

شبیه‌سازی تجزیه حرارتی RDX با استفاده از دینامیک مولکولی واکنشی

عباس لطیفی^۱، سید حمید احمدی^{۲*}، علی خانلر خانی^۳، منوچهر فتح الهی^۴

۱- دانشجوی دکترا ۲- دانشیار، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران ۳- استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی ایران ۴- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
(تاریخ وصول: ۹۶/۹/۱، تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲۶)

چکیده

با تحریک سیکلو تری متیلن تری نیترامین (RDX) از طریق اعمال دما یا ضربه و سایش مکانیکی، واکنش تجزیه با سرعت بسیار زیاد اتفاق می‌افتد. برای شبیه‌سازی آغازش RDX از تکنیک دینامیک مولکولی و کد محاسباتی LAMMPS با میدان نیروی واکنشی ReaxFF-Ig استفاده شد. تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم نسبت به زمان برای ۵ دمای مختلف تا زمان ۳ نانوثانیه محاسبه شد. محصولات حاصل از تجزیه سیستم در هنگردهای NVT و NVE برای مقادیر مختلفی از دما و انرژی تحریک آغازش گرمایی تعیین شدند. انرژی فعال‌سازی طبق معادله آرنیوس برابر 24.13 Kcal/mol و حداقل دمای لازم برای تشکیل مولکول هیدروژن در تجزیه سیستم با دما 2500 K بوده و زمان تشکیل آن برای چندین حالت محاسبه شد. بیشترین مقدار تولید نیتروژن و هیدروژن در 3000 K و زمان لازم برای تکمیل واکنش تجزیه برای دمای 2500 K ، برابر 2000 پیکوثانیه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، موج شوک، سیکلو تری متیلن تری نیترامین، لمپس، آغازش، هنگرد.

Simulation of Thermal Decomposition of RDX by Reactive Molecular Dynamics

A. Latifi¹, S. H. Ahmadi^{2*}, A. Khanlarkhani³, M. Fathollahi⁴

Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran

(Received: 11/22/2017, Accepted: 1/16/2018)

Abstract

By stimulating Cylotrimethylenetrinitramine (RDX) through exerting temperature or mechanical impact or friction, decomposition reaction occurs at very high rate. Molecular dynamic technique and LAMMPS code with ReaxFF-Ig were employed to simulate initiation of RDX. Potential energy variations of the system were calculated over time for five different temperatures up to 3 nanoseconds and the products of decomposed system respect to time were determined at each stage of stimulation for different values of temperature and thermal initiation stimulation energy in NVE and NVT ensembles. The activation energy of decomposition was calculated $24.13 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ through Arrhenius equation. The minimum needed temperature to produce hydrogen molecules with temperature decomposition was about 2500 K and production times for several conditions were calculated. The amount of nitrogen and hydrogen production were increased with raising temperature and reached maximum at 3000 K . Maximum values of nitrogen and hydrogen production were at 3000 K . The time required to complete the decomposition reaction was 2000 picosecond at 2500 K .

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Shock Wave, RDX, LAMMPS, Initiation, Ensemble.

* Corresponding Author E-mail: ahmadi@ccerci.ac.ir

۱- مقدمه

حرکت ذرات هستند. مقادیر این کمیت‌ها برای مواد مختلف، قبل از تجزیه، با روش‌های تجربی اندازه‌گیری شده و از طریق محاسبات نیز تعیین شده‌اند. با روابط تحلیلی نشان داده شده که افزایش در انرژی درونی یک سیستم ناشی از برخورد موج شوک، متناسب با افزایش سرعت حرکت ذرات ناشی از اعمال موج شوک است.

$$E_{int} = 0.5u^2 \quad (2)$$

وجود نقص‌های بلوری مختلف در مواد پرنرژئی، احتمال تشکیل نقاط داغ^۳ را افزایش می‌دهند. گازهای محبوس شده در نقاط داغ در اثر اعمال موج شوک متراکم شده و دما در این نقاط به شدت افزایش می‌یابد. میزان این دما وابسته به حجم نقص، میزان فشار موج شوک و سایر پارامترهای تجربی است. در رابطه (۳)، نسبت گرمای ویژه در فشار ثابت C_p به گرمای ویژه در حجم ثابت C_v است. مطابق رابطه (۳)، میزان دمای منتقل شده به ماده منفجره با در نظر گرفتن میزان افزایش فشار مشخص خواهد شد [۳].

$$T_2 = T_1(P_2/P_1)^{((\gamma-1)/\gamma)} \quad (3)$$

در مواد با ساختار بلور واحد^۴ به دلیل عدم امکان تشکیل این نقاط داغ، انرژی لازم برای آغازش خیلی بیشتر است. به عبارتی دیگر، با تشکیل نقص بلوری در این مواد و همچنین گیر افتادن حباب‌های هوا در حین فشردن این مواد به شکل قرص (که همراه با کاهش دانسته است) منجر به حساس شدن این مواد و کاهش انرژی لازم برای تجزیه می‌شود. برای مواد با ساختار بدون نقص، عامل اصلی آغازش، برخورد مولکول‌ها با یکدیگر (و یا گونه‌های گازی یا جامد ناشی از تجزیه ماده قبل از آن) و شروع تجزیه در آن‌ها است.

برای آغازش این ماده از اعمال موج شوک استفاده می‌شود که فشار (یا سرعت) این موج باید بیشتر از مقدار بحرانی باشد و در مقادیر کمتر از آن، تجزیه آبی صورت نخواهد گرفت (مسیر واکنش مطلوب نخواهد بود).

برای ایجاد موج شوک آغازکننده، از دو روش کلی استفاده می‌شود:

الف) استفاده از مواد منفجره اولیه محبوس در یک استوانه یک‌طرفه باز: در این حالت مواد منفجره اولیه حساس از طریق ایجاد اصطکاک یا جرقه الکتریکی تجزیه شده و محصولات گازی داغ حاصل از آن با سرعت بالا به قرص منفجره ثانویه برخورد و نفوذ کرده و افزایش دما در ماده ثانویه، منجر به تجزیه آن می‌شود.

بنابراین دمای گاز برخوردکننده که متناسب با سرعت آن است، عامل مهمی در آغازش قرص منفجره ثانویه می‌باشد.

ب) استفاده از فلایر^۵ (صفحه پران)

در این حالت، معمولاً یک صفحه پران با ابعاد میکرونی، عمدتاً پلیمر مقاوم به دما، از طریق یک مولد پلاسما یا لیزر به سمت قرص منفجره ثانویه غیر حساس شتاب داده می‌شود. اگر سرعت این صفحه

ماده سیکلو تری متیلن تری نیترامین یا RDX به‌عنوان ماده منفجره ثانویه کاربرد زیادی در ساخت اقلام ناریه تجاری و نظامی دارد که می‌تواند با ایمنی خوب، انرژی زیادی را آزاد کند. آغازش (شروع واکنش) تجزیه‌ای در این ماده می‌تواند با اعمال گرما و افزایش دما به میزان بیشتر از حد بحرانی، عملی شود. واکنش انجام‌یافته از نوع تجزیه خودبه‌خودی مولکول در حالت جامد بوده و مقدار زیادی گرما (۲۶۹/۴ KCal/mol) آزاد می‌کند. در انواع اقلام انفجاری این ماده، به‌صورت خالص یا مخلوط با اجزای دیگر، در حالت جامد و پرس شده به شکل قرص مورد استفاده قرار می‌گیرد. در عمل برای آغازش این ماده، از اعمال موج شوک استفاده می‌شود. موج شوک باعث تراکم در این ماده شده و دما در نواحی کوچکی از این ماده به شدت افزایش پیدا می‌کند. این ماده در حالت جامد در یک شبکه بلوری ارتورومبیک (گروه فضایی Pbca) قرار دارد که از ۸ مولکول، معادل با ۱۶۸ اتم، تشکیل شده و پارامترهای شبکه بلور واحد آن به شرح زیر است [۱].

$$a = 13.182, b = 11.574, c = 10.709 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

در شکل (۱) نمایی از شکل ساختاری مولکول RDX و سلول واحد آن نشان داده شده است. بر اساس محاسبات انجام شده و شواهد تجربی، اولین مرحله در تجزیه این مولکول، شکست پیوند ضعیف N-NO₂ و آزاد شدن NO₂ است [۶ و ۸].

موج شوک یا تراکم یک تغییر ناگهانی و یا ناپیوستگی در یک سری کمیت‌های ترمودینامیکی مانند فشار، دما و چگالی سیستم می‌باشد. این موج از طریق روش مکانیکی یا انفجاری تولید و در محیط مورد مطالعه منتشر می‌شود. وقتی که یک شیء یا اختلال سریع‌تر از اطلاعاتی که در سیال انتشار دارد حرکت کند، شار نزدیک اختلال، فرصت تغییر چندان و یا خروج از مسیر را ندارد. در موج شوک، خواص سیال اعم از چگالی، فشار، دما سرعت و عدد ماخ تقریباً به‌صورت آبی تغییر می‌کنند.

