

衝撃起爆過程の分子動力学シミュレーション

菊地 康晴*, 越 光男*

分子動力学法により衝撃起爆過程のシミュレーションを行った。高密度流体もしくは固体結晶中でおこる簡単な2分子発熱反応により衝撃波からの爆轟への転移を誘起した。粒子間相互作用としてはExp-6ポテンシャルを用いた。高密度流体については分子動力学法により得られた爆轟特性値と、Exp-6ポテンシャルに対する状態方程式(Kataokaの状態式)から計算したC-J特性値は良く一致した。結晶固体中を伝播する爆轟波については、波面直後の温度がCJ値よりも高くなる場合も観測されたが、これは反応熱の並進自由度への分配の仕方に依存することを確かめた。格子欠陥のモデルとして原子スケールの空隙がある場合とポテンシャルが局所的に硬くなる場合とを検討した。原子スケールの空隙の存在によって、SDT(Shock to Detonation Transition)が起こりやすくなる、即ち衝撃感度が高くなることを見出した。

1. はじめに

RDXやHMXのような爆薬の多くは、常温で分子結晶として存在している。爆薬として望ましいのは、通常は安定な物質でかつ威力が高いことである。このような条件を満たす新しい爆薬の合成や、高エネルギー物質の感度制御法の開発が求められているが、そのためには起爆機構に対する理解が必要である。起爆感度制御について考える上で必要な、結晶固体中での爆轟波生成のメカニズムについては必ずしも明らかになっていない。

RDX, HMX, TNTなどのSecondary explosivesの多くは分子結晶であり、通常は数十—数百 μm 程度の大きさの結晶粒として存在する。この結晶粒内部、あるいは結晶粒の間に微小な空隙(void)があると、この空隙が衝撃により機械的に断熱圧縮される。その結果、空隙内部が高温になって気相反応、または空隙内部の分子の結晶粒表面での反応によって起爆すると考えられる。この過程は通常の連続流体に対する流体力学保存則を用いて解析できる^{1,2)}。これらの解析によれば、起爆は数 μs の時間スケールで起こる。高エネルギー物質に微小なボイドを混入すると感度が上がることから、この考え方は実験的にも支持されている。一方、軽ガス銃や近年発展しているレーザによる超短

パルス衝撃波発生技術を用いた実験では、ピコ秒オーダーのはるかに早い起爆過程が観測されている^{3,6)}。このような早い時間スケールの現象は、ボイドの衝撃圧縮に基づくモデルでは到底説明できない。こうした早い起爆過程について、極めて高速のエネルギー移動過程によって分子の内部エネルギーが助起され、その結果として分子結合が切断される、というモデルがいくつか発表されている。

固体結晶中の超高速現象をシミュレーションする方法として、分子動力学法がある。我々は既に衝撃波の生成が比較的少数(5000程度)の粒子を用いた分子動力学法によりシミュレートできることを示したが^{7,8)}、本研究ではこれらの研究の延長として衝撃波中にモデル反応を導入して爆轟波の生成をシミュレートすることを試みた。

爆轟波に対する分子動力学法の適用については既にいくつかの研究例がある。Kawakatsuら⁹⁾は衝撃波中の発熱異性化反応を想定し、反応粒子Aと溶媒分子Sとの相対並進エネルギーが活性化エネルギー ϵ を超えると反応し、AはBになり、 ΔQ だけ発熱するモデル $A + S \rightleftharpoons B + S + \Delta Q (\Delta Q \geq 0)$ (逆反応の活性化エネルギーは $\Delta Q + \epsilon$ となる)について考察している。計算は2次元の剛体円盤粒子について行われ、密度一定の場合、爆轟速度は活性化エネルギーによらず、発熱量にのみ依存するというC-J理論による結果と、爆轟速度が発熱量の平方根に比例することを確認し、分子動力学法による気体密度での爆轟波計算が有効な方法であることを示した。Riceら¹⁰⁾も2次元計算を行っている。2原子分子A-Bの発熱反応 $B-A + A \rightarrow B + A_2$

2002年5月8日受付

2002年5月27日受理

*東京大学工学系研究科 化学システム工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1
TEL: 03-5841-7295
FAX: 03-5841-7488
e-mail: Koshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

(反応熱 $\Delta Q=4.0\text{eV}$), および $A\cdot B + B \rightarrow A + B_2$ ($\Delta Q=1.0\text{eV}$)(結合エネルギーは $A\cdot B$ 1eV , A_2 5eV , B_2 2eV)を仮定して衝撃波から爆轟波への転移過程のシミュレーションを行っている。反応物質の間に10倍の質量の粒子 C_2 をいれて、その厚さに対する爆轟波への転移距離の依存性を求め、衝撃感度制御に対する考察を行っている。30%以上重い分子を入れると爆轟波が転移しないことが示され、この方法による衝撃起爆制御の可能性を示唆した。

以上は気相爆轟についてのシミュレーションであるが、結晶中における爆轟シミュレーションも例は多くはないが行われている。Tarverら⁵⁾は32個のHMX分子のポテンシャルを量子化学計算(HF/3-21G レベル)により計算し、HMXの分子内及び分子間ポテンシャルの解析的な式を得た(HMX1ポテンシャル)。このポテンシャルにより計算されたフォノンの状態密度は中性子散乱実験により得られている結果とよく一致する。これを用いてフォノンの初期温度16000K、振動の初期温度300Kとしておこなった分子動力学計算では、フォノンから振動への緩和時間は50fsとなっており、きわめて早い現象であることを予測している。

分子結晶に衝撃波を当てて化学反応を開始させる(分子結合を切断する)ためには、多量のエネルギーが衝撃波からエネルギー物質分子の振動エネルギーに変換されなければならない。衝撃波背後で、衝撃エネルギーが分子の内部エネルギーに変換され、化学反応が起こりデトネーションにいたる過程は、Tarverら^{4,5)} および Dlottら^{3,6)} によってモデル化されている。これらのモデルによれば、衝撃波背後の現象は以下のような4つの領域に分けられる。

1) 高エネルギー物質中を衝撃波が通過すると、衝撃力によって衝撃波面直後の領域で分子結晶格子が変形をうけ、結晶のフォノンモードが励起される。このフォノンモードの励起は極めて早く、1ps程度の時間スケールで起こり、フォノンモード内の熱平衡分布が実現する。(Phonon-rich zone) 分子振動は衝撃波によって直接には励起されないで、この領域内ではまだ励起されていない。

