

Detonation molecular dynamics simulation and chemical kinetics in a condensed AB model explosive

S.A. Murzov^{1,2}, O.V. Sergeev², V.V. Zhakhovsky²

¹Moscow Institute of Physics and Technology (State University),
Moscow Region, Dolgoprudny, 141700, Russia

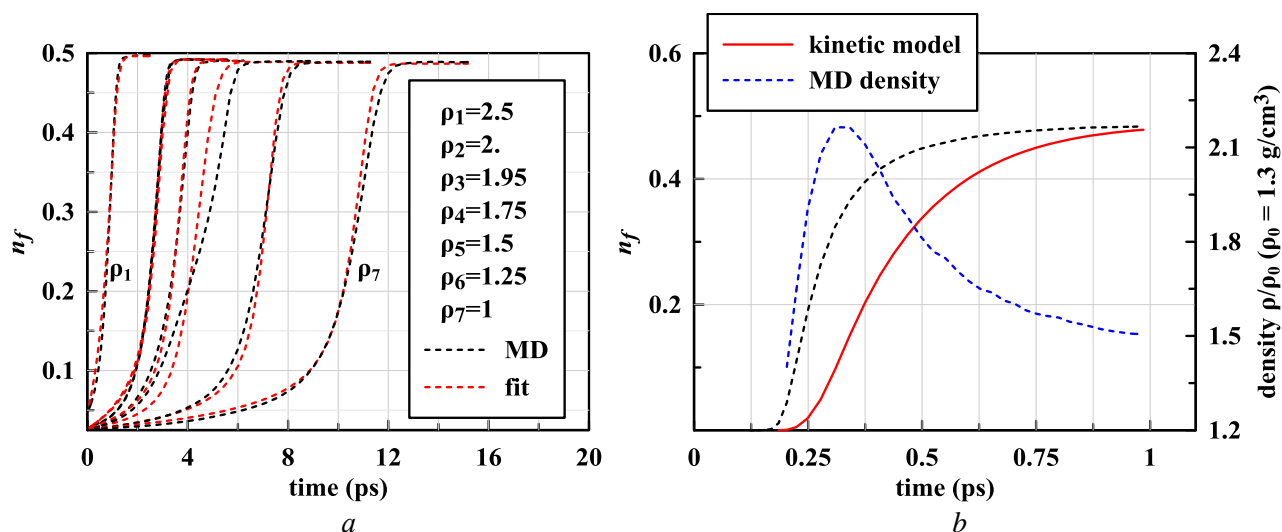
²Dukhov All-Russian Research Institute of Automatics, Moscow, 127055, Russia
murzovs@gmail.com

Abstract

A two-component kinetic model is developed to represent exothermal reactions in a model AB explosive in which interatomic interaction is determined by the simplified REBO potential. The molecular dynamics (MD) simulation provides time-dependent profiles of chemical compounds, temperature, density etc..., in the model explosive. Optimal kinetic coefficients are obtained by a minimization of the difference between the kinetic model numerical solution and chemical compound profiles observed in series of MD simulations of isochoric thermal decomposition. The moving-window MD simulation of self-sustained detonation front with associated kinetics of chemical reactions is used to validate our kinetic model.

Keyword: molecular dynamics, detonation, kinetics of chemical reactions, AB-model

Relative molecular concentration of products n_f is assumed to be a sum of all chemical species, including free radicals A^* and B^* , in AB material. Thus, reagent turns into product after dissociation of AB molecules into radicals A^* and B^* or their transition to the A_2 or B_2 molecules by chain reactions $A^* + AB \rightarrow A_2 + B^* + 3 \text{ eV}$ and $B^* + AB \rightarrow B_2 + A^* + 3 \text{ eV}$.



a) Products fitted by kinetic model Eq. (3) in a series of isochoric thermal decomposition of AB model explosive with different compression ratio ρ_i normalized by $\rho_0 = 1.3 \text{ g/cm}^3$ in uncompressed AB. The initial temperature of all AB samples is $T_0 = 1400 \text{ K}$. b) An approximation of kinetics in a self-sustained detonation front by using of optimal reaction rate parameters provides agreement of final state after detonation front. However, the reaction rates in the MD simulated detonation front, which are shown by dashed lines, result in faster kinetics than our kinetic model optimized by low-rate isochoric thermal decomposition.