ضخامت موج شوک در هوا حدود ۲۰۰ nm است که در مقیاس پویس آزاد متوسط^۱ یک مولکول گاز می‌باشد. این موج وقتی تشکیل می‌شود که سرعت انتشار اختلال بیشتر از سرعت انتشار طولی صوت در آن محیط باشد. در شکل (۲) تغییرات در فشار، دانسیته و حجم یک سیستم (ذرات) نسبت به مکان (یا زمان) که تحت موج شوک قرار گرفته شده و پارامترهای آن از حالت ۱ به حالت ۲ تبدیل شده، نشان داده شده است. برای توصیف انتشار موج شوک در یک ماده، از معادله هوگونیوت^۲ استفاده می‌شود [۲]:

$$U = C_0 + S_u \quad (1)$$

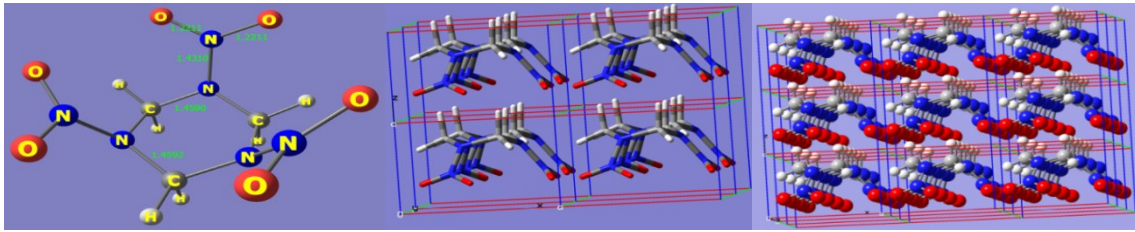
در این معادله، کمیت‌های U ، نشان‌دهنده سرعت موج شوک، C_0 ، سرعت انتشار طولی صوت در ماده، S یک ثابت تجربی و u سرعت

3- Hot Spots
 4- Single Crystal
 5- Flyer

1- Mean Free Path
 2- Hugoniot

تخریب در قرص منفجره انجام شد [۵ و ۴].

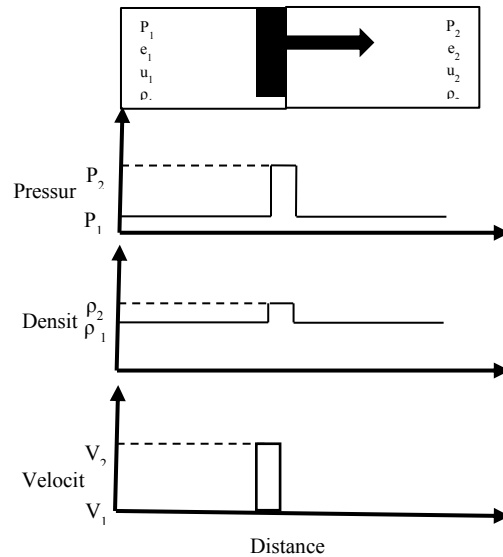
پران (به عنوان پیشانی موج شوک) بیشتر از حد بحرانی باشد، تجزیه و



شکل ۱- شکل ساختاری مولکول α -RDX (سمت چپ)، سلول واحد 8RDX (وسط) و سیستم 64RDX (سمت راست).

۱۹-۱۴]. این تکنیک می تواند رویدادهای انجام شده در مقیاس مولکولی و اتمی را با توجه به میدان نیروی^۳ معرفی شده برای مولکول RDX با دقت های متفاوتی پیش بینی کند. میدان نیروی واکنشی، ReaxFF^۴، یک پتانسیل پیوندی جدید و نوین است که اجازه می دهد تکنیک دینامیک مولکولی را برای شبیه سازی مدل های بزرگ تر و پیچیده تر واکنش های شیمیایی مورد استفاده قرار دهیم. نتایج حاصل از آن از نظر دقت با روش های مکانیک کوانتومی قابل مقایسه است. در تکنیک دینامیک مولکولی با استفاده از ReaxFF، از نظریه مرتبه پیوند استفاده می شود که در آن در یک ساختار بزرگ، مرتبه پیوند بین تمامی اتم ها در هر گام زمانی شبیه سازی محاسبه می شود. به این ترتیب، شکست یا تشکیل یک پیوند جدید قابل بررسی است. از سال ۲۰۰۳ استفاده از ReaxFF برای مواد منفجره ثانویه (عناصر C, H, O, N) گزارش شده است [۱۵ و ۱۹]. از سال ۲۰۱۱ به منظور افزایش دقت در نتایج محاسبات، سهم برهمکنش های دوربرد تصحیح شده در ReaxFF اعمال و با نسخه جدید تحت عنوان ReaxFF-Ig منتشر شد [۲۰ و ۲۱]. از سال ۲۰۱۳ با اعمال ضرایب جدید مربوط به عناصر فلزی، از ReaxFF برای ترکیبات ترمیتی (واکنش سوخت فلزی با یک اکسید فلزی دیگر) استفاده شده است [۲۲]. در کارهای محققین قبلی، اثر موج شوک بر مولکول RDX ابتدا به صورت افزایش دما در یک ناحیه (تعدادی مولکول) بررسی شده است. اثرات مربوط به نقص بلوری و همچنین صفحه برخوردکننده بلور با موج با تکنیک دینامیک مولکولی شبیه سازی شده است. همچنین، تأثیر برخورد موج شوک با سیستم به صورت برخورد تعدادی مولکول RDX با مولکول های دیگر با سرعت های مختلف بررسی شده است [۱۹-۱۷]. سرعت برخورد مولکول ها، معادل با سرعت موج شوک فرض شده است.

از سال ۲۰۰۳ استفاده از تکنیک موج شوک چند مقیاسی^۵ بر مواد مختلف (معمولی و پرانرژی) در آزمایشگاه ملی لاورنس لایورمور (LLNL) آمریکا توسط Reed و همکارانش شروع شد که در آن برای یک سیستم نسبتاً بزرگ، کمیت های مختلف معادله هوگونیوت (میزان



شکل ۲- تغییرات در فشار، دانسیته و حجم یک سیستم (ذرات) نسبت به مکان (یا زمان) که تحت موج شوک قرار گرفته شده و پارامترهای آن از حالت ۱ به حالت ۲ تبدیل می شود.

در سیستم ماده منفجره - موج شوک (ناحیه تحت موج شوک) تغییر در کمیت های دما و فشار بسیار زیاد بوده و این تغییرات در محدوده زمانی بسیار کم در مقیاس اتمی اتفاق می افتند. مرتبه این تغییرات در حدود چند گیگا پاسکال و دمای بیش از ۲۵۰۰ K در بازه زمانی کمتر از یک میکروثانیه برای یک سیستم واقعی (در مقطع طولی کمتر از ۱ mm) است. در حالت ماکرو (سیستم واقعی)، سرعت پیشرفت انفجار (تخریب ساختار) در قرص بدون نقص RDX بیشتر از ۸۵۰۰ متر در ثانیه است. با فرض خطی بودن روند تجزیه در طول قرص، محدوده زمانی تغییرات باید در مقیاس فمتوثانیه باشد.

در روش های تجربی از تکنیک طیف بینی وابسته به زمان^۱، برای ثبت رویدادها در مقیاس مولکولی استفاده می شود [۶ و ۷]. از روش های مبتنی بر تابعت چگالی^۲ (DFT) و محاسبات کوانتومی، رفتار تجزیه مولکول تنها (یا دوتایی یا بلور واحد) در تحقیقات مختلف استفاده شده است [۸-۱۳]. برای بررسی رویدادها در مقیاس مولکولی، سلول واحد و سوپر سلول این ماده از تکنیک دینامیک مولکولی استفاده شده است [۱ و

3- Force Field

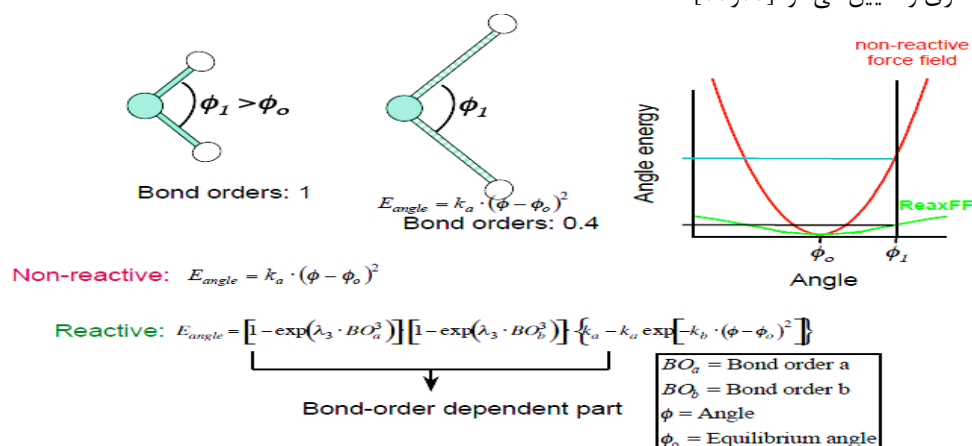
4- ReaxFF (Reactive Force Filed)

5 - Multiscale Shock Technique (MSST)

1- Time-Resolved Spectroscopy

2- Density Functional Theory

تراکم، تغییر در سرعت ذرات، فشار و غیره) با صحت قابل مقایسه با مقادیر تجربی، شبیه‌سازی و تعیین می‌شود [۲۳ و ۲۴].



شکل ۳- مقایسه تابع پتانسیل خمشی بین اتم‌ها برای میدان نیروی واکنشی و غیر واکنشی و همچنین انرژی نسبت به زاویه پیوندی آن‌ها.

از نوع آزاد و متن‌باز بوده که توسط آزمایشگاه ملی سندیا^۳ ارائه شده است [۲۶ و ۲۷]. از نرم‌افزار گرافیکی آزاد مثل وی‌ام‌دی^۴ برای پردازش اطلاعات خروجی استفاده شد [۲۸].

۳-۲- پتانسیل‌های مورد استفاده

در دینامیک مولکولی، برای مدل کردن یک سیستم مولکولی، احتیاج به مکان (f)، اندازه حرکت (p=mv)، بار الکتریکی (q) و اطلاعات پیوندی مثل طول، انواع زاویه پیوندی و غیره می‌باشد. مجموعه‌ی نیروهای دخیل در حرکت سیستم میدان نیرو است که از مجموع پتانسیل‌های پیوندی و غیر پیوندی تشکیل شده است.