2) 励起されたフォノンのエネルギーが分子振動モードへと変換される。一般にフォノンのエネルギーは振動エネルギー準位に比して小さい(100-250 cm^{-1} 程度)ので、このエネルギー移動過程はマルチフォノンモードと分子振動のうちの低振動数モードとの間でおこる。フォノンモードと振動モードとは100ps程度の時間スケールで平衡になる。(Up-pumping zone)

3) 分子振動が励起されると、高エネルギー物質分子の単分子分解が可能となり、分子結合が切断される。

(Ignition zone) この領域は1ns程度の時間スケールで起こる。通常、この過程の解離反応は吸熱反応である。

4) Ignition zoneでの解離反応の結果、さまざまなラジカルが生成するが、これらのラジカルによって発熱連鎖反応が開始し、やがてはC-J (Champman-Jouget) 状態が実現される。この領域の反応の時間スケールは0.01-1 μs 程度である。(Reaction zone) これらの4つの過程で、起爆感度に関して最も重要なのは2) のUp-Pumping zoneである。先に述べたように、2) の過程における振動励起が空間的に均一に起こるならば、フォノンと振動モード間の熱平衡分布が成立したときの振動温度は3) の領域の吸熱反応を引き起こすほど高温にはならない。したがって2) の領域で何らかの原因で“Hot Spot”が生成することが必要である。このHot Spotの生成は2) の領域の時間スケール内でおこななければならないので、数十ps程度の極めて高速の過程でなければならない。Dlottらはこのような高速のHot Spot生成は格子欠陥によって引き起こされると考えている。フォノンと分子振動がいずれも調和振動であるとする、フォノンと分子振動の間のエネルギー移動は起こり得ない。フォノンと振動自由度の間のエネルギー交換は非調和カップリングにより可能になり、フォノンおよび分子振動の非調和性が大きいほどエネルギー移動速度は大きくなる。分子結晶中に格子欠陥がある場合、その欠陥により振動の非調和性が大きくなるので、欠陥のある領域では局所的にエネルギー移動速度が速くなり、Hot spotが生成すると考えるのである。

本研究では、このような結晶中におけるホットスポットの生成過程がどの程度の時間スケールで起こりうるのかを明らかにすることを目的としている。Kawakatsuら、Riceらのシミュレーションと同様にシンプルな仮想的な発熱反応を過程し、分子結晶固体中での衝撃波から爆轟波への転移過程のシミュレーションを行った。とくに、結晶中に格子欠陥がある場合に注目し、欠陥が起爆過程に及ぼす影響を考察した。

2 計算方法とモデル

本研究で用いた分子動力学法と計算方法は、固体中を伝播する衝撃波のシミュレーションに用いた方法と同じであり、既に文献8に述べられている。したがってここでは爆轟波を発生させるためのモデル化学反応を中心に述べる。

衝撃波の進行方向をz軸に取り、 $CL \times CL \times 20CL$ の直方体容器中に存在する5120個の粒子群を対象としてシミュレーションを行った。 $z=0$, $z=20CL$ の位置に

完全弾性反射壁を置き、 x 及び y 方向に関しては周期境界条件を適用した。まず、各粒子を体心立方構造を持つ格子点に配置した後、一様乱数によりこの格子点から $-0.0125 \sim 0.0125$ CL の範囲でランダムに変位させた。また各粒子の初速度は、速度分布関数が設定初期温度 T_1 における Maxwell 分布に従うように、モンテカルロ法(ここでは一様乱数を用いた合成棄却法を用いた)より決定した。なお衝撃波前方の熱平衡状態量を添字 1 で、後方の熱平衡状態量を添字 2 で表す。

運動方程式の積分は Verlet 法を用いて行い、計算効率をあげるために粒子登録法を用いた。

衝撃波伝播シミュレーションを開始する前に、与えた初期配置にある粒子を完全な熱平衡状態に緩和させる必要がある。これを行うために NVT アンサンブル(粒子数、体積、温度一定の集合)に対する分子動力学計算を 5000step 実行した。NVT アンサンブルに対する計算では温度を初期温度 T_1 に保つため、速度スケールによる温度コントロールを行った。

系が十分に平衡状態に緩和した後、 $t=0$ で $z=0$ の位置にある完全弾性衝突壁を一定速度 U_p で z 軸の正方向に動かし衝撃波を発生させた。ピストン前方、後方の温度、圧力を求めるために $z=0$ から $z=20$ CL の間を 200 個の小領域に分割し、各小領域での温度、圧力、分子数を求めた。

また衝撃波速度 U_s は温度波が定常に進んでいる時間領域において、温度が $(T_1 + T_2)/2$ に等しくなる点の軌跡から求めた。この点における衝撃波面からの距離を 0 とし、衝撃波面固定の座標系を考えたときには原点としている。

粒子の分子間ポテンシャルとして、斥力項が L-J ポテンシャルに比べてより現実的な、EXP-6 ポテンシャル $\phi(r)$ を用いた。

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{\alpha - 6} \left\{ 6 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right] - \alpha \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right\} \quad (1)$$

ここで r は分子間距離、 α 、 σ 、 ϵ はそれぞれポテンシャルの鋭さ、分子の大きさ、エネルギーを表すパラメータである。

2.1 高圧爆轟特性値の計算

高圧流体中を伝播する爆轟波の MD シミュレーション法を確立することを目的とする計算を行った。最も単純な系として単成分系を想定し、ポテンシャルパラメータは $\epsilon/k=123.2$ 、 $\sigma=3.866$ Å、 $\alpha=14$ とした。

衝撃波中での化学反応のモデルとして以下のモデルを考えた。2 粒子間の相対運動エネルギーが活性化エネルギー E_a を越えた場合、



の反応が起こる。この反応による発熱量は ΔQ であり、それぞれの粒子に並進エネルギーとして分配される。この時速度ベクトルの方向はおのおの保存されることとした。 z 軸方向を 200 分割し、0.4ps 毎に各セル毎の温度、圧力、粒子分布、および爆轟波速度 D を求めた。

衝撃波前方の状態量を添え字 1、後方を添え字 2 で表す。質量保存則、運動量保存則、エネルギー保存則より、以下の Rankine-Hugoniot(R-H) 式

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)(p_2 - p_1) \quad (3)$$

が導かれる。発熱を伴う場合は

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) = \Delta Q + \frac{1}{2}(v_1 + v_2)(p_2 - p_1) \quad (4)$$

