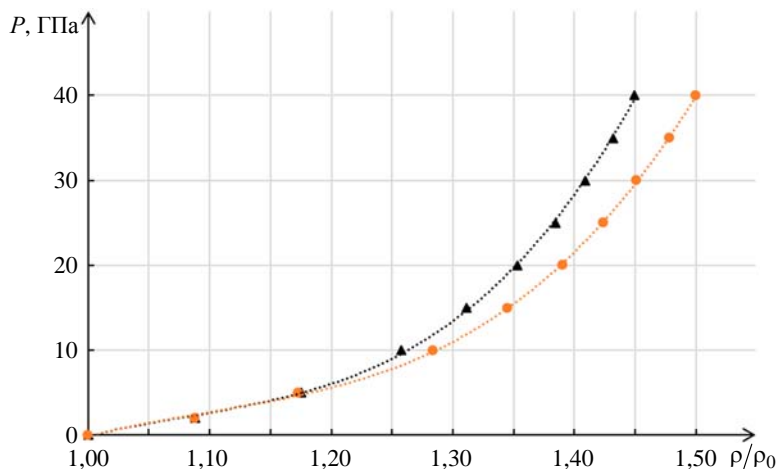


Рис. 8. Зависимость давления от степени сжатия монокристаллов  $\varepsilon$  ( $\rho_0 = 2,049$  г/см<sup>3</sup>) и  $\gamma$  ( $\rho_0 = 1,955$  г/см<sup>3</sup>) CL-20 при температуре 300 К при изотермическом сжатии

Расчетная изотерма  $\epsilon$ -CL-20 при  $T = 300$  К сравнивалась с экспериментальными данными [14]. Наблюдается хорошее согласие расчетов с имеющимися литературными данными в области низких давлений (рис. 9). Таким образом, метод молекулярной динамики позволяет проводить расчеты изотермического сжатия ЭМ в широких областях давлений, в том числе в областях, труднодостижимых в реальном эксперименте.

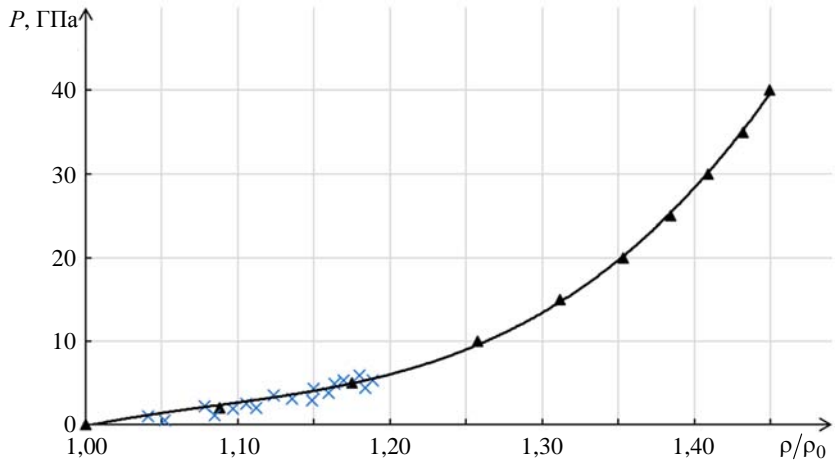


Рис. 9. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла  $\epsilon$ -CL-20 при температуре 300 К:  $\blacktriangle$  – расчет, данная работа;  $\times$  – [14]

Результаты расчетов изотермического сжатия CL-20 были аппроксимированы уравнениями (1) и (2). Сравнение расчетных параметров изотермической сжимаемости  $B_0$  и  $B'$  для  $\epsilon$ -CL-20 данной работы с литературными данными из [10] показало их хорошее согласие (рис. 10).