میدان نیروی واکنشی، پتانسیل مربوط به واکنش‌های شیمیایی است که در آنجا، پیوندها گسسته یا به هم متصل می‌شوند و در نهایت ساختار شیمیایی جدید از ذرات یا مولکول‌های سیستم حاصل می‌شود. این میدان‌های نیرو، توسط ون دوین و همکارانش [۲۹ و ۳۰] در موسسه صنعتی کالیفرنیا، توسعه و گسترش یافته است. کارایی آن‌ها نیز از طریق آزمایش‌های تجربی و هم از طریق محاسبات کوانتومی تقریبی، توسط چندین مقاله تایید شده است [۲۵ و ۳۱]. به‌منظور پر کردن شکاف بین مکانیک کوانتومی و میدان نیروی تجربی^۵ از میدان نیروی واکنشی استفاده می‌شود.

میدان نیروی واکنشی مربوط به یک سیستم مولکولی را به‌صورت رابطه (۴) می‌توان نوشت که در آن سهم برهمکنش‌های ممکن بین ذرات با یکدیگر آورده شده است [۳۰].

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{ip}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{3conj}} + \quad (4)$$

$$E_{\text{tors}} + E_{\text{4conj}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{H-bod}} + E_{\text{charge-equilibration}}$$

تابه‌حال در ایران شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تأثیر موج شوک بر مواد معمولی مثل آرگون انجام شده و این تحقیق شروعی برای تأثیر موج شوک بر مواد پراثری است [۳۶ و ۳۷]. هدف از این تحقیق، بررسی رویدادها در سطح مولکولی و تغییرات پیوند با اعمال دمای بالا در زمان خیلی کوتاه بر نمونه ماده RDX بر اساس دینامیک مولکولی واکنشی است.

۲- جزئیات شبیه‌سازی

۲-۱- ساختار مورد استفاده

برای انجام شبیه‌سازی ابتدا ساختار سلول RDX بر اساس ساختار سلول واحد (با استفاده از نتایج کریستالوگرافی XRD برای RDX) برای دو سیستم 8RDX و 64RDX ساخته شد [۲۵]. این ساختارها به ترتیب از ۱۶۸ و ۱۳۴۴ اتم تشکیل شده است.

شبیه‌سازی بر روی هر دو سیستم انجام شد. نانوذره 64RDX با تکثیر سیستم 8RDX در هر بعد به میزان ۲ واحد ایجاد شده و ابعاد فیزیکی آن به شرح زیر است:

$$a = 26.364, b = 23.148, c = 21.418 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

دانشیته این نانوذره بر اساس جرم مولکولی RDX و حجم سلول فوق معادل ۱/۸۰۶ g/ml می‌باشد. در تمامی محاسبات از شرایط مرزی دوره‌ای^۱ استفاده شده است.

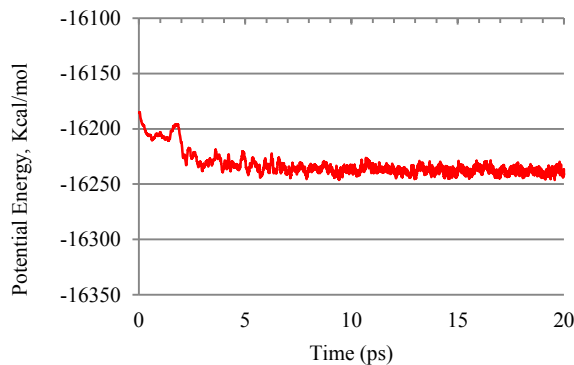
۲-۲- نرم‌افزارها

کلیه شبیه‌سازی‌ها در این تحقیق با کد محاسباتی LAMMPS^۲ انجام شده که یک بسته نرم‌افزاری دینامیک مولکولی است. این نرم‌افزار

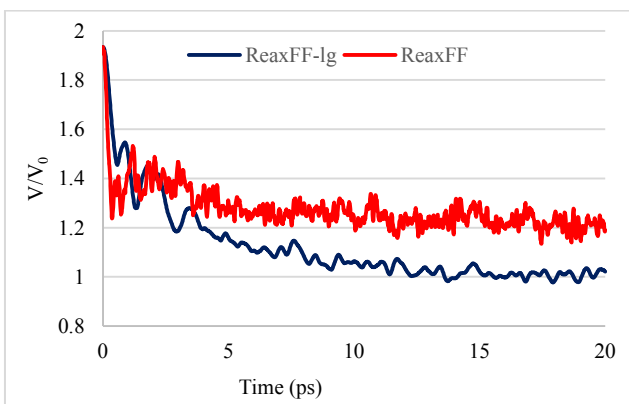
3 - Sandia International Laboratories
 4 - VMD (Visual Molecular Dynamics)
 5 - EFF (Empirical Force Filed)

1 - Periodic Boundary Conditions
 2 - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

از طرفی دیگر، برای بررسی مناسب بودن پتانسیل (میدان نیرو) انتخابی و همچنین رساندن دمای سیستم از صفر به 300 K در فشار یک اتمسفر، از هنگرد^۲ NPT (شرایطی که در آن تعداد ذرات، فشار و دما ثابت است) استفاده شد. با این شبه سازی، تغییرات در حجم سیستم در دما و فشار ثابت محاسبه می شود. نتایج این محاسبات با استفاده از میدان نیروی واکنشی (عادی و تصحیح برد بلند) برای سیستم 8RDX در شکل (۵) نشان داده شده است. مشاهده می شود که پتانسیل ReaxFF-Ig حجم سیستم را با دقت بالاتری نسبت به ReaxFF محاسبه می کند. سیستم محاسبه شده با این روش نسبت به مقدار اندازه گیری شده با روش XRD برای دو میدان نیروی فوق به ترتیب معادل 0.8% و 2.1% بیشتر است. به عبارتی دیگر با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig، مقدار دانسیته با انحراف 0.81% از مقدار تجربی محاسبه شده است. این نتیجه با نتیجه گزارش شده گودارد^۳ (انحراف 0.82%) مطابقت خیلی خوبی دارد [۲۰].



شکل ۴- تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم 8RDX در طول زمان ۲۰ پیکوثانیه و گام زمانی 0.1 فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.



شکل ۵- تغییرات در حجم سیستم 8RDX محاسبه ای نسبت به نتایج تجربی در طول زمان ۲۰ پیکوثانیه و گام زمانی 0.1 فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل های ReaxFF-Ig و ReaxFF.

در معادله (۴)، E_{sys} انرژی کل یک سیستم مورد مطالعه بوده و بقیه پارامترها به ترتیب مربوط به انرژی پیوندی، انرژی جفت الکترون غیر پیوندی، انرژی ظرفیت بالا و پایین یک اتم، انرژی ظرفیت، انرژی خمشی، انرژی سیستم مزدوج سه تایی، انرژی پیچشی، انرژی سیستم مزدوج چهار تایی، انرژی کولونی، انرژی واندروالس، انرژی پیوند هیدروژنی و انرژی مربوط به تعادل بار بین اتمها است که از طریق آن، مرتبه پیوند لحظه ای در هر بازه زمانی محاسبه می شود، است. در شبه سازی با استفاده از میدان نیروی واکنشی ReaxFF، پتانسیل حاکم بین اتمها تغییر کرده و در نتیجه سهم سایر انرژیها نیز تغییر خواهد کرد. در شکل (۳) پتانسیل خمشی بین دو اتم برای میدان نیروی واکنشی و غیر واکنشی مورد مقایسه قرار گرفته است. تغییرات انرژی ناشی از خمش پیوند در ReaxFF برخلاف میدان نیروی غیر واکنشی کم بوده و به واقعیت نزدیک است. پیچیده شدن معادله پتانسیل مربوطه، طولانی شدن محاسبات و همچنین افزایش در دقت را به همراه دارد. سرعت محاسبات با میدان نیروی واکنشی نسبت به محاسبات کوانتومی حدود یک میلیون برابر سریع تر و حدود 50 برابر کندتر از میدان نیروی غیر واکنشی است [۲۴].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بهینه سازی ساختار

ساختار انتخاب شده از سلول واحد گزارش شده از طریق داده های بلورشناسی نیاز به بهینه سازی دارد که در آن سطح انرژی پتانسیل سیستم از طریق الگوریتم افت مداوم^۱ با تغییر در چیدمان هندسی ذرات سازنده و انتخاب موقعیت بهینه ذرات، به حداقل ممکن می رسد. برای حداقل کردن انرژی سیستمها از دستورات خط شماره (۱-۴) در کد ورودی لمپس استفاده شد. مطابق دستور خط (۴) تلورانس انرژی باید به صفر و نیرو باید به 10^{-8} برسد.

- | | | |
|-----------|--|-----|
| fix | 1 all nve | (۱) |
| fix | 2 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-8 param.qeq | (۲) |
| min_style | cg | (۳) |
| minimize | 0.0 1.0e-8 1000 10000 | (۴) |

در شکل (۴) تغییرات انرژی پتانسیل این سیستم در طول زمان ۲۰ پیکوثانیه نشان داده شده است. تغییرات بسیار محدود در انرژی پتانسیل سیستم نسبت به زمان شبه سازی نشان دهنده پایداری نسبی موقعیت اتمهای سازنده سیستم نسبت به یکدیگر است. از مختصات اتمها در نقطه حداقل انرژی به عنوان فایل ورودی در تمامی مراحل شبه سازی استفاده شد. برای بقیه سیستمهای مورد استفاده نیز از الگوی مشابهی استفاده شد.