УДК 544.5

Атомистическое моделирование и кинетика химических реакций в детонации модельного твердого АВ взрывчатого вещества

С.А. Мурзов^{1,2}, О.В. Сергеев², В.В. Жаховский²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская область, Долгопрудный, 141700, Институтский переулок, 9

²ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Духова, Россия, Москва, 127055, Суцеская ул., 22

murzovs@gmail.com

Аннотация

Предложена кинетическая модель для описания химических реакций в модельном АВ взрывчатом веществе, в котором взаимодействие атомов описывается упрощенным REBO потенциалом. Молекулярная динамика (МД) задает зависимости химического состава, температуры, плотности и других термодинамических величин от времени. Оптимальные кинетические коэффициенты реакций определяются путем минимизации различия численного решения уравнений химической кинетики и результатов МД моделирования изохорического термического разложения АВ взрывчатки. Модель позволяет воспроизводить химические превращения в самоподдерживающейся детонации, полученные при МД моделировании в подвижном окне (MW-MD) модельной АВ взрывчатки.

Ключевые слова: молекулярная динамика, детонация, кинетика химических реакций.

1. Введение

Детонационная волна – это комплекс ударного фронта и волны горения, движущихся как единое целое, но разделенных зоной, где происходит сгорание взрывчатого вещества (ВВ). Впереди идущий ударный фронт создает ударно-сжатое вещество, условия в котором таковы, что фронт горения в нем имеет скорость относительно несжатого вещества совпадающую со скоростью ударной волны, которая распространяется со сверхзвуковой скоростью внутри несжатого ВВ [1, 2]. Исследования термического разложения конденсированного ТЭНа свидетельствуют о том, что химические реакции в системе идут уже на пикосекундном масштабе времен [3, 4]. При этом экспериментальное измерение скорости реакции проводится на временах на несколько порядков больших. Получаемая при этом точность недостаточна для предсказательного гидродинамического расчета инициирования детонации, поэтому для определения пикосекундной кинетики химических реакций необходимо МД моделирование.

Молекулярно-динамические расчеты детонации проведены с использованием АВ модели, описывающей силы взаимодействия и химические реакции в молекулярном кристалле в узлах решетки которого расположены двухатомные АВ молекулы. Модель АВ взрывчатки [5, 6] использует упрощенный REBO потенциал [7]. Потенциал разработан для описания экзотермических цепных реакций: $A + AB \rightarrow A_2 + B + 3 \text{ eV}$, $B + AB \rightarrow B_2 + A + 3 \text{ eV}$. Молекулярная динамика дает полную информацию о траекториях движения всех атомов, а также давлении, температуре, энергии, химическом составе: реагенты (АВ), продукты (A_2 , B_2), радикалы (А, В) и т.д. Энергия связи N атомов дается

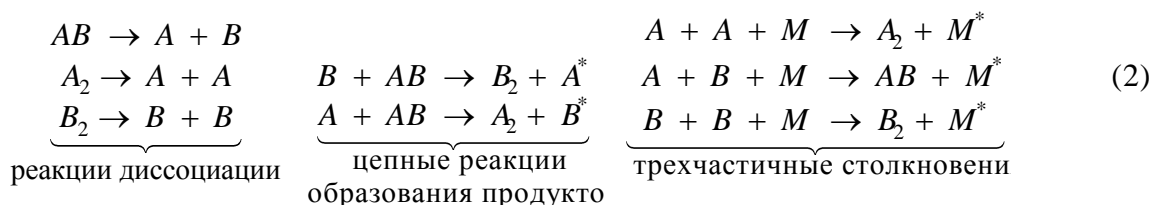
$$U = \sum_{i,j>0}^N \left\{ f_c(r_{ij}) \left[V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}) \right] + V_{vdw}(r_{ij}) \right\}, \quad (1)$$

где представлены два типа слагаемых: короткодействующая часть типа Морзе $[V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})]$ и дальнодействующее модифицированное Ван-дер-Ваальсово взаимодействие $V_{vdw}(r_{ij})$. Порядок связи описывает многочастичные эффекты с помощью модификации притягивающей короткодействующей части потенциала и зависит от окружения выбранного атома. Расчеты стационарной самоподдерживающейся детонации в образцах конечного размера проведены с использованием техники движущегося окна наблюдения MW-MD [5, 7, 8]. В рамках метода MW-MD, структура ударной волны моделируется внутри расчетной области, движущейся со скоростью детонационной волны. Таким образом, в системе координат МД ячейки фронт детонационной волны (ДВ) неподвижен, а в него втекают несжатые реагенты со скоростью волны детонации. В работе использована АВ модель с барьером реакции $E_b = 0.198$ эВ, который является максимальным, где устойчив одномерный плоский детонационный фронт, при этом скорость самоподдерживающейся детонации составляет $D = 7.51$ км/с [5]. Длина зоны реакции в АВ взрывчатке нанометрового масштаба [3, 4, 5] позволяет провести прямое МД моделирование и получить полные данные о системе (положение и скорость каждого атома). Используя данную информацию, можно восстановить, в том числе химический состав системы в каждый момент времени. Пространственные профили величин, получаемых в подвижной системе, позволяют восстановить временные зависимости превращений в ДВ. При определении концентраций реагентов, продуктов и радикалов использован критерий, предложенный в статье [5].