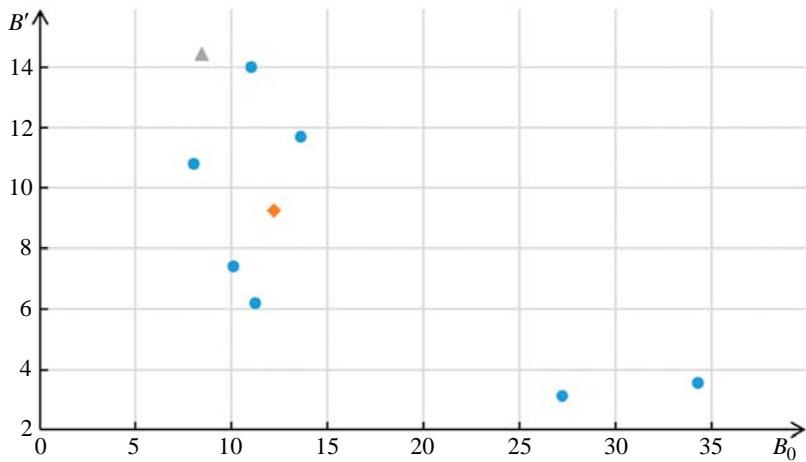


Рис. 10. Параметры изотермической сжимаемости  $B_0$  и  $B'$  для  $\epsilon$ -CL-20, рассчитанные в данной работе и из литературных источников:  $\bullet$  – [10],  $\blacklozenge$  – (1),  $\blacktriangle$  – (2)

Проведено молекулярно-динамическое моделирование ударно-волнового сжатия монокристаллов  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -CL-20 при температуре 300 К и давлениях от 0,01 до 25 ГПа и от 0,01 до 20 ГПа



соответственно (рис. 11). При бóльших давлениях кристалл CL-20 разрушался из-за сильного разогрева. Как видно из рис. 11, ударные адиабаты полиморфных модификаций CL-20 различны, т. е. метод молекулярной динамики, реализованный с помощью межмолекулярного силового поля ReaxFF-Ig, позволяет моделировать и различать свойства ЭМ в различных полиморфных модификациях.

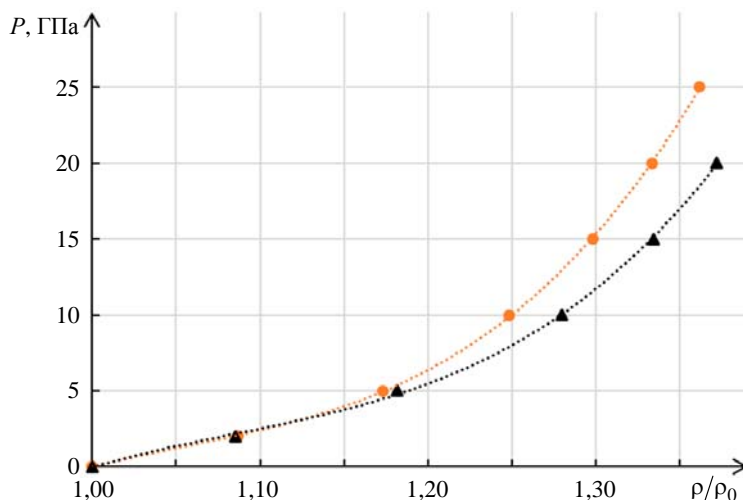


Рис. 11. Зависимость давления от степени сжатия монокристаллов  $\epsilon$ -CL-20 (●,  $\rho_0 = 2,05 \text{ г/см}^3$ ) и  $\gamma$ -CL-20 (▲,  $\rho_0 = 1,96 \text{ г/см}^3$ ) при ударно-волновом сжатии

Ударная адиабата  $\epsilon$ -CL-20, полученная в данной работе, сравнивается с расчетными данными [15, 16] (рис. 12). Видно отличное согласие результатов авторов статьи с данными [16] и расхождение ударных адиабат при давлении выше  $\approx 5 \text{ ГПа}$  с расчетами, выполненными методом DFT-MD [15]. На взгляд авторов статьи, причина расхождения заключается в том, что старые версии метода DTF плохо воспроизводят свойства материала при больших степенях сжатия.