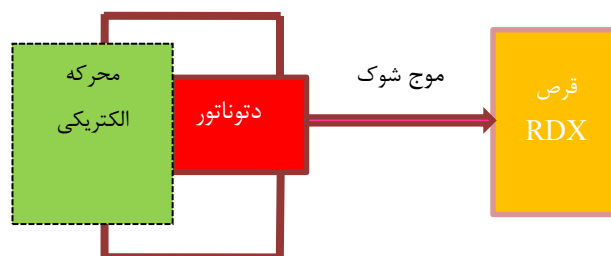
2- Ensemble
3- A. Goddard

1- Conjugate Gradient

۳-۲- شیوه اعمال دما

برای شبیه‌سازی اعمال موج شوک بر این ساختار از هنگرد NVT و NVE در محاسبات استفاده شد که در آن به ترتیب کل ساختار در یک حمام دمایی فرضی (شرایط دما، حجم و تعداد ذرات ثابت) با دماهای مختلف به مدت ۱ تا ۳ نانوثانیه و هنگرد ایزوله (NVE، شرایط انرژی، حجم و تعداد ذرات ثابت) با مقادیر مختلف انرژی گرمایی در مدت یک پیکوثانیه قرار داده شد. دماهای انتخاب‌شده، معیاری از دمای القاشده ناشی از تأثیر موج شوک بر ماده منفجره RDX است. محدوده دما از ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ K انتخاب شده است.

درواقع، این دما، معیاری از قدرت موج شوک است که از طریق یک دتوناتور^۱ تامین می‌شود. برای القاء دما در آغازش ماده RDX از طریق یک دتوناتور از مدل شکل (۶) استفاده شد که در آن دتوناتور از طریق یک محرکه الکتریکی یا مکانیکی تحریک شده و موج شوک خروجی از آن (به‌صورت القای دما و شارش انرژی گرمایی) باعث آغازش قرص RDX می‌شود.



شکل ۶- مدل مفهومی از نحوه آغازش ماده منفجره RDX از طریق القای موج شوک با استفاده از یک دتوناتور الکتریکی.

۳-۳- تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم

ابتدا سیستم 8RDX در ۵ حمام دمایی مختلف فرضی (هنگرد NVT) قرار داده شد و تغییرات در انرژی پتانسیل نسبت به زمان در چندین دمای مختلف با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig در مدت ۳ نانوثانیه با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه محاسبه و نتایج آن در نمودار شکل (۷) برای ۲۰۰ پیکوثانیه نشان داده شده است. داده‌های سیستم در هر ۱۰۰ گام زمانی (معادل ۱۰ فمتوثانیه) میانگین‌گیری و ثبت شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای حمام (دمای القاشده به سیستم که معادل موج شوک قوی‌تر است)، اولاً سیستم پس از تغییرات به حالت پایدارتری رسیده (مولکول‌های حاصل از تجزیه پایدارترند) و ثانیاً، تغییرات در انرژی پتانسیل (معادل تجزیه مولکولی) در زمان‌های کوچک‌تری از شروع القاء دما مشاهده شده است. به‌عبارتی‌دیگر، با توجه به اینکه مولکول‌های حاصل از تجزیه پایدارتر از ماده اولیه هستند، سرعت تجزیه بیشتر بوده است.

۳-۴- مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم در دماهای مختلف

برای بررسی تغییرات در پیوندها (شکست یا تشکیل) از اطلاعات ذخیره‌شده برای فواصل لحظه‌ای اتم‌ها و الگوریتم مرتبه پیوند در هر بازه زمانی استفاده شد. برای این محاسبات از یک کد جداگانه مخصوص محاسبه مولکولی تحت C⁺⁺ استفاده شد. با پیشرفت زمان شبیه‌سازی، ذرات حد واسط به‌مرور به گونه‌های پایدارتر تبدیل می‌شوند و در نتیجه کاهش سطح انرژی پتانسیل سیستم مشاهده

می‌شود. در شکل (۸) آنالیز شیمیایی ذرات حاصل از تجزیه سیستم RDX در طول زمان شبیه‌سازی از ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ پیکوثانیه برای ۵ دمای مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش در زمان القای دما (برای یک دمای ثابت) تعداد ذرات به‌مرور بیشتر شده است. همچنین در زمان ثابت، با افزایش دما، تعداد نسبی ذرات حاصل از تجزیه زیاد شده است. تعداد ذرات پایداری مثل آب و نیتروژن، با افزایش دما و زمان القای دما افزایش نسبی داشته است. نتایج تجربی تجزیه گرمایی این ماده نیز عمدتاً به مولکول‌های پایدار منجر می‌شود. وابستگی زمان تجزیه کامل سیستم نسبت به دمای مورد مطالعه در جدول (۱) آورده شده است.

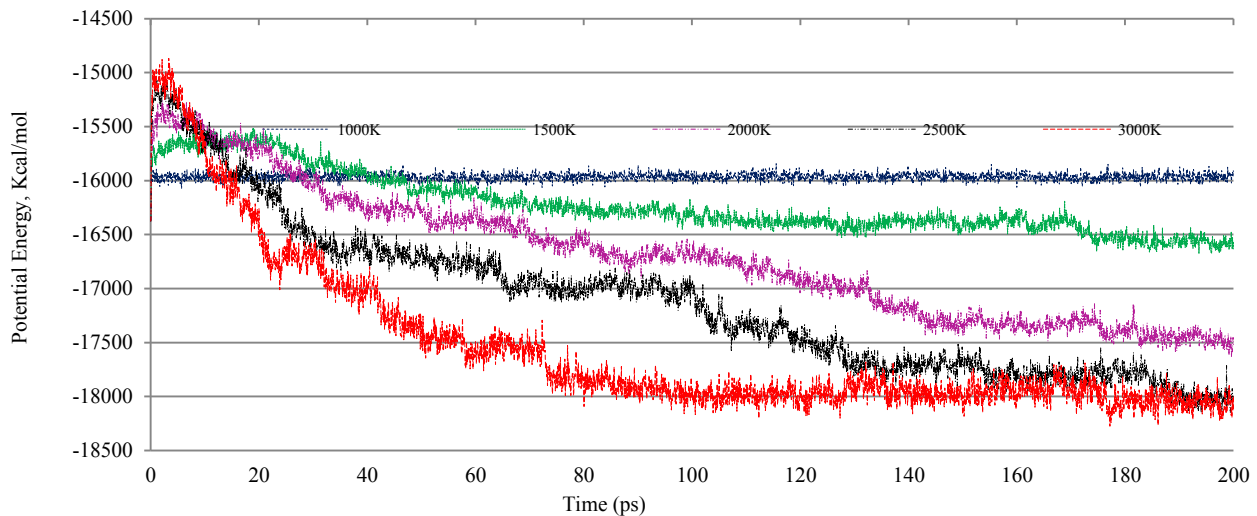
جدول ۱- وابستگی زمان تجزیه کامل سیستم نسبت به دمای مورد مطالعه.

دمای سیستم، کلوین	زمان تجزیه کامل سیستم، پیکوثانیه
۱۰۰۰	۲۸۸۱/۴
۱۵۰۰	۴۲
۲۰۰۰	۲/۵
۲۵۰۰	۱/۲
۳۰۰۰	۰/۱۶

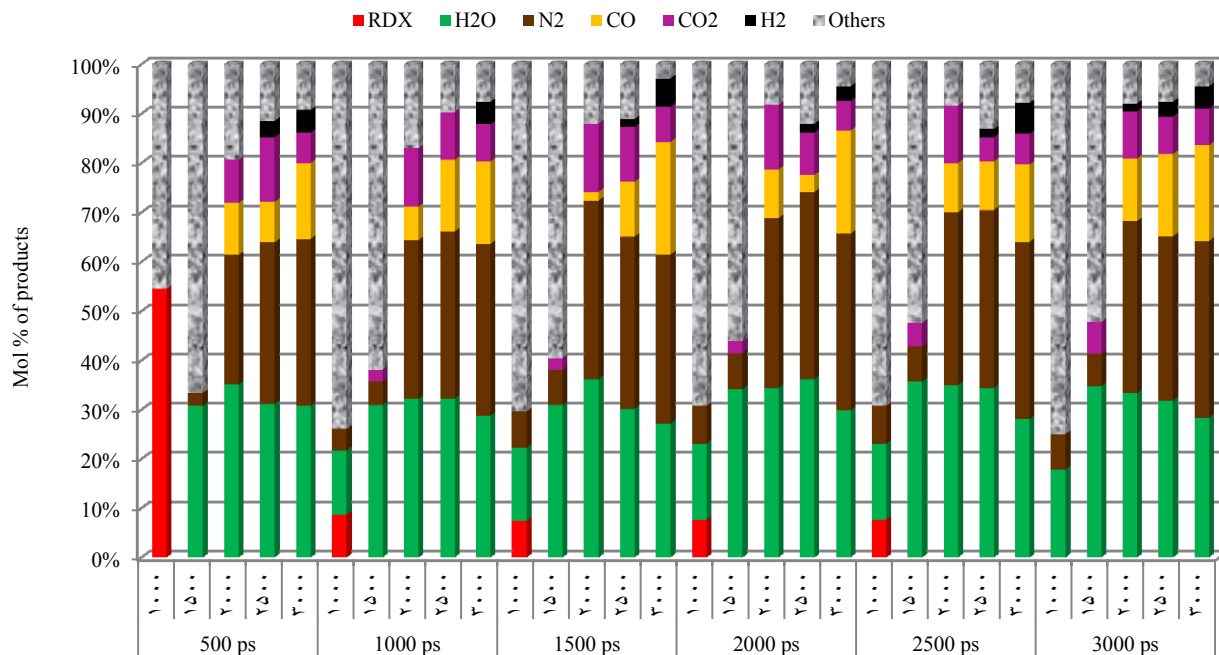
بیشترین مقدار آب در زمان‌های مختلف شبیه‌سازی، برای دمای ۲۰۰۰ K و ۲۵۰۰ K بود. میزان نیتروژن و هیدروژن تولیدی با افزایش دما افزایش یافته و در دمای ۳۰۰۰ K بیشترین مقدار است. برای آگاهی از نحوه شروع و پیدایش مولکول‌های مختلف، مراحل اولیه تجزیه سیستم در زمان ۸ و ۲۰ پیکوثانیه مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج آن در شکل (۹) نشان داده شده است. در زمان ۲۰ پیکوثانیه، تجزیه کامل سیستم برای دماهای بالاتر مشاهده شده ولی برای دمای ۱۰۰۰ K و ۱۵۰۰ K تجزیه هنوز کامل نشده است.