В работе нами предложена кинетическая модель для описания химических превращений в детонационном фронте. Данная модель позволяет описывать кинетику химического превращения ВВ, в том числе аппроксимировать зависимость химического состава АВ взрывчатки при прохождении детонационного фронта. Однако такое описание кинетики привязано к структуре рассматриваемой детонационной волны и может зависеть от многих факторов, например, геометрия ДВ, режим распространения и т.д..., поэтому для параметризации модели, мы провели серии изохорических МД расчетов термического разложения АВ взрывчатки, варьируя начальную температуру и плотность МД образца. Полученный набор временных профилей химических превращений с соответствующими профилями термодинамических величин точно описывается в предложенной кинетической модели, при этом оптимальные константы скоростей химических реакций кинетической модели определены путем минимизации различия решения кинетических уравнений и результатов серии из нескольких расчетов МД. Оптимальные константы скоростей химических реакций используются для описания превращений в детонационном фронте, а также фронте горения. Разработанная нами модель описывает процессы химических превращений в самоподдерживающейся ДВ, а также в стационарном фронте горения, полученных в МД

2. Кинетическая модель

На основании подробного анализа МД моделирования предполагается, что кинетическая схема содержит реакции диссоциации, цепные реакции, а также трехчастичные взаимодействия двух радикалов с участием третьей частицы:



Введение компоненты радикалов в явном виде, обуславливает рассмотрение еще одного кинетического уравнения, помимо исходного вещества и продуктов реакций. Предлагается упрощенная двухкомпонентная модель для описания кинетических превращений в AB веществе. Описание реакций разложения BB , возможно с учетом реакций первого и второго порядка

$$\dot{n}_f = k_1(0.5 - n_f) - k_b n_f + k_2 n_f (0.5 - n_f), \quad (3)$$

где за концентрацию n_f обозначена относительная молекулярная концентрация вещества, которое считается прореагировавшим. Мы упрощаем схему, полагая, что молекула AB превращается в продукт реакции сразу после разложения. В действительности, в МД расчете могут образоваться радикалы A или B в реакции диссоциации AB , либо молекула A_2 , B_2 в ходе цепного механизма образования продуктов, а также в тройных столкновениях с участием двух радикалов, как показано на схеме (2).

Концентрации химических компонент представлены в безразмерном виде, где количество атомов в молекуле данного типа N_i , $i = A-B, AB, AA-BB$, нормируется на полное число атомов в системе и число атомов в данном типе молекулы $n_i = N_i / (a_i N_{tot})$, где $N_{tot} = N_{A-B} + N_{AB} + N_{AA-BB}$, a_i – число атомов в молекуле данного типа, $a_i = 1$, при $i = A-B$ и $a_i = 2$, при $i = AB, AA-B$; число атомов прореагировавшего вещества $N_f = N_{A-B} + N_{AA-BB}$. Таким образом, максимально возможная молекулярная концентрация двухатомных частиц равна 0.5 от атомарной концентрации. Уравнение кинетики записывается для вещества в фиксированном объеме, для констант 2-го порядка учет роста плотности в константе скорости реакции производился домножением на текущую безразмерную плотность AB вещества из МД расчета. Здесь и далее плотность указана $\rho = \rho_D / \rho_0$ в единицах плотности $\rho_0 = 1.3 \text{ г/см}^3$ из МД расчета, где ρ_D обозначена плотность рассматриваемого вещества в г/см^3 . Константы скорости реакций рассчитывались с использованием закона Аррениуса с модификацией предэкспоненциального множителя, введением степенной зависимости от температуры с подбираемым показателем степени:

$$k_i = \Lambda_i \left(\frac{T}{T_D} \right)^{y_i} \exp \left(- \frac{E_i^{(a)}(\rho)}{RT} \right), \quad i = 1, 2, b, \quad (4)$$

где температура $T_D = 10^4 \text{ К}$ – размерный фактор, зависимости температуры и плотности используются из МД расчетов. Скачком меняющиеся параметры, высокие плотность, давление, температура внутри детонационного фронта определяют специфический характер реакций путей реакций. Предлагается эмпирическая зависимость барьера реакций от плотности вещества

$$E_i^{(a)}(\rho) = E_i^{(a)} \frac{(\rho - 2.74)^2}{(\rho - 2.74)^2 + (\rho / \rho_i^{(G)})^{y_i^{(\rho G)}}}, \quad (5)$$

где $E_i^{(a)}$, $\rho_i^{(G)}$, $y_i^{(\rho G)}$ – произвольные параметры, а зависимость в числителе отражает отсутствие барьеров реакций при безразмерной плотности вещества равной 2.74, что соответствует МД моделированию изотермического сжатия AB вещества при температуре $T = 40 \text{ К}$.