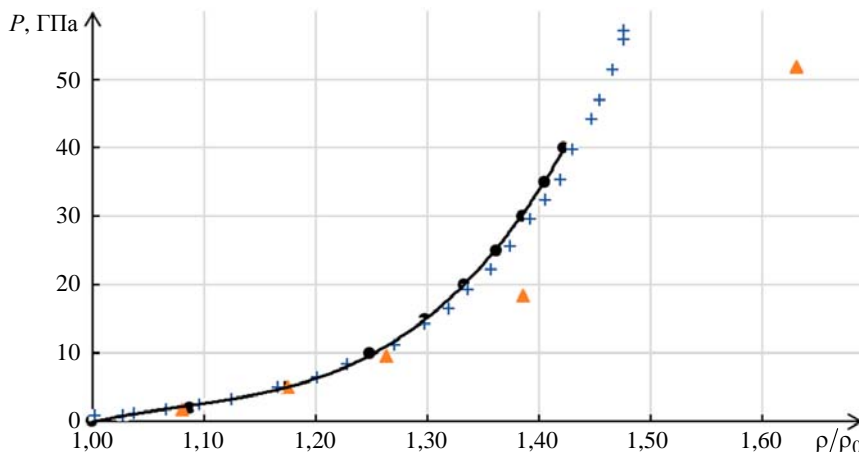


Рис. 12. Зависимость давления от степени сжатия монокристалла  $\epsilon$ -CL-20 при ударно-волновом сжатии: ● – данная работа, ▲ – [15], + – [16]

Для сравнения свойств ударно-волнового сжатия полиморфных модификаций монокристалла CL-20 и удобства практического применения результатов моделирования ударные адиабаты были пересчитаны в координатах  $D-U_p$  по формулам (4)–(6). Зависимости скорости ударной волны от массовой скорости при ударно-волновом сжатии  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -CL-20 представлены на рис. 13. Видно, что, начиная с массовой скорости  $\approx 0,5$  км/с скорость детонации  $\varepsilon$ -CL-20 возрастает быстрее, чем  $\gamma$ -CL-20.

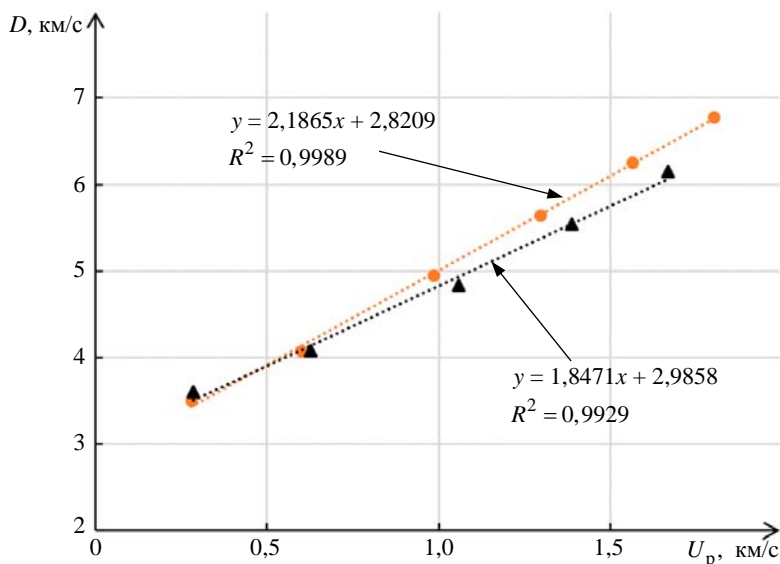


Рис. 13. Зависимость скорости ударной волны от массовой скорости монокристаллов  $\varepsilon$ -CL-20 ( $\bullet$ ,  $\rho_0 = 2,05$  г/см<sup>3</sup>) и  $\gamma$ -CL-20 ( $\blacktriangle$ ,  $\rho_0 = 1,96$  г/см<sup>3</sup>) при ударно-волновом сжатии