در دمای ۱۰۰۰ K و ۸ پیکوثانیه، هیچ نوع تجزیه (شکست و یا تشکیل پیوند) در سیستم مشاهده نمی‌شود. در زمان ۸ پیکوثانیه و دمای ۱۵۰۰ K تجزیه مولکول و تشکیل مولکول‌های جدید آغاز شده است. در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ K در همین بازه زمانی، تجزیه کامل سیستم مشاهده می‌شود. اولین مولکول پایدار که در زمان ۸ پیکوثانیه و دمای ۲۰۰۰ K مشاهده شد، آب است. مقدار نیتروژن با افزایش دما زیاد شده و در بازه زمانی انتخابی، هیدروژن مشاهده نمی‌شود.

1- Detonator



شکل ۷- تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم RDX (برحسب Kcal/mol) با هنگرد NVT در مدت ۲۰۰ پیکوثانیه با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig در چندین حمام دمایی مختلف.

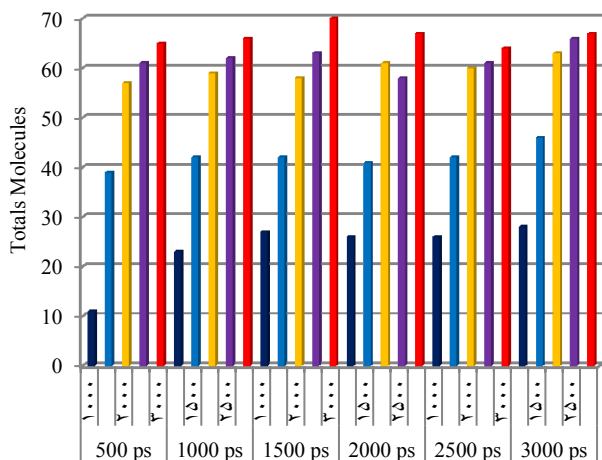


شکل ۸- توزیع ذرات سازنده سیستم 8RDX در بازه زمانی ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ پیکوثانیه برای چندین دمای مختلف با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.

تعداد ذرات افزایش می‌یابد. این مراحل آغازین در یک سیستم واقعی، شروع واکنش تجزیه و گسترش آن در کل سیستم است. عامل گسترش و انتشار این واکنش شیمیایی گرمای حاصل از واکنش و همچنین تعداد مولکول‌های حاصل از تجزیه است. با توجه به اینکه فشار سیستم تابعی از تعداد ذرات سازنده است، افزایش دما منجر به افزایش در تعداد ذرات پراورژی شده و بنابراین شرایط آغازگری مناسب‌تر خواهد بود.

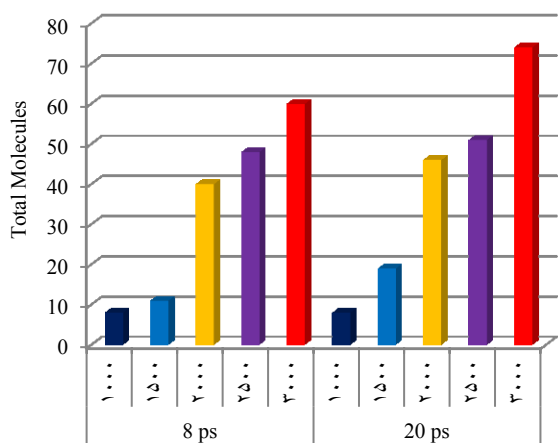
از روش‌های مختلفی برای پیش‌بینی محصولات حاصل از انفجار استفاده شده و با نتایج دینامیک مولکولی با پتانسیل ReaxFF مورد مقایسه قرار گرفته است [۳۲ و ۳۳]. نتایج گزارش شده در این تحقیق که با پتانسیل دقیق ReaxFF-Ig انجام شده است، مطابقت خیلی خوبی با نتایج قبلی داشته است.

در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب تعداد مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم در زمان ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ و همچنین ۸ و ۲۰ پیکوثانیه پیکوثانیه نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش در دمای انتخابی،



شکل ۱۰- تعداد کل ذرات سازنده سیستم 8RDX در بازه زمانی ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ پیکوثانیه برای چندین دمای مختلف با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.

با توجه به اینکه تجزیه یک مولکول منجر به آزاد شدن انرژی شده و گسترش واکنش‌های بعدی را به دنبال دارد، لذا یافتن زمان اولین مولکول تجزیه‌شده، دقیق‌تر از روش مورد استفاده توسط استراچان^۳ است [۱۹]. مقدار تجربی این کمیت با استفاده از تکنیک DSC و روش کسینجر^۴ به میزان ۳۲/۲۴ Kcal/mol گزارش شده است [۳۵ و ۳۴]. مقدار انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده در این پژوهش، برای یک نانوذره بدون نقص کریستالی بوده و قابلیت مقایسه با روش‌های تجربی (نمونه چند ساختاری) را ندارد.



شکل ۱۱- تعداد کل ذرات سازنده سیستم 8RDX در زمان ۸ و ۲۰ پیکوثانیه برای چندین دمای مختلف با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.

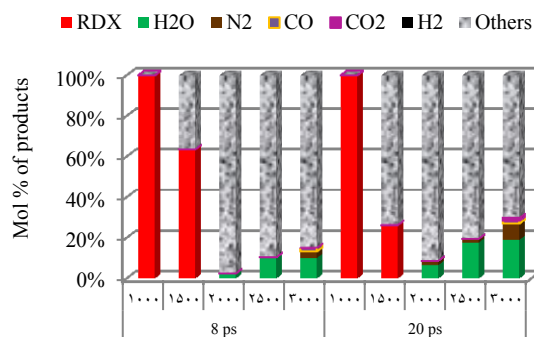
سایر ذرات حاصل از تجزیه سیستم 8RDX (ذرات حد واسط و کل مولکول‌هایی غیر از آب، نیتروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و هیدروژن تحت عنوان Others معرفی شده در شکل ۹)) نسبت به زمان در دماهای مختلف تغییرات زیادی پیدا می‌کنند.

در شکل (۱۲) متوسط جرم مولکولی^۱ (M.M.M) سایر ذرات حاصل از تجزیه سیستم 8RDX نسبت به دما در ۲ بازه زمانی مختلف نشان داده شده است. با افزایش دمای حمام و همچنین گذشت زمان، جرم میانگین کاهش یافته است. به عبارتی دیگر، سیستم به سمت تعادل (ایجاد ذرات پایدار و جرم مولکولی کمتر) در حال پیشرفت است. برای مراحل آغازش واکنش و پیشرفت آن، ذرات با جرم کمتر، با افزایش فشار در سیستم نقشی اساسی دارند.

برای تعیین انرژی فعال‌سازی واکنش تجزیه سیستم 8RDX، از معادله آرنیوس^۲ استفاده شد.

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی (E_a)، لگاریتم طبیعی عکس زمان تجزیه (معادل ثابت سرعت) اولین مولکول RDX تجزیه‌شده نسبت به عکس دما مطابق شکل (۱۳) رسم شد. از روی شیب منحنی این نمودار مقدار انرژی فعال‌سازی معادل ۲۴/۱۳ Kcal/mol تعیین شد. با تکنیک دینامیک مولکولی و استفاده از شیب منحنی کاهش انرژی پتانسیل و زمان تغییر انرژی برای ۵ دمای مختلف و استفاده از معادله آرنیوس، مقدار انرژی فعال‌سازی برای این ماده را برای ۲ دانسیته مختلف ۰/۲۱ و ۲/۱۱ g/ml به ترتیب به میزان ۲۶/۶ و ۲۳ Kcal/mol محاسبه شده است [۱۹].



شکل ۹- توزیع ذرات سازنده سیستم 8RDX در بازه زمانی ۸ و ۲۰ پیکوثانیه برای چندین دمای مختلف با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.

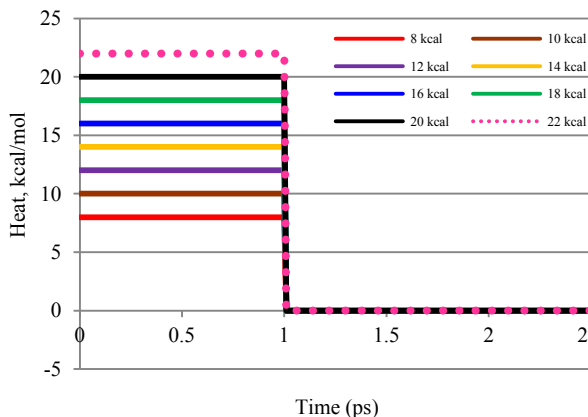
1- Mean Molecular Mass
 2- Arrhenius

3- Strachan
 4- Kissinger

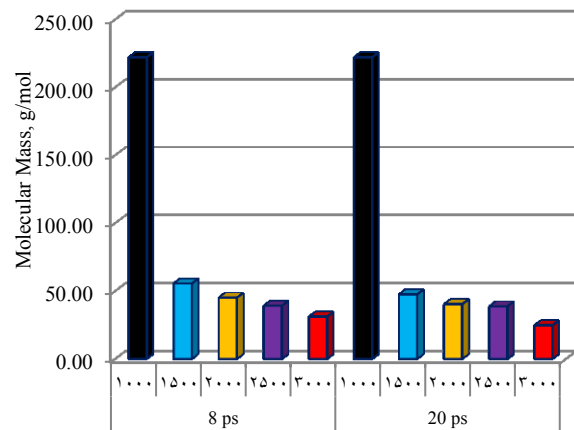
حرارتی در هر گام زمانی شبهه سازی از ۸-۲۲ Kcal/mol به مدت ۱ پیکوثانیه اعمال و پس از این زمان، عامل انرژی از سیستم حذف شد. در این مدل فرض شده که ماده منفجره RDX در یک ظرف ایزوله با حجمی معادل حجم ماده با دیواره های کاملاً عایق حرارتی قرار داده شده و انرژی فوق به صورت متقارن در مدت ۱ پیکوثانیه به این سیستم تخلیه می شود. اتفاقات ایجاد شده در سطح مولکولی و تغییرات در پیوندها از لحظه انتقال انرژی با گام زمانی ۱۰۰ معادل ۱۰ فمتوثانیه میانگین گیری و ثبت شد. با توجه به سرعت بالای انتقال انرژی و پیگیری رویداد بعدی در بازه زمانی چند پیکوثانیه، شرایط آدیاباتیک کامل برای این مدل فرض شده است. تغییرات در دمای القاشده به سیستم و انرژی پتانسیل (متوسط در هر ۱۰ فمتوثانیه) فشار متوسط در هر پیکوثانیه و در نهایت گونه های شیمیایی ناشی از تجزیه، متوسط در هر ۲۰ فمتوثانیه مورد بررسی قرار گرفت.