となる。ここで γ は比熱比、 h はエンタルピー、 p は圧力、 v は比体積である。定常爆轟波速度は、実現可能な爆轟速度のうち、最小の爆速である (Chapman-Jouget(C-J) 条件)。この条件を用いることにより爆轟速度が計算される。理想気体に対しては爆速は密度に依存しないが、高密度流体では爆速は密度に依存し、状態方程式の非理想性を考慮しなければならない。本研究で用いた EXP-6 ポテンシャルについては、MD 計算の結果を解析的に表現した状態方程式(Kataoka の式¹¹⁾)が単成分高密度流体についてすでに得られている。これは実在気体と理想気体のヘルムホルツエネルギーの差を ϵ 、 α 、および密度に関する 75 項の多項式であらわした式であるが、これを用いて MD 法における爆轟計算の妥当性について検討した。

2.2 固体中での衝撃波から爆轟波への転移のシミュレーション

分子結晶を形成するために、EXP-6 ポテンシャルにおいて引力項を大きくしたポテンシャルを採用して分子動力学計算を行った。パラメータは、 $\alpha=14$ 、 $\sigma=3.866$ Å とし、 $\epsilon/k=1500$ K、1 辺 $L=21.2$ Å とし、常温の分子結晶を作った。化学反応のモデルは高密度流体における爆轟シミュレーションと同様であるが、反応後の速度ベクトルについては、速度ベクトルの方向が反応前と同じ (反応分子の方向が保存される) とするモデルと、反応後の速度ベクトルの方向はまったくランダムであるとするモデルについて検討した。

格子欠陥が爆轟波に影響を与えることが報告されて

いるが、粒子速度を変える事により、格子欠陥の影響による爆轟波への転移について調べた。直方体の中央に格子欠陥が存在するものとして、格子欠陥のモデルとして以下の二つの場合について検討した。

- (1)不純物による欠陥を想定し、ポテンシャルが局所的に大きく乱れる場合。ポテンシャルパラメータのうち、 α をほかの粒子間の値より大きくし斥力項を強めるモデルを検討した。
- (2)空孔モデル：粒子（分子）のディスロケーションがある場合を想定して、いくつかの粒子を抜いて原子サイズの空隙をつくる。

3 結果及び考察

3.1 低密度における爆轟特性値の検討

まず高圧流体中を伝播する爆轟波のMDシミュレーション法を確立することを目的とする計算を行った。 $L=25\text{Å}$, $E_A/k=10000\text{K}$, $\Delta Q/k=4500\text{K}$, $U_p=1.0\text{km/s}$ として、緩和後10ps, 16psにおけるz軸方向の温度プロファイルを図1に示す。10psでは衝撃波後方に化学反応による温度上昇(反応波)が認められる。即ち、この時刻においては、衝撃波が反応波に先行して、衝撃波はまだ爆轟波に転移していない。16psでは反応波が衝撃波に追いつき、爆轟に転移している。図2aに温度等高線のZ-tダイアグラムを示すが、先行する衝撃波に反応波が追いついて爆轟波へと転移する様子が明確に観測できる。またL, E_A を同じとし、 $\Delta Q/k=20000\text{K}$, $U_p=0.8\text{km/s}$ の場合(初期密度と活性化エネルギーが同じで、発熱量がより大きい場合)の

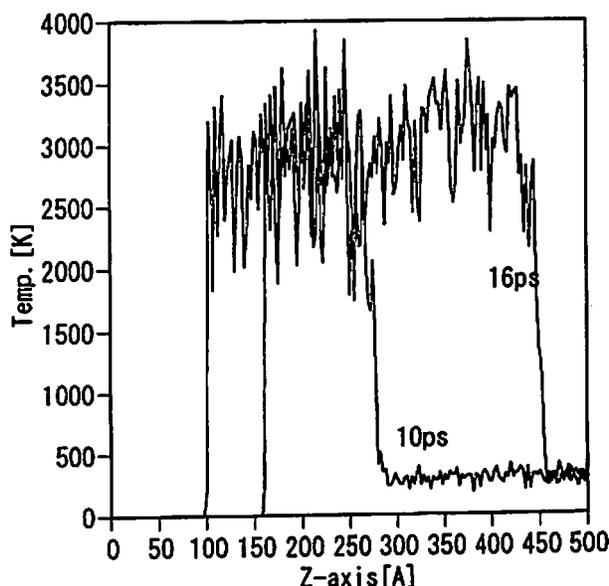


Fig.1 Temperature profiles of the shock waves propagating in high density fluid with chemical reaction. $L=25\text{Å}$, $U_p=1.0\text{ km/s}$, $E_A/k=10000\text{ K}$, $\Delta Q/k=4500\text{ K}$.

計算結果を図2bに示す。この場合はより明確に衝撃波から爆轟波への転移が観測される。

$U_p=1.0\text{km/s}$ (粒子速度), $E_A/k=10000$, $\Delta Q/k=4500$ とし、密度を変えて爆轟特性値を求めた。この結果と式(4)およびKataokaの式を用いてR-H式から収束計算を行ない求めたC-J爆轟特性値とを比較した。結果を図3に示す。この計算領域では爆轟速度、温度、圧力ともに分子動力学法とC-J計算の結果がよく一致している。このことから、衝撃波から爆轟への転移についても比較的小規模な分子動力学計算によって記述できることが結論される。

3.2 固体中の爆轟波

分子結晶中を伝播する爆轟波の挙動と高密度流体中の挙動との違いを解明するためのシミュレーションを行った。 $U_p=1.0\text{km/s}$, $E_A/k=10000$, $\Delta Q/k=5000$ として、格子欠陥非存在下(均一固体中)で行ったシミュレーションのz軸方向の温度プロファイルを図4(a)に示す。爆轟波の先頭の温度が急激に上がっているが、この挙動は通常の爆轟理論では説明できない。ZNDモデルによれば、衝撃波先端の温度はC-J点の温度より低く、発熱反応の速度によって決まる特性時間後にC-J温度(平衡温度)になるはずであるが、固体中の爆轟波先端の温度はC-J温度より大幅に高くなることが見出された。このことの原因として以下の原因が考えられる。