Для верификации силового поля ReaxFF были проведены расчеты изотермы ( $T = 300$  К) сжатия монокристалла PETN в интервале давлений от 0,05 до 20 ГПа. Полученная зависимость давления от степени изотермического сжатия сравнивалась с экспериментальными зависимостями из работ [17, 18], а также с результатами молекулярно-динамического моделирования в [19] с использованием реакционного силового поля ReaxFF и его модифицированной версии ReaxFF-Ig. На рис. 14 (см. также цв. вкл.) приведены расчетные и экспериментальные давления при различной степени изотермического сжатия монокристалла PETN. Как видно из рисунка, силовое поле ReaxFF-Ig позволяет с удовлетворительной точностью восстановить изотерму сжатия кристалла PETN до степени сжатия  $\approx 1,43$ . Отметим, что результаты расчетов авторов статьи лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты молекулярно-динамического моделирования [19], выполненного с использованием немодифицированного силового поля ReaxFF. Этот факт лишний раз подтверждает обоснованность и правильность выбора авторами данной работы модифицированного силового поля ReaxFF-Ig для молекулярно-динамического моделирования свойств ЭМ.

С целью исследования ударных волн и изучения физических и химических изменений под воздействием ударно-волнового сжатия кристалла PETN были проведены расчеты его ударных адиабат при температуре 300 К и давлениях от 0,05 до 30 ГПа и температуре 500 К и давлениях от 0,05 до 20 ГПа. В результате было установлено, что PETN при температуре 500 К и давлении 0,01 ГПа находится в жидкой фазе. Расчетные ударные адиабаты для твердого ( $T = 300$  К) и жидкого ( $T = 500$  К) PETN представлены на рис. 15. Как видно из рисунка, ударные адиабаты разных агрегатных состояний PETN отличаются.

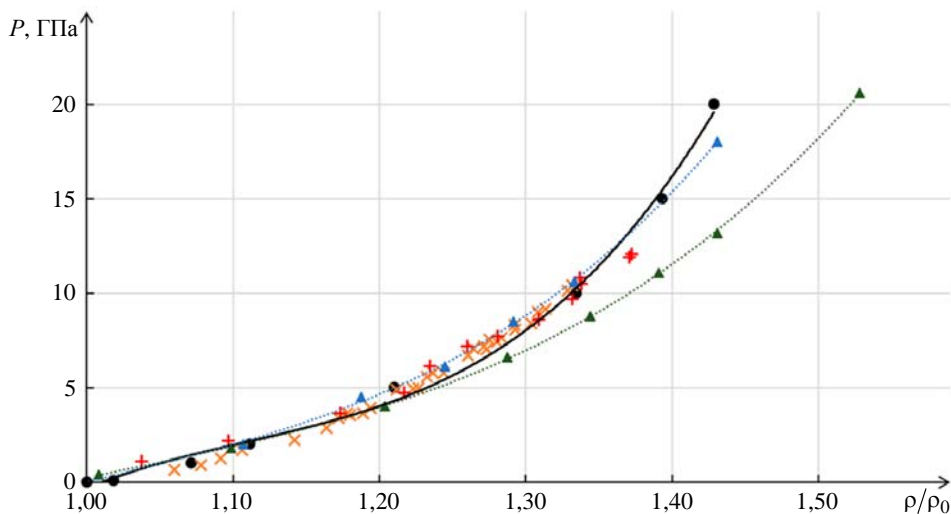


Рис. 14. Зависимость давления от степени изотермического сжатия монокристалла PETN при температуре 300 К: ● – расчет, данная работа; × – [17], + – [18]; ▲ – [19], поле ReaxFF-Ig; ▲ – [19], поле ReaxFF