در شکل (۱۵) تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم نسبت به زمان برای چندین انرژی محرکه مختلف (شرایط مختلف آغازش) نسبت به زمان نشان داده شده است. برای انرژی محرکه ۱۲ Kcal و کمتر، تغییرات در میزان انرژی پتانسیل سیستم خیلی محدود بوده و نشان دهنده تغییرات خیلی محدود در پیوندهای سازنده سیستم است. به عبارتی دیگر، برای مقادیر انرژی کمتر از ۱۲ Kcal سرعت تجزیه در سیستم به حدی کند است که در زمان متعارف شبهه سازی قابل صرف نظر است. افزایش اولیه در انرژی پتانسیل مربوط به شکست پیوندهای RDX (شکست ضعیف ترین پیوند $N-NO_2$) است.

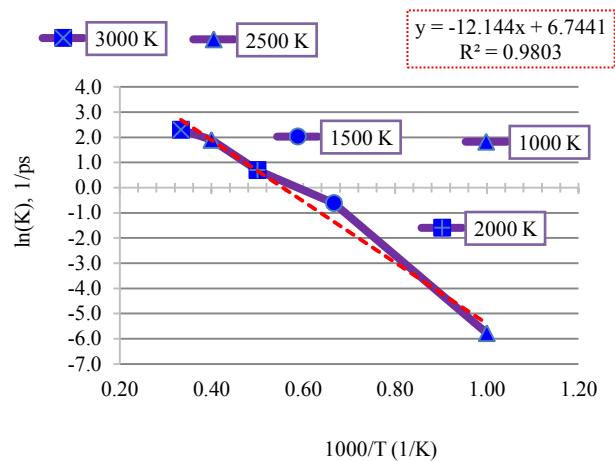
در شکل (۱۶) تغییرات در دمای القاشده به سیستم که ناشی از شارش انرژی گرمایی محرکه به مدت یک پیکوثانیه است، نشان داده شده است. با افزایش انرژی تحریک، دمای سیستم افزایش سریع و بیشتری داشته و همچنین سریع تر به مقدار ثابت خود می رسد (تعادل سیستم). دمای القاشده در زمان یک پیکوثانیه برای محرکه انرژی و همچنین حداکثر دمای سیستم پس از شارش انرژی در شکل (۱۷) نشان داده شده است.



شکل ۱۴- روش اعمال انرژی گرمایی به سیستم 64 RDX، انرژی دهی به مدت ۱ پیکوثانیه و سپس قطع انرژی تا ۲/۵ پیکوثانیه.



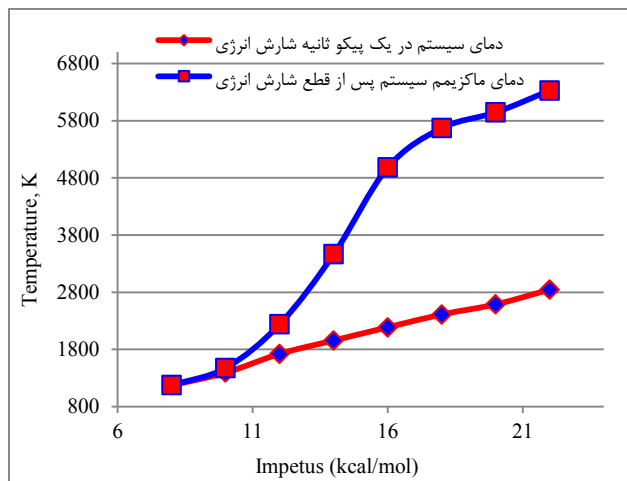
شکل ۱۲- نمایش متوسط جرم مولکولی (M.M.W) سایر ذرات سازنده سیستم 8RDX در زمان ۸ و ۲۰ پیکوثانیه برای چندین دمای مختلف با گام زمانی ۰/۱ فمتوثانیه با استفاده از پتانسیل ReaxFF-Ig.



شکل ۱۳- نمایش تغییرات لگاریتم طبیعی عکس زمان (زمانی که در آن اولین مولکول RDX در سیستم 8RDX تجزیه می شود، برحسب پیکوثانیه) نسبت به عکس دما.

۳-۵- اثر اعمال انرژی حرارتی به سیستم

از نگاهی دیگر، اعمال موج شوک به یک سیستم، انتقال انرژی حرارتی (غیر از انرژی انتقالی ذرات، Fix Heat) به ذرات سازنده سیستم در بازه زمانی بسیار کوتاه است. این انرژی ابتدا منجر به افزایش در انرژی پتانسیل سیستم شده و در نهایت منجر به شکست پیوندهای قبلی و تشکیل پیوندهای جدید می شود. با تشکیل پیوندهای جدید و ایجاد مولکول های پایدار، کاهش در انرژی پتانسیل مشاهده شد. ثابت ماندن تغییرات در انرژی پتانسیل و مولکول های حاصل از تجزیه نسبت به زمان، نشان دهنده رسیدن سیستم به پایان واکنش و پایداری است. در این شبهه سازی از یک سیستم مدل شامل 64 RDX (معادل ۸ سلول واحد، تکثیر ۲ سلول واحد در راستای محورهای x، y و z) استفاده شد. مطابق شکل (۱۴) ابتدا به سیستم در چندین مرحله مجزا انرژی

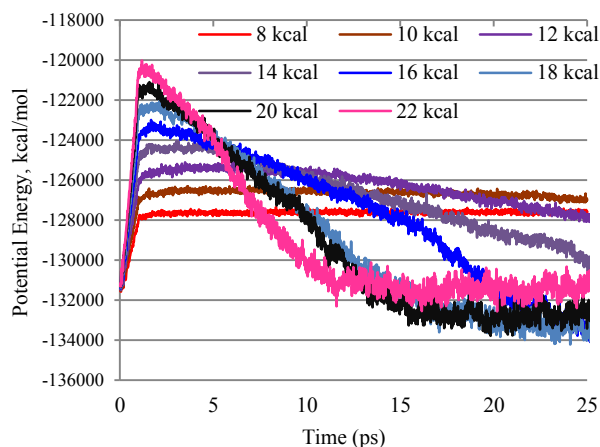


شکل ۱۷- نمایش دمای القاشده به سیستم 64RDX ناشی از شارش انرژی گرمایی محرکه در مدت یک پیکوثانیه و همچنین حداکثر دمای ایجادشده در سیستم (ناشی از آزاد شدن انرژی).

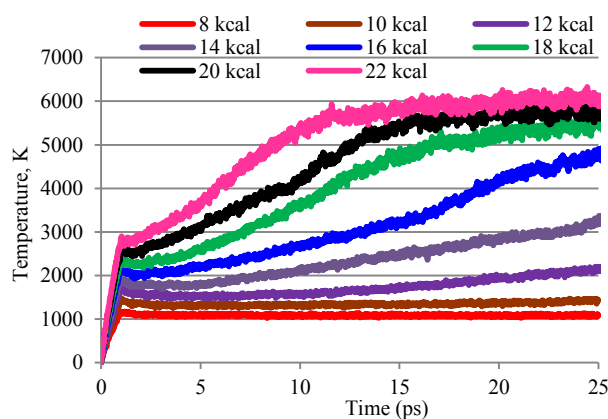
پیدایش گونه‌های پایدار CO_2 و N_2 برای مقادیر انرژی محرکه 16 Kcal و بالاتر، از زمان ۵ پیکوثانیه و بیشتر مشاهده شده و میزان آن وابسته به انرژی ورودی و زمان نمونه‌برداری است. پیدایش ۲ مولکول پایدار CO و CO_2 برای انرژی محرکه 20 Kcal از زمان ۵ پیکوثانیه و بیشتر به طور هم‌زمان شروع شده، با گذشت زمان برای مقادیر انرژی محرکه 14 Kcal در حال مشاهده بوده و همچنین سهم CO نسبت به CO_2 با گذشت زمان و افزایش در انرژی بیشتر شده است. برای تشکیل گونه سبک H_2 به مقادیر انرژی محرکه حداقل 16 Kcal و زمان ۲۰ پیکوثانیه نیاز است. وجود این گونه، به واسطه واکنش مجدد آن با اکسیژن محیط و گونه‌های اکسیدکننده، اهمیت خیلی زیادی در میزان کل انرژی خروجی دارد.

در شکل (۱۹) تعداد کل مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم 64RDX با مقادیر مختلف انرژی محرکه (انرژی گرمایی) نشان داده شده است. با افزایش تعداد ذرات ناشی از تجزیه، جرم مولکولی متوسط محصولات مطابق شکل (۲۰) کاهش داشته است. کم بودن جرم مولکولی متوسط ذرات ناشی از تجزیه سیستم و همچنین زیاد بودن تعداد آن، نشان‌دهنده افزایش در قدرت آغازش و همچنین قدرت خروجی سیستم است.