(1)反応モデルが反応前の速度方向を保存するモデルになっている。反応前のz方向の速度成分は粒子速度の分だけx,y方向成分より大きい。速度ベクトルの方向を保存するモデルでは、反応によるエネルギー放出分がz方向にもっとも多く配分されるためにz方向の並進温度が上昇する。

(2)この条件下での固体での並進緩和が反応(並進励起)より遅い。固体中では、粒子は格子点に束縛されているために、流体中とは異なり並進エネルギー緩和のための「衝突」が起こらない。固体中の並進エネルギー緩和は、格子エネルギーの緩和に対応するが、このメカニズムは流体中とは異なる。

そこで、(1)に関しては、現実により近いと考えられる反応モデルとして、発熱量分の並進速度はランダムな方向に分配されるモデルを考えた。即ち、反応が起こる場合の衝突錯合体(遷移状態)の寿命がながく、相対並進エネルギーはまったくランダムに各自由度に分配されるとする。このモデルによって計算した結果を図4(b)に示す。この時の爆轟波速度は 8.5km/s であった。先頭の温度パルスは図4(a)のモデルに比べて小さくなっている。また流体中においてもこのモ

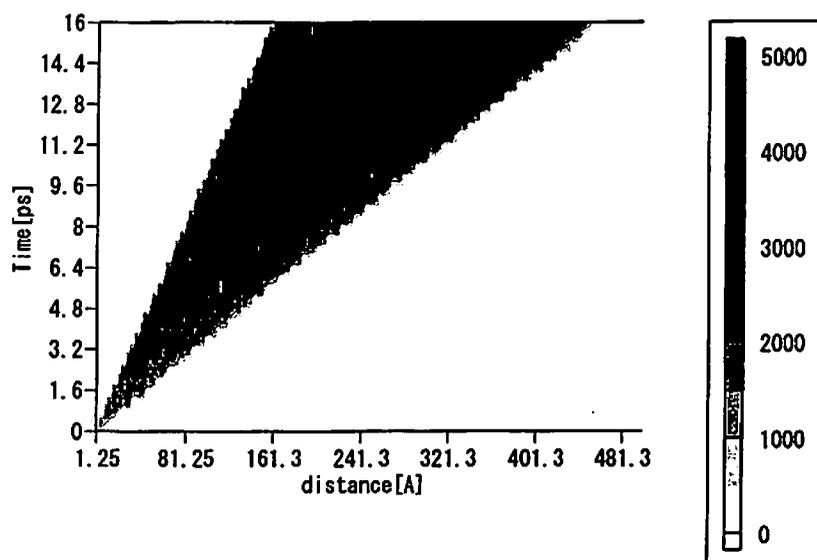


Fig. 2a

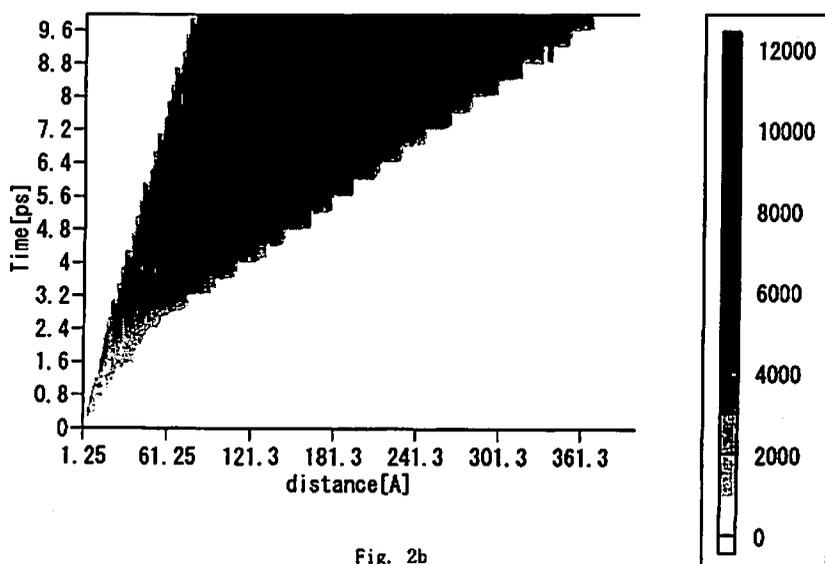


Fig. 2b

Fig. 2 t-z diagram of the temperature contour. (a) $L=25\text{Å}$, $U_p=1.0\text{ km/s}$, $E_A/k=10000\text{ K}$, $\Delta Q/k=4500\text{ K}$. (b) $L=25\text{Å}$, $U_p=0.8\text{ km/s}$, $E_A/k=10000\text{ K}$, $\Delta Q/k=20000\text{ K}$.

デルでの計算を行ったが、流体中においては爆轟特性値や温度プロファイルに対する大きな違いは見出されなかった。固体中における並進エネルギー（格子振動エネルギー）の移動速度と反応モデルに関してさらに検討する必要がある。

固体中の爆轟波のC-J特性値をMD計算と比較した。この計算条件の固体密度領域はKataokaの状態式の適応範囲外である。固体条件下で適用できる状態方程式を得るために、密度 $1.4\text{g/cm}^3 \sim 2.2\text{g/cm}^3$ 、温度 $300\text{K} \sim 13000\text{K}$ の範囲で粒子数、体積、温度一定(NVTアンサンブル)に対するMD計算により状態方程式を

求めた。得られた状態方程式にR-H式を適用して収束計算を行い、爆轟特性値を求めた。得られた結果を表1に示す。MD計算で得られた爆轟速度はC-J爆轟速度の半分程度であり、シミュレーションと固体の状態方程式を用いた結果に差がある。この理由としては、(1)固体の状態方程式の適用範囲が狭く、R-H式の解を求めるための収束が不十分である、(2)固体中では急激に反応が進み、C-J状態まで緩和する時間が長く、シミュレーション結果が定常に達していない、などの理由が考えられる。特にNVT-MDにより求めた固体の状態方程式の妥当性についてはさらに検討が