3. МД моделирование изохорического термического разложения AB вещества

Для подготовки расчетов генерировался молекулярный ГЦК кристалл в узлах которого находятся AB молекулы, объем кристаллической элементарной ячейки 0.141 нм^3 , с соответствующей плотностью ρ_0 , при нулевом давлении и температуре $T = 40 \text{ К}$. Концентрация атомов при плотности ρ_0 составляет $n_0 = 5.67376 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В расчетах использовался МД

образец АВ взрывчатки в периодической расчетной ячейке размерами $L_x \times L_y \times L_z = 10 \times 10 \times 8$ нм³, характерное полное число атомов МД образце $N \approx 30000$. Вещество приводилось в нагретое состояние с использованием термостата Ланжевена за времена порядка 10 пс, после чего термостат отключался. МД моделирование показало, что в результате подготовки образцов, доли молекул A_2 и B_2 от общего количества атомов $\lambda_{AA-BB} = N_{AA-BB} / N_{tot}$ оставались меньшими 5×10^{-3} на момент отключения термостата. Таким образом подготовлен набор образцов при различных температурах в кельвинах:

$$T_0 \in \{1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550, 1600, 1650\} \quad (6)$$

Данные температуры выбраны с целью ускорить начало реакций термического разложения АВ.

Для подбора коэффициентов $\rho_i^{(G)}$, $y_i^{(\rho G)}$ проведена серия МД моделирования процессов изохорического термического разложения для различных плотностей модельной взрывчатки АВ. Рассматриваются следующие наборы плотностей для формирования выборок расчетов в поиске оптимальных констант скоростей химических реакций:

$$\rho \in \{1, 1.25, 1.5, 1.75, 1.95, 2, 2.5\}, \quad (7)$$

$$\rho \in \{0.25, 0.33, 0.5, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 1.95, 2, 2.5\}, \quad (8)$$

$$\rho \in \{0.33, 0.5, 1\} \quad (9)$$

При моделировании изохорического разложения при высоких плотностях $\rho > \rho_0$ по окончании подготовки МД образцов по вышеописанной схеме, нарушалось условие малости доли продуктов. Это объясняется более скорым началом реакций, чем в образцах плотности ρ_0 , поэтому подготовка образцов с большими плотностями иным образом. При генерации кристаллической решетки молекулы помещались в узлы ГЦК кристалла с постоянной решетки $a = a_0 \sqrt[3]{\rho}$ соответствующей плотности ρ , где $a_0 = 0.522$ нм – постоянная решетки кристалла с плотностью ρ_0 . Размер системы был фиксирован $L_x \times L_y \times L_z = 10 \times 10 \times 8$ нм³, число атомов в системе менялось в диапазоне $N_{tot} \approx 30 \div 132$ тысяч атомов. С помощью термостата Ланжевена с температурой $T_0 = 1400$ К и временем действия $2 \div 8$ пс МД образцы приводились в начальное состояние. Начальная дисперсия скоростей атомов в генерируемом кристалле соответствовала температурам порядка 2400 К. При моделировании разреженного АВ вещества ($\rho < \rho_0$) схема подготовки образца использовалась такая же, как для плотности ρ_0 , с увеличением поперечных размеров L_x и L_y в 2 раза. Из результатов МД моделирования получены временные зависимости температуры, доли прореагировавшего вещества в расчетном образце. Размер моделируемой системы выбирался для выполнения условия статистически значимого числа молекул A_2 и B_2 уже при доле $\lambda_{AA-BB} \approx 10^{-2}$.

4. Оптимизация кинетических коэффициентов и описание химической кинетики в детонационном фронте и фронте горения

4.1. Обучения модели кинетики, поиск оптимальных скоростей реакций

Для применения описанной в п.1 к кинетической модели предлагается метод многомерной оптимизации, где варьируются свободные параметры нашей модели. Подбор коэффициентов химической реакции производился с использованием симплексного алгоритма минимизации Нелдера – Мида [12]. Размерность поискового пространства составила $N_d = 15$ и равна числу варьируемых параметров: $\Lambda_i, E_i^{(a)}, y_i, \rho_i^{(G)}, y_i^{(\rho G)}$, где $i = 1, 2, b$. В качестве

целевой функции используется среднеквадратичное отклонение подгоняемых зависимостей от расчетов МД моделирования по всей выборке, где элементом выборки является отдельный МД расчет (6)–(9) термического разложения AB вещества

$$Z = \frac{1}{N} \sum_k \sum_{t_{i,k}} \frac{\left[n(t_{i,k})_k^{(MD)} - n(t_{i,k})_k^{(fit)} \right]^2}{n(t_{i,k})_k^{(MD)} + n(t_{i,k})_k^{(fit)} + \varepsilon}, \quad (10)$$