با افزایش در تعداد ذرات ناشی از تجزیه سیستم، انتظار می‌رود که فشار ایجادشده در سیستم نیز افزایش داشته باشد. فشار متوسط سیستم (برای مقادیر مختلفی از انرژی محرکه گرمایی در ۱ پیکوثانیه) میانگیری شده و نتایج آن در شکل (۲۱) نشان داده شده است. افزایش فشار و همچنین زمان به تعادل رسیدن آن در سیستم با قدرت محرکه آغازش متناسب بوده است.

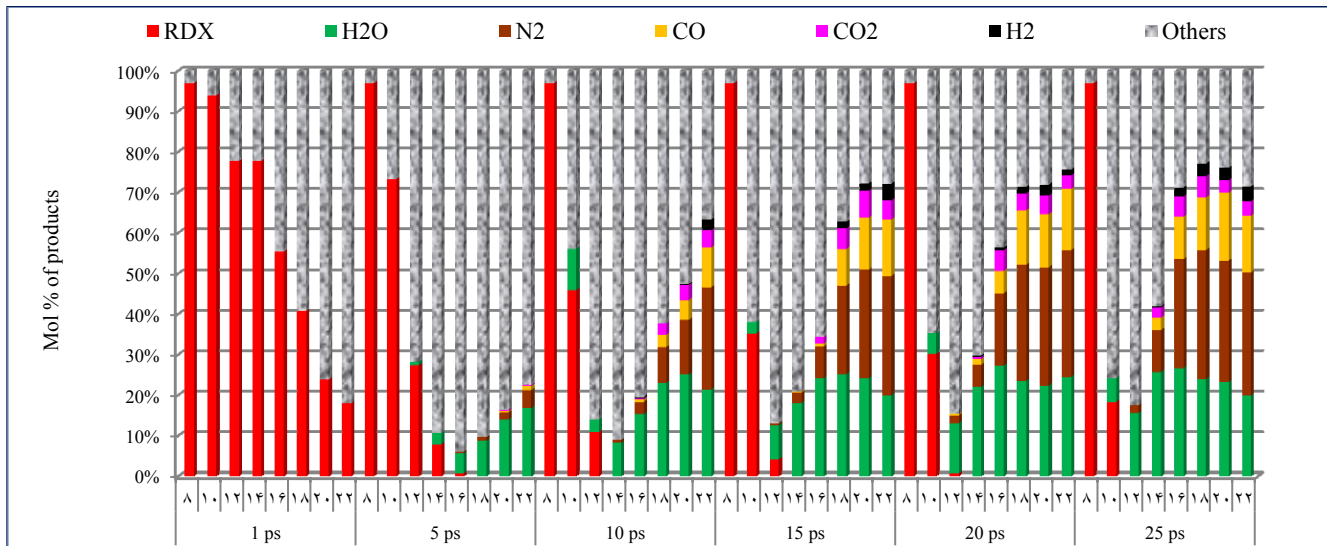


شکل ۱۵- مقایسه تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم 64RDX نسبت به زمان که با چندین انرژی محرکه مختلف به مدت یک پیکوثانیه تحریک شده است.

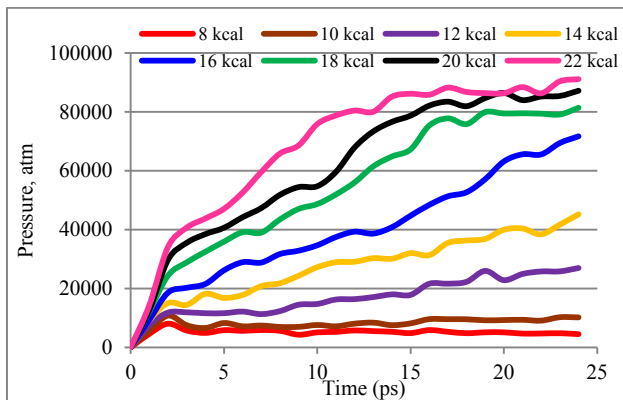


شکل ۱۶- مقایسه دمای القاشده به سیستم 64RDX نسبت به زمان که با چندین انرژی محرکه مختلف به مدت یک پیکوثانیه تحریک شده است.

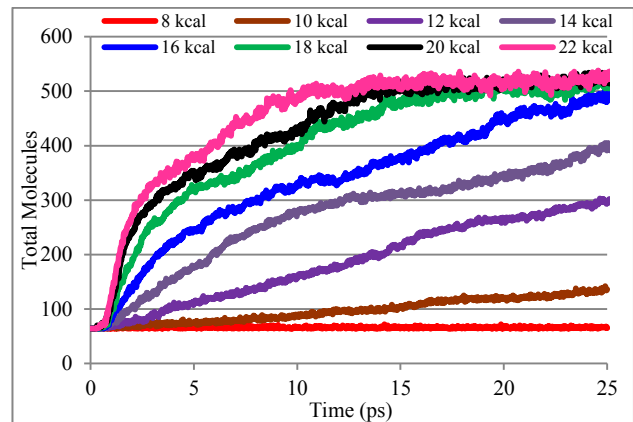
افزایش دمای القایی متناسب با میزان شارش انرژی گرمایی به سیستم بوده و افزایش دما پس از قطع منبع انرژی، ناشی از تشکیل پیوندهای جدید و آزاد شدن انرژی پتانسیل و تبدیل آن به انرژی جنبشی ذرات بوده است. در شکل (۱۸) نتایج حاصل از شبیه‌سازی تجزیه سیستم 64RDX با مقادیر مختلف انرژی محرکه (انرژی گرمایی) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در بازه زمانی ۱ پیکوثانیه (زمان القای انرژی گرمایی)، برای هیچ‌یک از مقادیر انرژی، تجزیه کامل سیستم اتفاق نمی‌افتد. برای انرژی گرمایی کمتر از 12 Kcal تجزیه کامل سیستم (حذف کل RDX) در بازه زمانی ۲۵ پیکوثانیه اتفاق نمی‌افتد و گونه پایداری مثل آب پس از ۱۰ پیکوثانیه در حال پیدایش است. در بازه زمانی ۱۰ پیکوثانیه و بالاتر، برای مقادیر انرژی 14 Kcal و بیشتر، کل مولکول‌های RDX تجزیه شده و سهم گونه‌های حد واسطه (یا Others) با افزایش در انرژی القایی، کاهش یافته است.



شکل ۱۸- مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم 64RDX در چندین بازه زمانی مختلف که به مدت یک پیکوثانیه انرژی گرمایی با مقادیر مختلف به آن‌ها منتقل و سپس منبع انرژی قطع شده است.



شکل ۲۱- تغییرات در فشار متوسط سیستم 64RDX نسبت به زمان که به مدت یک پیکوثانیه تحت مقادیر مختلفی از محرکه گرمایی قرار گرفته و سپس عامل انرژی قطع شده است.

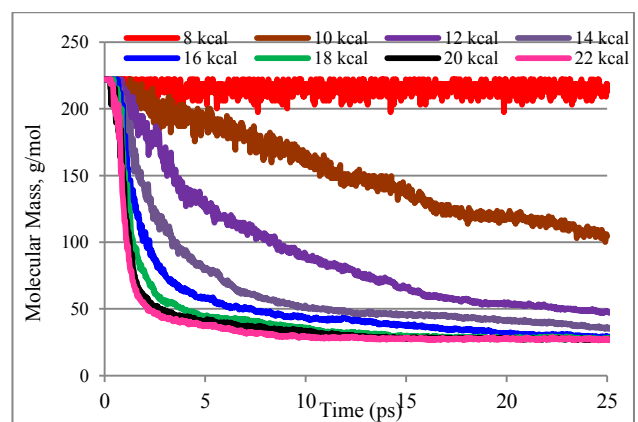


شکل ۱۹- مقایسه تعداد کل مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم 64RDX در چندین بازه زمانی مختلف که به مدت یک پیکوثانیه انرژی گرمایی به آن‌ها منتقل و سپس قطع شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از تکنیک دینامیک مولکولی و پتانسیل ReaxFF-Ig برای اولین بار رویدادهای شیمیایی در مقیاس مولکولی یک ماده منفجره ثانویه مثل RDX در مقیاس زمانی فمتوثانیه مورد بررسی قرار گرفت. با تکنیک‌های تجربی موجود، آگاهی از این تغییرات با توجه به کوتاه بودن زمان و بالا بودن دما و فشار امکان‌پذیر نیست. اثر موج شوک بر ماده منفجره به صورت القای دمای ثابت با استفاده از هنگرد NVT و شارش انرژی گرمایی با استفاده از هنگرد NVE مدل‌سازی شد.

نشان داده شد که اگر قرص RDX بدون نقص در یک حمام دمایی فرضی با دماهای مختلف قرار گیرد، مطابق با انتظار و نتایج گزارش شده با روش‌های کوانتومی، اولین پیوند شکسته شده، پیوند N-NO₂ است. تغییرات در انرژی پتانسیل سیستم، نوع و تعداد مولکول‌های حاصل از



شکل ۲۰- مقایسه جرم مولکولی متوسط مولکول‌های حاصل از تجزیه سیستم 64RDX در چندین بازه زمانی مختلف که به مدت یک پیکوثانیه انرژی گرمایی به آن‌ها منتقل و سپس قطع شده است.