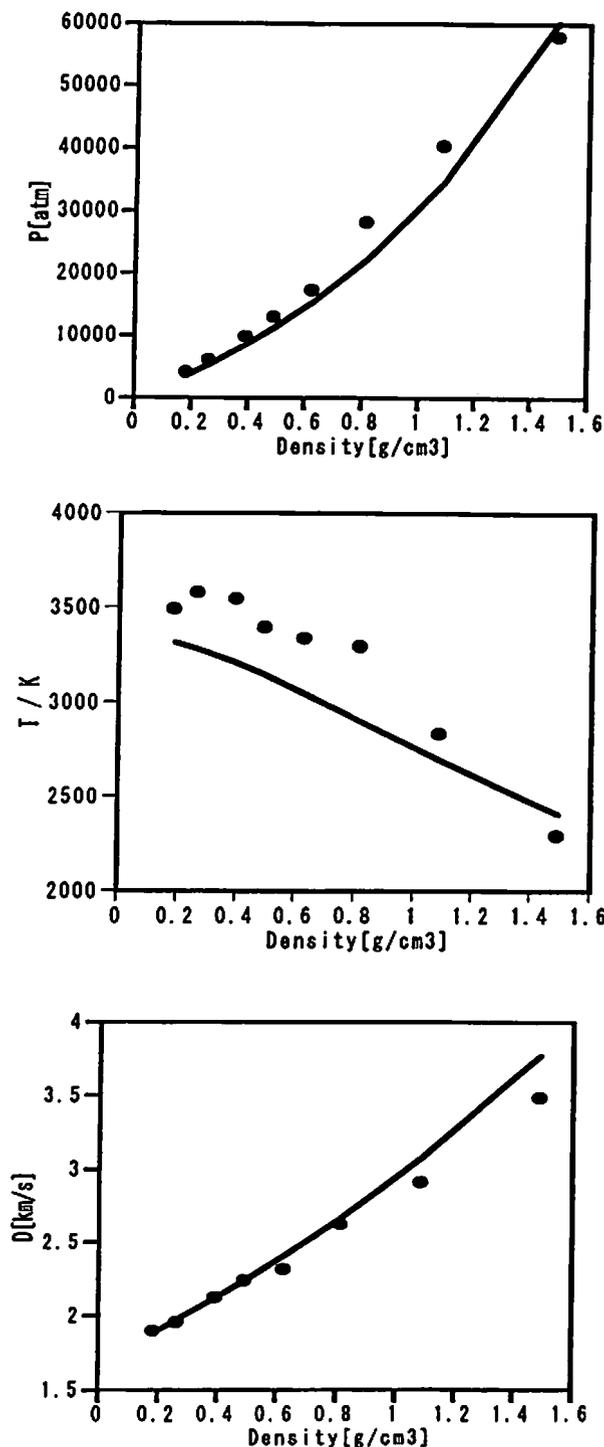


Fig.3 Characteristics of detonation propagated in high density fluid as a function of initial density. $U_p=1.0$ km/s, $E_A/k=10000$ K, $\Delta Q/k=4500$ K, solid curves: C-J values obtained by using Kataoka's equation of states,

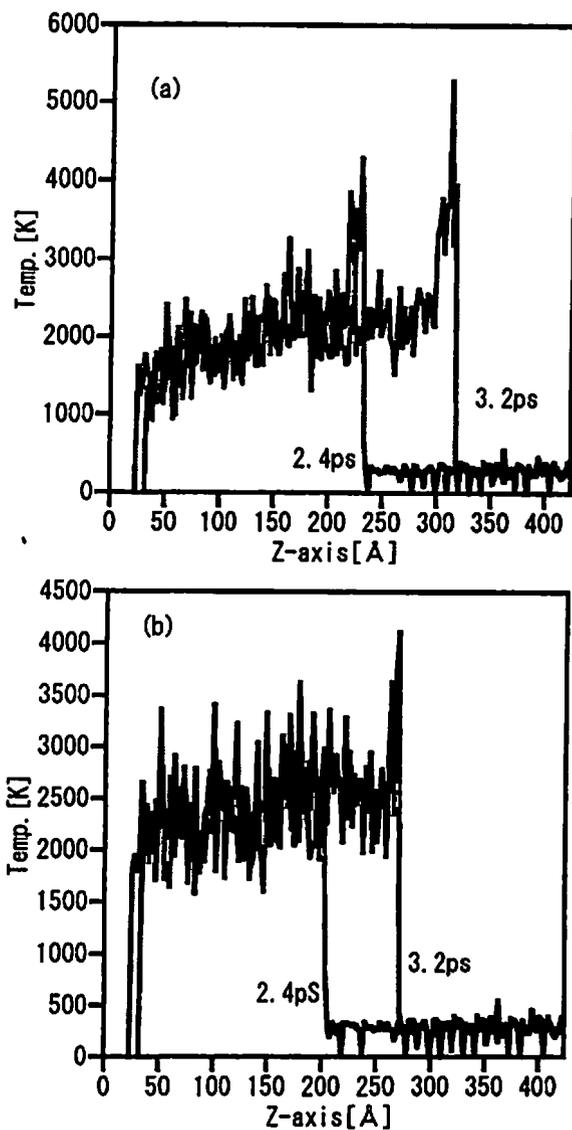


Fig.4 Temperature profiles of the shock waves propagating in solid crystal with chemical reaction, $L=25$ Å, $U_p=1.0$ km/s, $E_A/k=10000$ K, $\Delta Q/k=5000$ K. (a) Direction of the velocity vector for the translation is conserved after the chemical reaction. (b) Direction of the velocity vector is completely random after the chemical reaction.

表1. 固体中の爆轟特性値の評価

U_p [km/s]	$D(R-H)$ [km/s]	$D(cal.)$ [km/s]	$T(R-H)$ [K]	$T(cal.)$ [K]	$P(R-H)[\times 10^5 atm]$	$P(cal.)[\times 10^5 atm]$
1	22.1	11.6	8075	6777	4.31	2.81
0.9	23.9	11.4	7995	6632	4.16	2.72
0.8	24.7	11.4	7650	6683	3.98	2.79