где $\varepsilon = 10^{-4}$; k – индекс отвечающий за суммирование по каждому МД расчету данной выборки; $\{t_{i,k}\}$ – моменты времени выдачи параметров k -го МД расчета выборки; N – полное число точек во всех расчетах выборки. Шаг выдачи результатов расчета τ для плотностей $\rho < 1.75$ составлял $\tau = 0.3$ пс, $\rho \geq 1.75$ – $\tau = 0.07$ пс соответственно. В ходе оптимизации параметры оказывающиеся меньшими 10^{-13} по абсолютному значению полагались равными нулю, результаты показали, что $y_b = 0$ во всех расчетах оптимизации. На параметры оптимизации были наложены ограничительные условия: $\rho_i^{(G)} \leq 12$, $y_i \leq 12$. А также заданы ограничения на барьеры реакций $E_i^{(a)}$, путем введения "штрафов" для целевой функции (10)

$$\begin{cases} |E_1^{(a)} - 1.5| > 1, & \text{то } Z = Z + (E_1^{(a)} - 1.5)^2 \\ E_2^{(a)} > 2, & \text{то } Z = Z + (E_1^{(a)} - 2)^2 \\ E_b^{(a)} > 3, & \text{то } Z = Z + (E_1^{(a)} - 3)^2 \end{cases} \quad (11)$$

На значения параметров $y_i^{(\rho G)}$ наложены аналогичные условия

$$|y_i^{(\rho G)} - 1| > 0.5, \text{ то } Z = Z + (y_i^{(\rho G)} - 1)^2 \quad (12)$$

Решение уравнения (3) получались путем численного интегрирования. Начальные условия задавались из начальных состояний соответствующего МД расчета.

Использование описанного алгоритма позволило подобрать оптимальные скорости реакций для описания химических превращений при термическом изохорическом разложении AB вещества (6)–(9). Результаты оптимизации кинетических коэффициентов с использованием кинетики только 1-го порядка приведены в таблице 1, а также с учетом и 1-го и 2-го порядка в таблице 2. При подгонке расчетов выборки (6) параметры влияющие на зависимость барьеров реакций от плотности были исключены из алгоритма оптимизации. Результат подбора параметров при термическом разложении изохорических процессов представлен на рис. 1 для выборки (6) и рис. 2–3, а для выборок (7), (9).

4.2. Описание химической кинетики в детонационном фронте и фронте горения

Расчеты стационарной детонации в образцах конечного размера проведены с использованием техники MW-MD. В рамках метода движущегося окна наблюдения (MW-MD) [8,9], структура ударной волны моделируется внутри расчетной области, движущейся со скоростью детонационной волны. Таким образом, в системе координат МД ячейки фронт ДВ неподвижен, а в него втекают несжатые реагенты со скоростью волны детонации со скоростью $D = 7.51$ км/с [5]. Пространственные профили величин, получаемых в подвижной системе, позволяют восстановить временные зависимости превращений в ДВ. Зная профиль скорости вещества в подвижной системе координат ДВ вдоль линии распространения плоского фронта

$$v_{Ax}(x_1), \text{ где } x \text{ координата в профиле вдоль оси } X, \text{ используем соотношение } t = - \int_{x_0}^x dx_1 / v_{Ax}(x_1)$$

для определения времени необходимого элементарному объему вещества, чтобы переместиться в точку x из точки x_0 некоторой координаты отсчета.

Таблица 1

**Результат оптимизации скоростей реакции по выборкам (6)–(9)
МД моделирования термического изохорического разложения
AB с использование кинетики 1-го порядка**

Выборка	(6)	(7)	(8)	(9)
Λ_1 [пс ⁻¹]	2.817	3.0737	2.4512	1.9582
$E_1^{(a)}$ [эВ]	1.1161	1.0022	1.2906	1.5440
y_1	–	0.2404	0.216	0.3142
$\rho_1^{(G)}$ [г/см ³]	–	15.6	0.2337	0.0075
$y_1^{(\rho G)}$	0.4198	1.499	1.4379	1.4997
Λ_b [пс ⁻¹]	1.2702	0.0262	0.0014	0.0124
$E_b^{(a)}$ [эВ]	2.727	1.4594	1.9578	2.3986
y_b	–	12	12	0.9277
$\rho_b^{(G)}$ [г/см ³]	–	15.6	15.6	11.4648
Z	0.0017	0.0091	0.0131	0.0052

Таблица 2

**Результат оптимизации скоростей реакции по выборкам (6)–(9)
МД моделирования термического изохорического разложения
AB с использование кинетики 1-го и 2-го порядка**