- [6] Patterson, J. E.; Dreger, Z. A.; Miao, M.; Gupta, Y. M. "Shock Wave Induced Decomposition of RDX: Time-Resolved Spectroscopy"; *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 7374-7382.
- [7] Dreger, Z. A.; Gupta, Y. M. "Shock Wave Induced Decomposition of RDX: Quantum Chemistry Calculations"; *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 8713-8717.
- [8] Miao, M.; Dreger, Z. A.; Patterson, J. E.; Gupta, Y. M. "Shock Wave Induced Decomposition of RDX: Quantum Chemistry Calculations"; *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 7383-7390.
- [9] Schweigert, I. V. "Ab Initio Molecular Dynamics of High-Temperature Unimolecular Dissociation of Gas-Phase RDX and its Dissociation Products"; *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 2747-2759.
- [10] Byrd, E. F. C.; Scuseria, G. E.; Chabalowski, C. F. "An ab Initio Study of Solid Nitromethane, HMX, RDX, and CL20: Successes and Failures of DFT"; *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 13100-13106.
- [11] Balu, R.; Byrd, E. F. C.; Rice, B. M. "Assessment of Dispersion Corrected Atom Centered Pseudopotentials: Application to Energetic Molecular Crystals"; *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 803-810.
- [12] Wu, C. J.; Fried, L. E. "First-Principles Study of High Explosive Decomposition Energetics"; Eleventh International Detonation Symposium 1998.
- [13] Molt, R. W.; Watson, T.; Lotrich, V. F.; Bartlett, R. J. "RDX Geometries, Excited States, and Revised Energy Ordering of Conformers via MP2 and CCSD(T) Methodologies: Insights into Decomposition Mechanism"; *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 884-890.
- [14] Cawkwell, M. J.; Ramos, K. J.; Hooks, E.; Sewell, T. D. "Homogeneous Dislocation Nucleation in RDX under Shock Loading"; *J. Appl. Phys.* 2010, 107, 063512.
- [15] Strachan, A.; Duin, A. C. T. V.; Goddard, W. A. "Initial Chemical Events in the Energetic Material RDX under Shock Loading: Role of Defects"; *Phys. Rev. Lett.* 2004, 91, 098301.
- [16] Sorescu, D. C.; Rice, B. M.; Thompson, D. L. "Intermolecular Potential for the RDX Crystal: A Crystal Packing, Monte Carlo, and Molecular Dynamics Study"; *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 798-808.
- [17] Warriar, M.; Paharil, P.; Chaturvedi, S. "Molecular Dynamics Analysis of the Transient Temperature Increase at Void Locations in Shocked Materials: RDX and Cu"; *J. Mol. Model.* 2015, 21, 192.
- [18] Zhang, L.; Zybin, S. V.; van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A. "Thermal Decomposition of Energetic Materials by REAXFF Reactive Molecular Dynamics"; *AIP Conference Proceeding* 2006, 845, 589.
- [19] Strachan, A.; Kober, E. M.; van Duin, A. C. T.; Ongaard, J.; Goddard, W. A. "Thermal Decomposition of RDX from Reactive Molecular Dynamics"; *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 054502.
- [20] Liu, L.; Liu, Y.; Zybin, S. V.; Sun, H.; Goddard, W. A. "ReaxFF-ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials"; *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 11016-11022.
- [21] Larentzos, J. P.; Rice, B. M.; Byrd, E. F. C.; Weingarten, N. S.; J. Lill, V. "Parameterizing Complex Reactive Force Fields Using Multiple Objective Evolutionary Strategies (MOES). Part 1: ReaxFF Models for RDX and FOX-7"; *J. Chem. Theory Comput.* 2015, 11, 381-391.
- [22] Kov, A. V.; Newsome, D.; Verners, O.; Russo M. F.; Zaharieva, R.; Duin, A. C. T., V. "Reactive Molecular Dynamics Study of Mo-based Alloys under High-Pressure, High Temperature Conditions"; *J. Appl. Phys.* 2012, 112, 013511.

تجزیه در محدوده زمانی تا ۳ نانوثانیه متناسب با میزان دمای حمام و سرعت رسیدن به این دما است. انرژی فعال‌سازی سیستم 8RDX با هنگرد NVT و استفاده از معادله آرنیوس به میزان ۲۴/۱۳ Kcal/mol محاسبه شد.

نشان داده شد که اگر قرص RDX فرضی با انرژی گرمایی مختلف فقط به مدت ۱ پیکوثانیه تحریک شود، سرعت تجزیه سیستم متناسب با میزان گرمای شارش شده به سیستم خواهد بود. در مدت ۱ پیکوثانیه کل سیستم تجزیه نشده ولی، انرژی حاصل از تجزیه چند مولکول قادر به ادامه تجزیه خواهد شد. فشار ایجادشده ارتباط مستقیمی با انرژی تحریک داشته و مقدار آن با گذشت زمان به مقدار تعادلی خود می‌رسد. متوسط جرم مولکولی محصولات با گذشت زمان کمتر شده و همچنین افزایش در انرژی تحریک، منجر به افزایش در تعداد محصولات می‌شود. برای آزاد شدن هیدروژن، به انرژی محرکه حداقل ۱۶ Kcal/mol نیاز است.

با توجه به اینکه، دما و فشار سیستم در هر گام زمانی قابل تعیین می‌باشد، با فرض ایزوله بودن سیستم در بازه زمانی مورد شبیه‌سازی، توان خروجی سیستم قابل تعیین است. با استفاده از تکنیک‌های متنوع در دینامیک مولکولی، مناسب بودن زنجیره آغازش (انرژی تحریک) و همچنین خروجی یک سیستم (نتیجه تحریک) قابل تعیین می‌باشد. هیدروژن به واسطه جرم کم و انرژی زیاد و همچنین واکنش‌پذیری ثانویه خود، اهمیت بسیار زیادی در پیشرفت آغازش دارد. لذا انتخاب حداقل دمای ۲۵۰۰ K که در آن هیدروژن مشاهده می‌شود، در انتخاب آغازش مواد منفجره ثانویه از اهمیت زیادی برخوردار است. این دما با قدرت آغازگری بیشتر یا استفاده از دتوناتور و بوستر قوی‌تر عملی می‌شود. مقدار انرژی گرمایی شارش شده بر واحد سطح خرج اصلی توسط دتوناتور یا بوستر با میزان جرم آن متناسب بوده و همچنین با توجه به ابعاد خرج اصلی و سرعت ایده آل تجزیه آن و در نتیجه زمان شارش انرژی، طراحی صحیح زنجیره آتش بهینه با آگاهی از این موضوع امکان‌پذیر است.

مراجع

- [1] Conroy, M. W.; Oleynik, I. I.; Zybin, S. V.; White, C. T. "Density Functional Theory Calculations of Anisotropic Constitutive Relationships in Alpha-RDX"; *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 113501.
- [2] Boogerd, P.; Verbeeck, J.; Stuijvinga, M.; Van Der Steen, A. C.; Van Dar Put, P. J.; Schoonman, J. "General Shock Wave Equation of State for Solids"; *J. Appl. Phys.* 1995, 78, 5335 - 5344.
- [3] Hudson, R. J. "Investigating the Factors Influencing RDX Shock Sensitivity"; Ph.D Thesis, Cranfield University, Department of Applied Science and Engineering, 2012.
- [4] Nance, C. J. "Energetic Material Initiation Device Having Integrated Low-Energy Exploding Foil Initiator Header"; US Patent 7, 571, 679 B2, 2009.
- [5] Flyer is Available at www.drdc-rddc.gc.ca

- [32] Guo, D.; Zybin, S. V.; An, Q.; Goddard, W. A.; Huang, F. "Prediction of the Chapman–Jouguet chemical Equilibrium State in a Detonation Wave from First Principles Based Reactive Molecular Dynamics"; *Phys. Chem.Chem.Phys.* 2016, 18, 2015-2022.
- [33] Muthurajan, H.; Ghee, A. H. "Software Development for the Detonation Product Analysis of High Energetic Materials- Part I"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2008, 5, 19-35.
- [34] Brill, T. B.; Gongwer, P. E.; Williams, G. K. "Thermal Decomposition of Energetic Materials. 66. Kinetic Compensation Effects in HMX, RDX, and NTO"; *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 12242-12247.
- [35] Tong, Y.; Liu, R.; Zhang, T. "The Effect of a Detonation Nanodiamond Coating on the Thermal Decomposition Properties of RDX Explosive"; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 17648-17657.
- [۳۶] ستوده، فرهاد، سادات سکا، سید عباس، رجب پور، علی، خانکی، منصور "بررسی تأثیر هندسه و اندازه حفره بر انتشار موج شوک در جسم جامد به روش شبهه سازی دینامیک مولکولی"; *مجله علمی پژوهشی مواد پراورزی، سال یازدهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۲۹، صفحه ۳۹-۴۷، ۱۳۹۵.*
- [۳۷] وزیر، سید عباس، رضایی، عباس "معادلات ساختاری و روش های شبهه سازی جذب انرژی در نانو زره ها"; *مجله تحقیق و توسعه مواد پراورزی، سال دهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۲۴، صفحه ۱۳-۳، ۱۳۹۳.*
- [23] Reed, E. J.; Fried, L. E.; Joannopoulos, J. D. "A Method for Tractable Dynamical Studies of Single and Double Shock Compression"; *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 235503.
- [24] Reed, E. J.; Maiti, A.; Fried, L. E. "Anomalous Sound Propagation and Slow Kinetics in Dynamically Compressed Amorphous Carbon"; *Phys. Rev. E.* 2010, 81, 016607.
- [25] Choi, C.S.; Prince, E. "The Crystal Structure of RDX"; *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. B.* 1972, 28, 2857-2862.
- [26] LAMMPS is available at www.lammps.sandia.gov
- [27] Plimpton, S. "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics"; *J. Comput. Phys.* 1995, 117, 1-19.
- [28] VMD is available at www.ks.uiuc.edu/Research/vmd
- [29] Duin, A. V. "ReaxFF User Manual"; *Materials and Process Simulation Center Beckman Institute (139-74), California Institute of Technology Pasadena, CA 91125; 2002, 39.*
- [30] Duin, A. V.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. "ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons"; *J. Phys. Chem. A.* 2001, 105, 9396-9409.
- [31] Goverapet, S. S.; Duin, A. C. T. V. "Process of Graphite Erosion"; *J. Phys. Chem. A.* 2011, 115, 13269 – 13280.