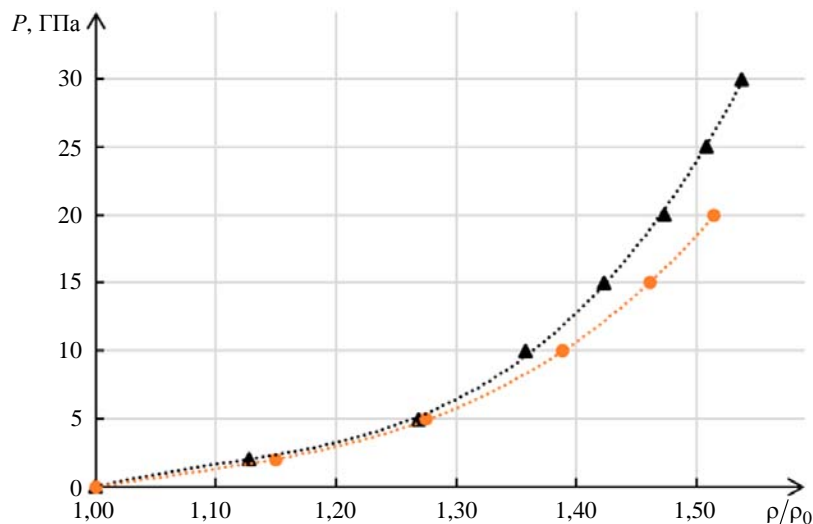


Рис. 15. Зависимость давления от степени сжатия PETN в твердом и жидком состояниях при ударно-волновом сжатии

Для сравнения свойств ударно-волнового сжатия PETN в жидком и твердом агрегатных состояниях их ударные адиабаты были пересчитаны в координатах  $D-U_p$  по формулам (4) – (6). Зависимости скорости ударной волны от массовой скорости при ударно-волновом сжатии PETN представлены на рис. 16. Как видно из рисунка, зависимости для твердого и жидкого PETN различны, т. е. метод молекулярной динамики, реализованный с помощью межмолекулярного силового поля ReaxFF-Ig, позволяет моделировать и различать свойства ЭМ в различных агрегатных состояниях.

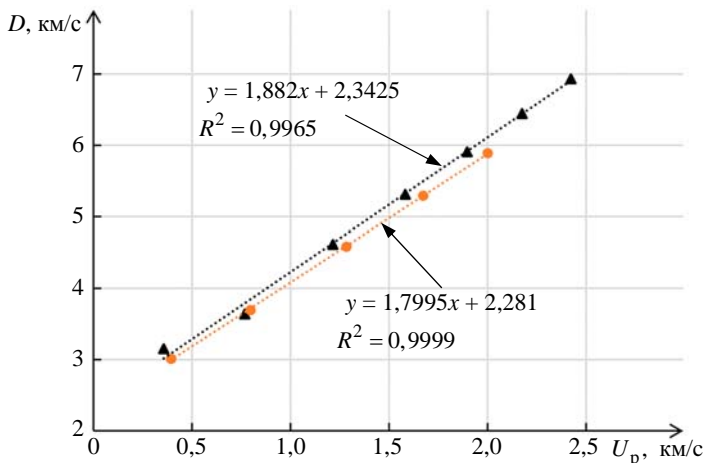


Рис. 16. Зависимость скорости ударной волны от массовой скорости PETN в твердом и жидком состояниях при ударно-волновом сжатии

Расчетные зависимости ударно-волнового сжатия монокристалла PETN при  $T = 300$  К сравнивались с экспериментальными данными из [10], с результатами молекулярно-динамического моделирования из [20, 21], а также с DFT-расчетом из [21] (рис. 17, см. также цв. вкл.). Из рис. 17 видно хорошее согласие результатов данной работы с литературными источниками. Следовательно, параметризация межмолекулярного силового поля ReaxFF-Ig для расчета ударно-волновых свойств PETN проведена успешно.

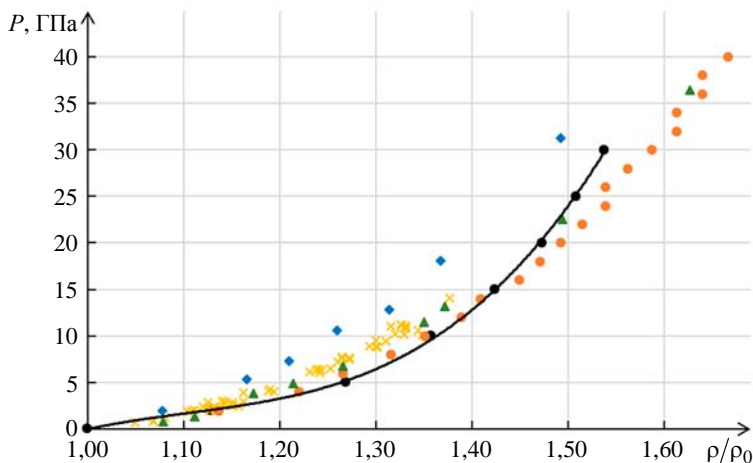


Рис. 17. Зависимость давления от степени сжатия монокристалла PETN при ударно-волновом сжатии: ● – расчет, данная работа; × – [10]; ○ – [20]; ◆ – [21], молекулярно-динамическое моделирование с использованием реакционного силового поля ReaxFF; ▲ – [21], DFT-расчет