Выборка	(6)	(7)	(8)	(9)
Λ_1 [пс ⁻¹]	2.8098	0.9779	1.82006	1.8935
$E_1^{(a)}$ [эВ]	1.1154	0.7483	0.6791	1.4698
y_1	–	0.0001	0.2729	0.3139
$\rho_1^{(G)}$ [г/см ³]	–	15.6	2.0591	0.0104
$y_1^{(\rho G)}$	0.4519	0.0001	1.5	1.4966
Λ_2 [пс ⁻¹]	0.4047	3.6575	5.0939	2.3063
$E_2^{(a)}$ [эВ]	1.8552	0.9097	1.8746	2.0409
y_2	–	$< 10^{-13}$	0.1737	1.2794
$\rho_2^{(G)}$ [г/см ³]	–	13.0	13.0	0.3839
$y_2^{(\rho G)}$	1.3744	1.1403	1.499	1.4876
Λ_b [пс ⁻¹]	1.2764	$< 10^{-13}$	$< 10^{-13}$	0.0612
$E_b^{(a)}$ [эВ]	2.7269	–	–	2.2429
y_b	–	–	–	11.79
$\rho_b^{(G)}$ [г/см ³]	–	–	–	15.3257
Z	0.0017	0.00722	0.00914	0.0042

В случае детонации плотность системы оказывается большей ρ_0 все время после прохождения ДВ, предлагаются соответствующие выборки расчетов с плотностями: (7) и (8), сравнительные результаты аппроксимаций фронта детонации и горения с использованием

кинетики 1-го (1-го и 2-го) представлены на рис. 2, *b*, соответствующие значения целевой функции (10) представлены таблице 3.

Таблица 3

Значения целевой функции (10) полученные при аппроксимации фронта ДВ – $Z_d^{(1)}$ и $Z_d^{(2)}$ фронта горения – $Z_c^{(1)}$ и $Z_c^{(2)}$ в модели кинетики 1-го, а также 1-го и 2-го порядка соответственно*

Выборка	(7)	(8)	(9)
$Z_d^{(1)}$	0.0552	0.0828	–
$Z_d^{(2)}$	0.106	0.0393	–
$Z_c^{(1)}$	–	0.0218	0.0181
$Z_c^{(2)}$	–	0.0751	0.0195

*При аппроксимации использованы оптимальные параметры, полученные для расчетов изохорического термического разложения АВ вещества в МД расчетах с разными плотностями (7)–(9)

С использованием MW-MD получен стационарный фронт горения. Расчеты проведены для образца размером $L_x \times L_y \times L_z = 200 \times 8 \times 8 \text{ нм}^3$, с периодическими граничными условиями в направлениях $-y, -z$ перпендикулярных распространению фронта. При этом в АВ веществе волна горения распространяется в сжатом веществе с плотностью $\rho = 1.521 \text{ г/см}^3$. Фронт имеет одномерную плоскую структуру, скорость распространения фронта горения определена аналогично скорости детонации, из условия неподвижности фронта в системе подвижной МД ячейки, а исходное вещество втекло во фронт со скоростью $u_c = 114 \text{ м/с}$. Горение характеризуется разрежением вещества за фронтом, поэтому при аппроксимаций кинетики химических реакций предлагаются наборы плотностей (8) и (9). Результат аппроксимации фронта горения представлен на рис. 3, *b*.

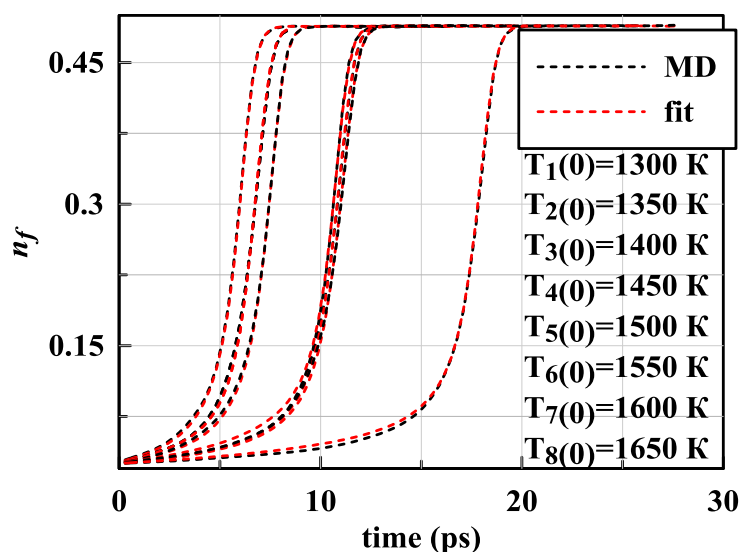


Рис. 1. Аппроксимация зависимостей концентрации прореагировавшего вещества при плотности ρ_0 (6) в АВ модели взрывчатки полученных в МД моделировании изохорического термического разложения и оптимизации скоростей кинетической модели 1-го порядка