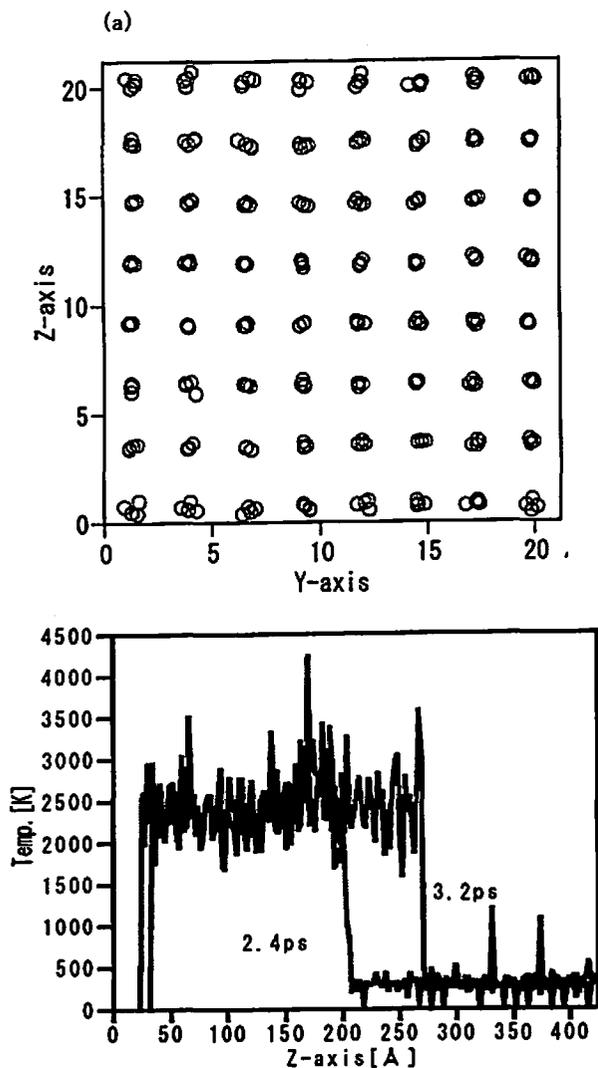


Fig.5 (a) Two dimensional view of the configuration of each particles after the passage of detonation waves. This snap shot only shows a small part of the cell. The defect caused by the potential anomaly ($\alpha=1.2\alpha'$) is located at the plane of $y=10.5$. (b) Temperature profiles of the detonation waves propagating a solid crystal with defects. The defect is located at around $z=250$ Å. $L=21.1$ Å, $U_p=0.9$ km/s, $E_A/k=10000$ K, $\Delta Q/k=5000$ K

必要である。

3.3 格子欠陥が存在する系での爆轟波への転移

3.3.1 ポテンシャルが変化する場合

例えば不純物原子の混入などにより、粒子間ポテンシャルが突然変化した場合を考察した。粒子間ポテンシャルの変化が爆轟転移に与える影響を考察することが目的である。まずポテンシャルの「硬さ」のパラメータ α が z 軸中央の粒子間で1.2倍になったときを検討した。この斥力項を増した格子欠陥のモデルの、

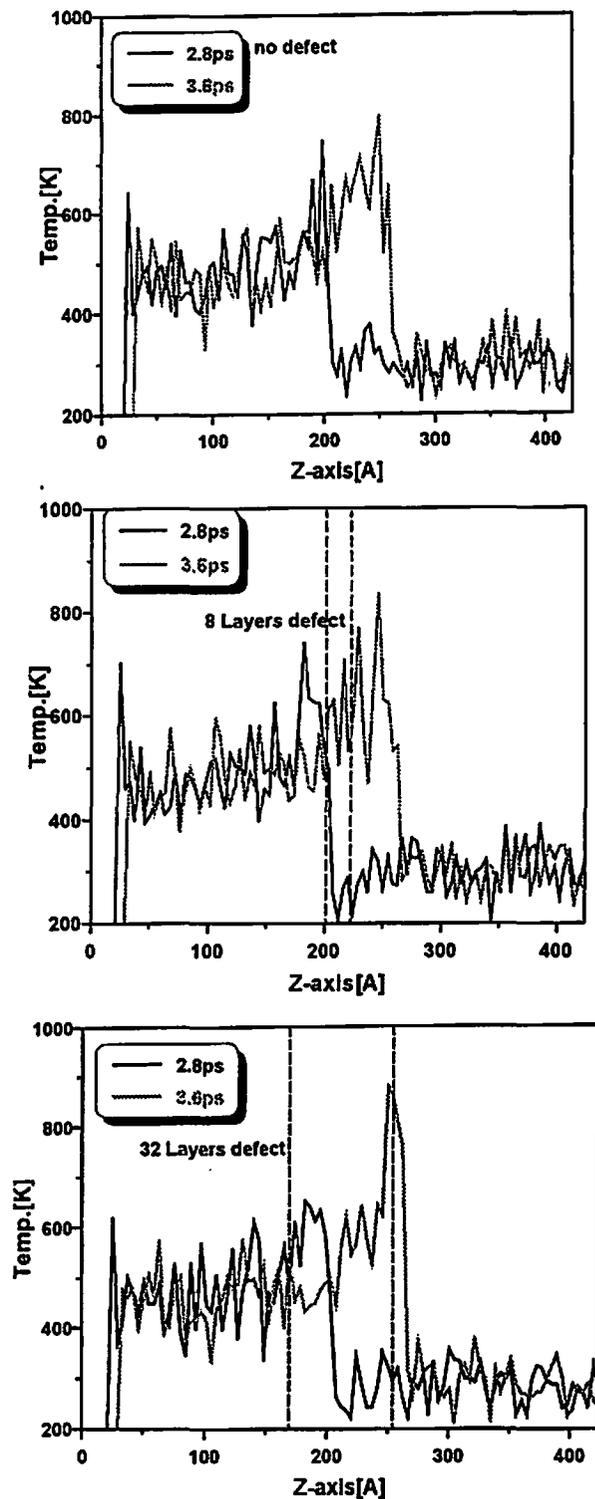


Fig.6 Temperature profiles of the shock waves propagating in solid crystal with defects. $L=21.1$ Å, $U_p=0.9$ km/s, $E_A/k=15000$ K, $\Delta Q/k=20000$ K; (a) with out defects, (b) 16 layer defects, (c) 32 layer defects.