Все полученные изотермы и ударные адиабаты рассматриваемых энергетических материалов были аппроксимированы полиномиальными уравнениями и представлены в удобной для использования и инкорпорирования в компьютерные гидродинамические коды форме – в виде уравнений, объединенных в сводные таблицы. Также были получены уравнения состояния вышеуказанных ЭМ.

Следующим этапом работы был расчет вязкости жидкого PETN при различных температурах и давлениях. Сначала была получена зависимость вектора среднего квадрата смещения атомов PETN от времени. По тангенсу угла наклона данной зависимости был рассчитан коэффициент диффузии PETN в жидком агрегатном состоянии по уравнению

$$D = \frac{1}{6} \frac{msd}{t}, \quad (7)$$

из которого получена вязкость по уравнению

$$\eta = \frac{kT}{2\pi aD}. \quad (8)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 18. Видно, что расчетная вязкость увеличивается с ростом давления и уменьшается с ростом температуры. Это согласуется с физическими представлениями о поведении вязкости органических веществ.

Таблица 2

Зависимость коэффициента диффузии и вязкости PETN в жидком агрегатном состоянии от температуры и давления

T, К	P, атм.	$D \cdot 10^{14}$ , м <sup>2</sup> /с	$\eta$ , Па·с
500	500	2,75	49,9
	900	1,77	77,6
	1300	0,45	305,1
650	500	23,2	7,7
	900	12,7	14,1
	1300	6,3	28,3
800	500	87,3	2,5
	900	62,7	3,5
	1300	24,4	9,0