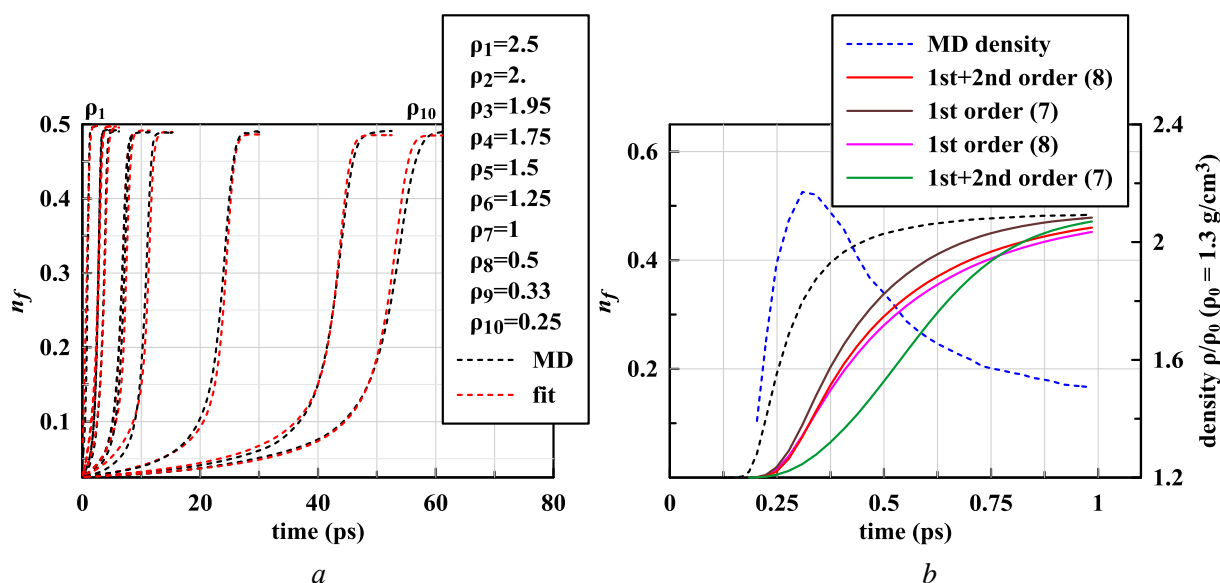


Рис. 2. *a*) Аппроксимация зависимостей концентрации прореагировавшего вещества при наборе плотностей (7) в *AB* модели взрывчатки полученных в МД моделировании изохорического термического разложения и оптимизации скоростей кинетической модели 1-го порядка. *b*) Использование полученных зависимостей скоростей реакций для описания кинетики во фронте ДВ верно описывает конечное состояние системы, однако время реакции в модели, оказывается ниже, чем в МД моделировании, показанного пунктирной линией. Описание кинетики во фронте ДВ с использованием оптимальных констант наиболее точно описывается при использовании расчетов (7) в модели с реакциями 1-го порядка

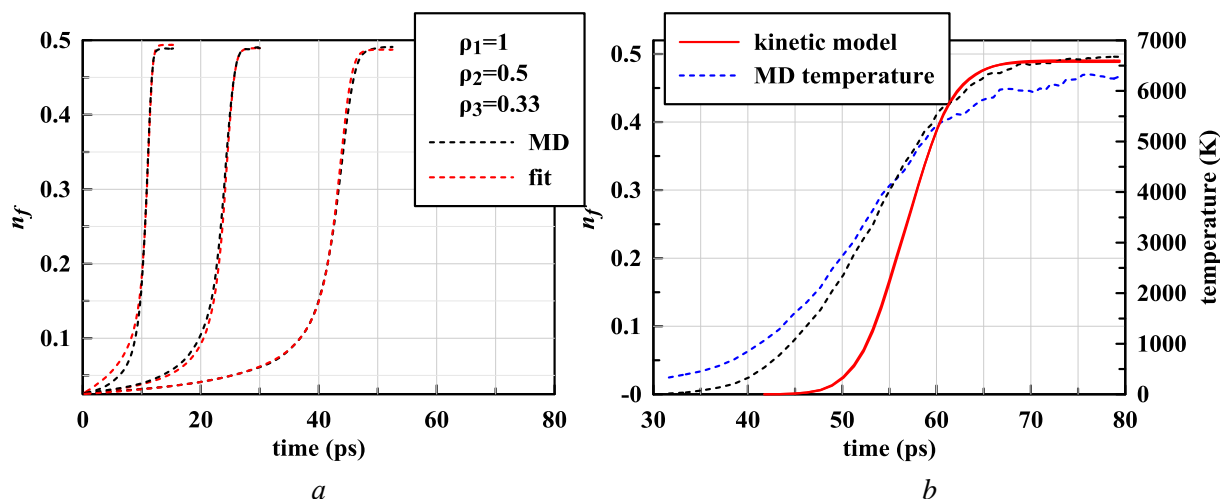


Рис. 3. *a*) Аппроксимация зависимостей концентрации прореагировавшего вещества при наборе плотностей (9) в *AB* модели взрывчатки полученных в МД моделировании изохорического термического разложения и оптимизации скоростей кинетической модели. *b*) При использовании полученной зависимости для описания кинетики во фронте горения кинетическая модель дает значительное большую скорость реакций, чем наблюдается в МД моделировании

Таким образом, алгоритм поиска оптимальных констант реакции состоит из следующих шагов:

1. Поиск оптимальных коэффициентов модели химической кинетики для серии МД расчетов изохорического химического превращения при различных плотностях *AB* взрывчатки (7)–(9).