衝撃波が欠陥部位を通過した後のスナップショットを図5(a)に示す。この計算では $L=21.2$ Å, $U_p=0.9$ km/s, $E_A/k=10000$ K, $\Delta Q/k=5000$ K, として欠陥層は $z=250$ Å を中心として6層おいているが、この条件下

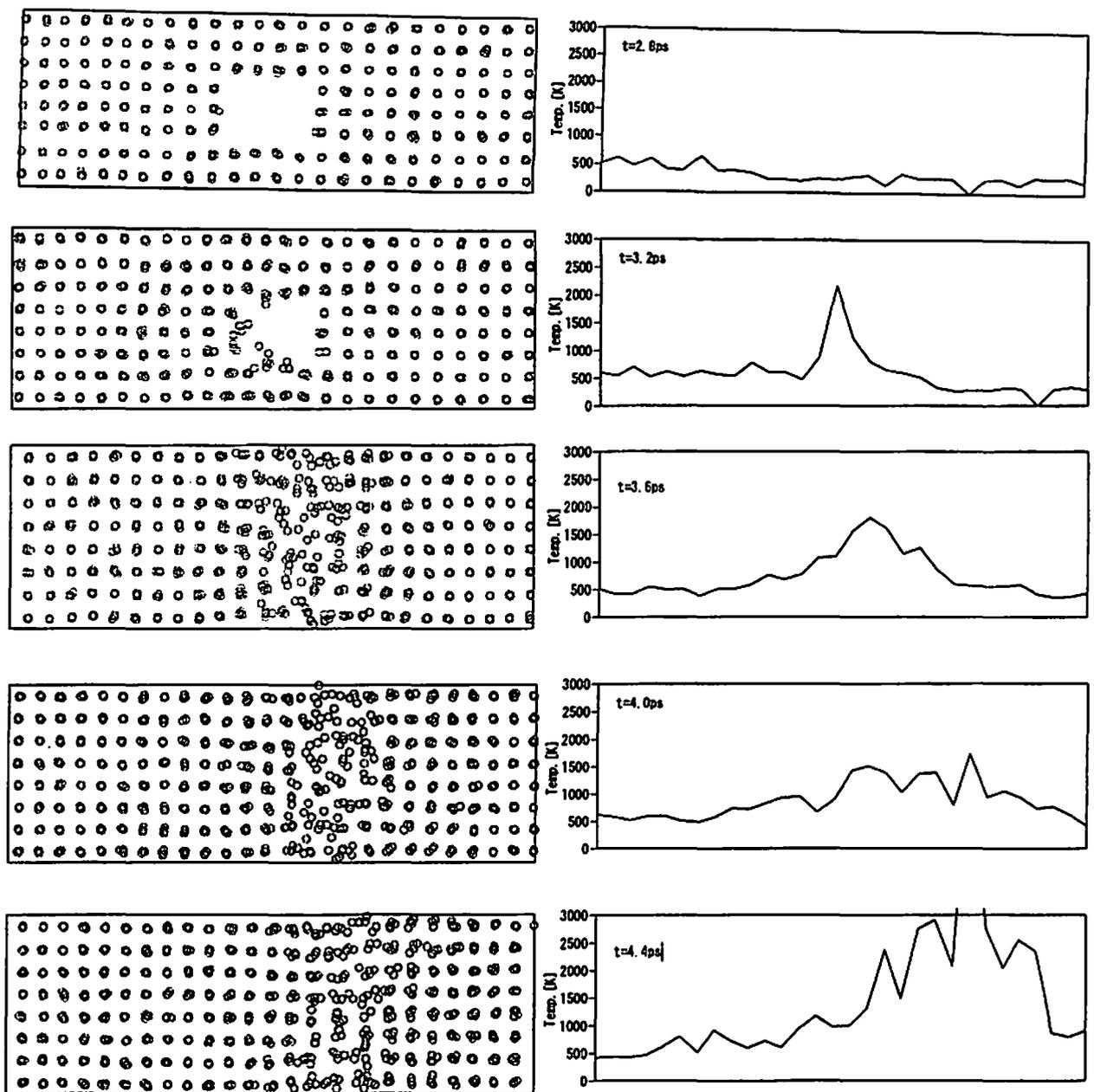


Fig7 Snap shots of the particle configurations and temperature profiles of the shock waves propagating in solid crystal with the defects of atomic void, $L=21.1\text{\AA}$, $U_p=0.75\text{ km/s}$, $E_A/k=15000\text{ K}$, $\Delta Q/k=20000\text{ K}$.

においては欠陥のある無しにかかわらず衝撃波から爆轟波への転移が起こっている。図5に示されるように、爆轟波通過の前後で粒子位置のずれはほとんど見られない。さらにこの場合の温度プロファイルを図5(b)に示すが、温度プロファイルに対しても欠陥層の影響は小さい。

さらに、より粒子速度を遅くして ($U_p=0.85\text{ km/s}$) 欠陥が8層ある場合についても計算をおこなった。この場合には格子欠陥通過後も爆轟波には転移せず、このモデルにおける格子欠陥の影響は小さい。さらに活性エネルギーをより大きくして、かつ発熱量も大きい $U_p=0.8\text{ km/s}$, $E_A/k=15000\text{ K}$, $\Delta Q/k=20000\text{ K}$ の場合に

ついて、欠陥層がない場合、16層の場合、及び32層の場合についても計算を行った。結果を図6に示すが、32層の欠陥層が存在する場合は爆轟波への転移が起こっていることが解る。

3.3.2 空孔の格子欠陥モデルにおける爆轟波への転移

ディスロケーションなどのように粒子が特定の格子に存在しない場合の格子欠陥について考察した。空孔の格子欠陥モデルにおける粒子配置図として、たとえばx方向の粒子を4列、y方向の粒子を2列、z方向の粒子を8列抜く場合を(4,2,8)と記述する。

$L=21.2\text{\AA}$, $E_A/k=15000\text{ K}$, $\Delta Q/k=20000\text{ K}$ の条件下

表2. 空孔数と爆轟波に転移する粒子速度と爆轟波速度の関係

z	1	2	3	4	6
U_p [km/s]	0.85	0.85	0.75	0.75	0.65
D [km/s]	11.4	11.4	10.8	10.3	9.9

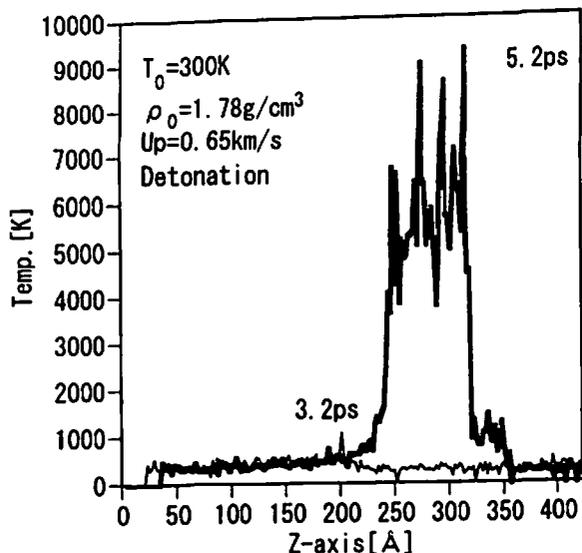


Fig.8 Temperature profiles of shock waves propagating in solid with a defect of atomic size void: $U_p=0.65\text{km/s}$, $E_A/k=15000\text{K}$, $\Delta Q/k=20000\text{K}$, size of the void is (4,2,8) (see text).