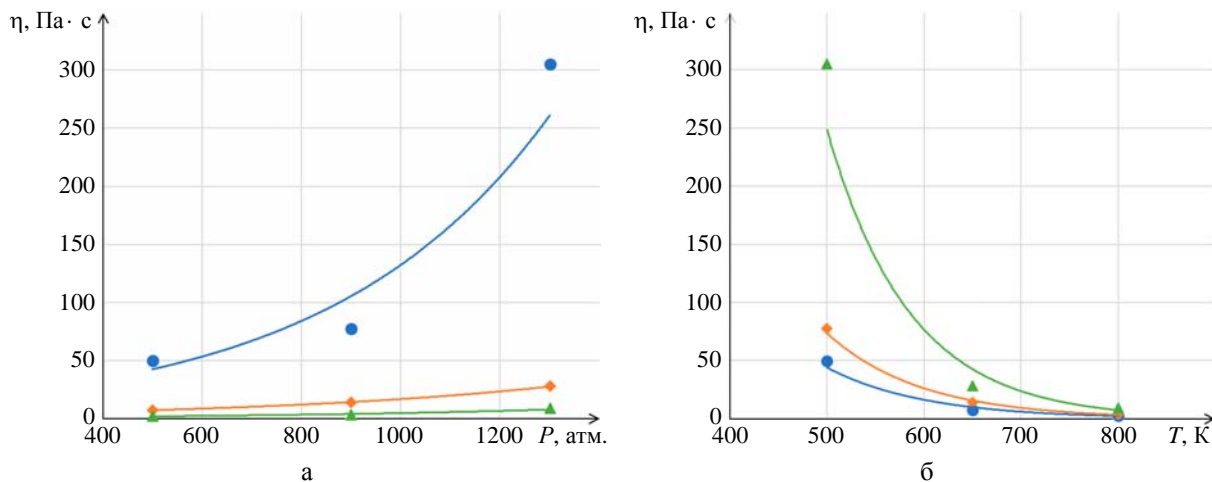


Рис. 18. Зависимость вязкости PETN в жидком агрегатном состоянии от давления (● –  $T = 500$  К,  $y = 13,79433e^{0,00226x}$ ,  $R^2 = 0,91931$ ; ◆ –  $T = 650$  К,  $y = 3,35024e^{0,00163x}$ ,  $R^2 = 0,99810$ ; ▲ –  $T = 800$  К,  $y = 1,02406e^{0,00159x}$ ,  $R^2 = 0,92848$ ) (а) и температуры (● –  $P = 1300$  атм.,  $y = 88191e^{-0,012x}$ ,  $R^2 = 0,9609$ ; ◆ –  $P = 900$  атм.,  $y = 12837e^{-0,01x}$ ,  $R^2 = 0,9965$ ; ▲ –  $P = 1300$  атм.,  $y = 6403e^{-0,01x}$ ,  $R^2 = 0,9793$ ) (б)

Исходя из зависимостей логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры и логарифма вязкости от обратной температуры рассчитывались энергия активации диффузии и энергия активации в температурной зависимости вязкости и предэкспоненциальные множители для каждого значения давления. Из рис. 19 видно, что энергия активации увеличивается с ростом давления.

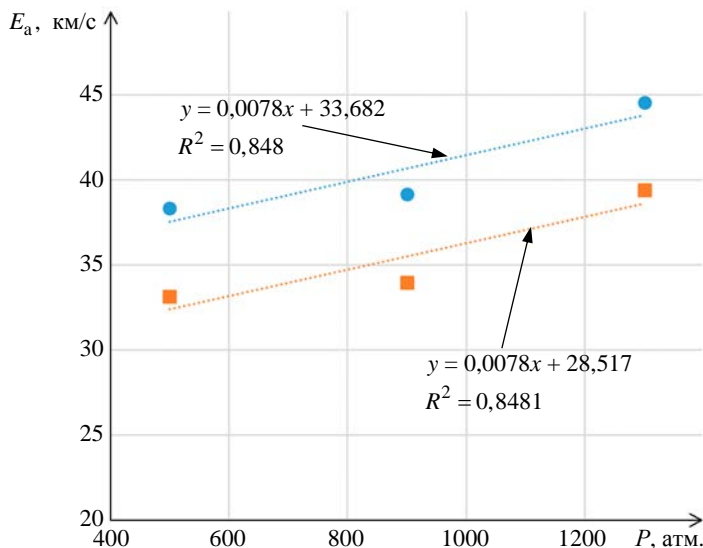


Рис. 19. Зависимость энергии активации диффузии (●) и энергии активации в температурной зависимости вязкости (■) от давления

## Заключение

Разработан методический подход для определения свойств ЭМ на основе молекулярно-динамического моделирования, а также проведена апробация межмолекулярного силового поля ReaxFF для моделирования свойств монокристаллов ЭМ.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование изотермического сжатия монокристаллов следующих ЭМ:  $\alpha$ - и  $\beta$ -НМХ, РЕТН,  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -CL-20. Получены зависимости давления от степени сжатия при температуре 300 К в широком интервале давлений, в том числе в диапазоне, труднодостижимом в условиях физического эксперимента. На основании результатов моделирования рассчитаны параметры изотермической сжимаемости  $B_0$  и  $B'$  энергетических материалов. Показано, что с использованием силового поля ReaxFF с удовлетворительной точностью можно воспроизвести экспериментальные изотермы сжатия.

Методом Гюгониостата проведено молекулярно-динамическое моделирование ударно-волнового сжатия монокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -НМХ, РЕТН,  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -CL-20. Получены зависимости давления от степени сжатия, пересчитанные в зависимость скорости ударной волны от массовой скорости. Все результаты продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными и ранее полученными расчетными данными.

Показано, что найденная параметризация межмолекулярного силового поля ReaxFF способна воспроизводить изменение свойств ЭМ при расчете различных агрегатных состояний, полиморфных модификаций и начальных температур кристаллов ЭМ.

Рассчитаны коэффициенты диффузии и вязкость PETN в жидком агрегатном состоянии при различных значениях температуры и давления. Рассчитаны энергия активации диффузии и энергия активации в температурной зависимости вязкости жидкого PETN.