2. Верификация кинетических коэффициентов полученных на шаге 1 по аппроксимации детонационного фронта, фронта горения соответствующих выборок плотностей из (7)–(9).

5. Заключение

Для описания кинетики реакций во фронте детонации и фронте горения сформулирована простая двухкомпонентная кинетическая модель, которую возможно использовать в гидродинамическом расчете [13, 14]. Константы определяются по данным МД расчетов изохорического термического разложения AB вещества при различных плотностях в системе, при этом с высокой точностью минимизируется различие решения кинетических уравнений и результатов МД моделирования. Кинетическая модель правильно описывает конечное состояние системы при процессах химических превращений в самоподдерживающейся детонационной волне и в стационарном фронте горения, полученных в МД. Однако время реакций детонационном фронте оказывается большим в разработанной кинетической модели, а в случае фронта горения меньшим, чем в МД моделировании. Мы провели подробный анализ МД расчетов с использованием развитой модели кинетики.

Анализ МД расчетов изохорического термического разложения AB вещества показал, что преобладают цепные механизмы образования продуктов $A + AB \rightarrow A_2 + B + 3 eV$ и $B + AB \rightarrow B_2 + A + 3 eV$, при этом радикалы, в основном образующиеся в результате температурных флуктуаций, инициируют реакции с образованием продуктов, что приводит к локальному выделению тепла и увеличению температуры. В случае фронта горения, диффузия тепла и радикалов приводят к уширению фронта, а значит увеличению общего времени сгорания AB вещества.

В МД моделирования фронта детонации реакции происходят преимущественно по механизму диссоциации реагентов AB в мощном скачке во фронте ДВ на радикалы A^* и B^* , которые затем соединяются в продукты A_2 и B_2 в процессе трехчастичных столкновений по схеме (2). Вклад цепных реакций в формирование продуктов имеет меньшее значение в детонационном фронте по сравнению с реакциями во фронте горения. Анализ скоростей реакций модели кинетики, в совокупности с результатами МД моделирования, способствует расширению понимания механизмов и путей химических реакций. Несмотря на простоту, разработанная модель способна воспроизводить химические превращения в АВ-модели.

Литература

1. Wildon Fickett., William C. Davis Detonation // University of California. p. 386, 1979.
2. John H. S. Lee The detonation phenomenon // Cambridge University Press. p. 388, 2008.
3. Sergeev O., Yanilkin A. Molecular dynamics simulation of the burning front propagation in PETN // Journal of physics: Conference Series. Vol. 500, 2014.
4. Сергеев О.В., Янилкин А.В. Молекулярно-динамическое моделирование движения фронта горения в монокристалле ТЭНа // Физика горения и взрыва. Т. 53, 2014.
5. Brenner D.W., Elert M.L., White C.T. Shock Compression in Condensed Matter 1989 // Elsevier Science Publishers. Amsterdam, P. 263, 1990.
6. Brenner D.W., Robertson D.H., Elert M.L., White C.T. // Phys. Rev. Lett. 70, 2174, 1993.
7. Zhakhovsky V.V., Budzevich M.M., Landerville A.C., Oleynik I.I., White C.T. // Phys. Rev. E, 90, 033312, 2014
8. Anisimov S.I., Zhakhovsky V.V., Fortov V.E. // JETP Lett. Vol. 65, p. 755, 1997.
9. Zhakhovsky V.V., Nishihara K., Anisimov S.I. // Phys. Rev. Lett. Vol. 66, p. 99, 1997.
10. Zhakhovsky V.V., Zybin S.V., Nishihara K., Anisimov S.I. // Phys. REv. Lett. 83, 1175, 1999.
11. Zhakhovsky V.V., Budzevich M.M., Oleynik I.I., White C.T. // Phys. Rev. Lett. 107, 135502, 2011.
12. Nelder J.A., Mead R. A simplex method for function minimization // Computer Journal. Vol. 7, pp. 308–313, 1965.
13. Медин С.А., Паршиков А.Н. Моделирование мезоструктуры течения при распространении детонации в гетерогенных ВВ // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 9. 6с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-9/articles/127/>
14. Паршиков А.Н., Лоцицкий И.М. Численное моделирование кумулятивного эффекта в микроканале взрывчатого вещества // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2011. Т.11. 6с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2011-11/articles/180/>

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2015 г.