で計算を行った。粒子を(4,2,1)だけ抜いて、 $U_p=0.8\text{km/s}$ とした場合には衝撃波から爆轟波への転移は観測されなかった。そこでさらに空隙領域を大きくして(4,3,4)とし、 $U_p=0.75\text{km/s}$ として計算を行った。この場合には爆轟波への転移が観測された。このときの爆轟波の粒子配置の2次元図、および温度プロファイルを図7に示す。空隙がつぶれてそれとともに並進温度が上昇していく状況が観測される。空隙の大きさによっては、爆轟の転移への格子欠陥の効果が大きいことが分かる。空隙の大きさ((4,2,Z), Z=1,2,3,4,6)と、爆轟波に転移する壁の速度 U_p および爆轟波速度 D の関係を表2に示す。空隙の格子欠陥モデルは、 α を変えるモデルよりも衝撃波に対する影響が大きく、空隙の大きさの増加とともに爆轟波に転移する粒子速度が低下すること、即ち起爆感度は原子レベルでの空隙が大きくなるほど高くなることが示された。 $U_p=0.65\text{km/s}$, $E_A/k=15000\text{K}$, $\Delta Q/k=20000\text{K}$ とし、(4,2,8)の格子欠陥通過前後の爆轟波の挙動を図8に示す。この活性化エネルギー・発熱量の状態下では、欠陥がない場合には $U_p=0.85\text{km/s}$ までしか爆轟波に転移しないが、欠陥の存在下ではその粒子速度より低い

値でも爆轟波に転移している。爆轟波先端の温度はC-J温度よりもはるかに高くなっているが、これは空隙の存在によって反応熱の供給を受けた粒子の並進運動がまったく束縛を受けなくなるためであると考えられる。

一方 $Z=6$ 以上の計算も行ったが、この場合でも $U_p=0.65\text{km/s}$ までしか爆轟波に転移しないことがわかった。さらに格子欠陥の方向性について調査するため、(4,2,3)および(4,3,2)の欠陥について、 $U_p=0.75\text{km/s}$ として計算を行った。いずれの場合も爆轟波に転移している。さらに爆轟波への転移に必要な最低粒子速度は両方の欠陥でおなじであった。空隙率と z 方向の格子欠陥の影響を見るため、(4,2,4)および(4,3,4)の場合について、爆轟波に転移する臨界の粒子速度を求めた。後者は $U_p=0.7\text{km/s}$ まで爆轟波に転移する。空隙の影響は方向ではなく、欠陥した粒子数(空隙の大きさ)によって決められていると考えられる。(4,2,6)と(4,3,4)の結果の差については、反応後の速度ベクトル方向がランダムであることに起因すると考えられる。欠陥の形状よりも大きさが爆轟波に転移する粒子速度に影響を与えている。

4 結 論

本研究で得られた主要な結論を以下にまとめる。

1. 衝撃波については、5000個程度の粒子数のMD計算によって低圧(気体)から高密度流体まで計算できることが既に示されているが、爆轟波についても5000個程度の粒子数で高密度流体まで理論計算とよく一致し、MD法による爆轟波計算は妥当である。とくに衝撃波から爆轟への転移も記述できる。
2. 固体中の爆轟波の様子は流体中のそれとは異なり、爆轟波先端にC-J温度より高い温度パルスが現れる場合がある。この温度パルスの大きさは結晶格子エネルギーの緩和過程に依存する。
3. 格子欠陥の存在により衝撃波が強められる場合があり、粒子速度によっては、衝撃波が爆轟波に転移する。格子欠陥、とくにディスロケーションのような空隙が爆薬の起爆機構においてきわめて重要な役割を持っていると考えられる。

References

- 1) J.Massoni, and R.Saurel, Phys.Fluids 11,710

- (1999)
- 2) D.L.Bonnett and P.B.Butler, *J. Propulsion and Power* 12, 680 (1996)
 - 3) D.D.Dlott, *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 50, 251, (1999)
 - 4) M.Tarver, *J.Phys.Chem.*, A101, 4845 (1997)
 - 5) C.M.Tarver, L.E.Fried, A.J.Ruggiero and D.F.Calef, *Proc. 10th Int. Detonation Symp.* Pp.3-10 (1993)
 - 6) D.D.Dlott, and M.D.Fayer, *J.Chem.Phys.*, 92, 3798, (1990)
 - 7) 越光男, 斎藤務, 名見耶瑩, 松為宏幸, 高山和喜, *火薬学会誌*, 55,229 (1994)
 - 8) 吉本雄一, 越光男, *火薬学会誌* 63,49(2002)
 - 9) T. Kawakatsu, T. Matsuda, A. Ueda, *J. Phys. Soc. of Japan*, 57, 1191 (1988)
 - 10) B. M. Rice, W. Mattson, S. F. Trevino, *Phys.Review E*, 57, 5106 (1998)
 - 11) Y. Kataoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,65,2093 (1992)
 - 12) C. S. Coffey, *Phys. Rev. B*. 32, 5335 (1985); *ibid.* 34, 5674 (1986); *J. Phys. C* 4,253 (1987); *J. Appl. Phys.* 62, 2727 (1987)

**Molecular dynamics simulation of the shock initiation processes
in energetic materials**

Yasuharu Kikuchi*, and Mitsuo Koshi*

Molecular dynamic simulations have used to investigate shock initiation in energetic materials. Shock to detonation transition(SDT) is induced by a simple exothermic bimolecular reaction. It is confirmed that the shock-to-detonation transition (SDT) in high density fluids could be simulated by a conventional molecular dynamics simulations with relatively small number of sample particles (about 5000 particles). Temperature profiles of the detonation waves in solid crystals were found to be sensitive to the model for the chemical energy portioning to the translational energy (or lattice energy). Effects of the defect in crystal were also investigated. A void of atomic size could largely accrete the SDT. On the other hand, a defect caused by the potential anomaly is rather insensitive to SDT.

(*Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)