### *Список литературы*

1. Selezenev A. A., Aleynikov A. Y., Gantchuk N. S. et al. SageMD: molecular-dynamic software package to study properties of materials with different models for interatomic interactions // Computational Material Science. 2003. N 28. P. 107–124.
2. Theoretical and Computational Biophysics Group [Electronic resource]. – <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
3. Zhurova E. A., Stash A. J., Tsirelson V. G. et al. Atoms-in-molecules study of intra- and intermolecular bonding in the pentaerythritol tetranitrate crystal // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, N 45. P. 14728–14734.
4. Cady H. H., Larson A. C., Cromer P. T. The crystal structure of  $\alpha$ -HMX and a refinement of the structure of  $\beta$ -HMX // Acta Cryst. 1963. Vol. 16. P. 617–623.
5. Nielsen A. T., Chafin A. P., Christian S. L. et al. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene // Tetrahedron. 1998. Vol. 54. P. 11793.
6. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия, 1981.
7. Olinger B., Roof B., Cady H. // Proc. of the Int. Symposium on High Dynamic Pressures. – C.E.A.: Paris, 1978. P. 3–8.
8. Yoo C.-S., Cynn H. Equation of state, phase transition, decomposition of  $\beta$ -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. P. 10229.
9. Sewell T. D., Menikoff R., Bedrov D., Smith G. D. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX // J. of Chem. Phys. 2003. Vol. 119(14) [DOI: 10.1063/1.1599273].
10. Marsh S. P. Last shock Hugoniot data. – California: University of California Press, 1980.
11. Gibbs T. R. Last explosive property data. – London: University of California Press, 1980.
12. Bernecker R. R. Observations on the Hugoniot for HMX // AIP Conf. Proc. 1996. Vol. 370. P. 141.
13. Goddard W. A., Meiron D. I., Ortiz M. et al. Center for simulation of dynamic response in materials. – Pasadena: California Institute of Technology, 1998.
14. Gump J. C., Peiris S. M. Phase stability of  $\epsilon$ -HNIW (CL-20) at high-pressure and temperature // Proc. of the 13<sup>th</sup> Int. Detonation Symposium. Norfolk, 2007. P. 1045–1050.
15. Wixom R. R., Damm D. L. First-principles prediction of equations of state for molecular crystal explosives. – Kiev, 2012. P. 480423.
16. Brundage A. L., Wixom R. R., Tappan A. S., Long G. T. Mesoscale simulations of shock initiation in energetic materials characterized by three-dimensional nanotomography // AIP Conf. Proc. 2009. Vol. 315. P. 1195.
17. Olinger B., Halleck P. M., Cady H. H. The isothermal linear and volume compression of pentaerythritol tetranitrate (PETN) to 10 GPa (100 kbar) // J. of Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 4480–4483. [DOI: 10.1063/1.430355].

18. Yoo C. S., Cynn H., Howard W. M., Holmes N. Equations of state of unreacted high explosives at high pressures // 11<sup>th</sup> Int. Detonation Symposium. Colorado, 1998. P. 951–957.
19. Liu L., Liu Y., Zybin S. V. et al. ReaxFF-1g: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials // J. of Phys. Chem. 2011. Vol. 115, N 1440. P. 11016–11022.
20. Jaidann M., Abou-Rachid H., Bouamoul A., Brisson J. Novel approach to make Hugoniot predictions: quantum mechanics molecular dynamics calculations // DRDC-RDDC. 2016. P. 015.
21. Shan T. R., Wixom R. R., Mattsson A. E., Thompson A. P. Atomistic simulation of orientation dependence in shock-induced initiation of pentaerythritol tetranitrate // J. of Phys. Chem. 2013. Vol. 117.

## **Calculation of the Characteristics of Isothermal and Shock-Wave Compression of Energy Materials by the Method of Molecular Dynamics**

E. V. Gusarova, A. A. Selezenev, V. Yu. Korolev

*Molecular dynamics simulation of isothermal and shock wave compression of HMX, PETN, Cl-20 single crystals was carried out in a wide range of parameters, including difficult to achieve under experimental conditions. The diffusion coefficient and viscosity of PETN in a liquid aggregate state are calculated at various temperatures and pressures. All calculations were performed in the LAMMPS MD code using a modified version of the ReaxFF-1g reaction force field.*