

SIMULATION MOLÉCULAIRE DES PRODUITS DE DÉTONATION

E. BOURASSEAU, N. DESBIENS, J.-B. MAILLET, L. SOULARD, V. DUBOIS
CEA - DAM - Île-de-France

Un explosif est composé de molécules organiques complexes, qui se décomposent lors du passage de l'onde de détonation pour former un gaz de petites molécules plus simples et beaucoup plus stables, telles que H_2O , CO_2 , N_2 , H_2 . Les conditions hydrodynamiques de la détonation font que le mélange gazeux est obtenu à très haute température et à très haute pression. C'est la détente de ce gaz qui provoque une poussée sur tout matériau connexe. La complexité de l'étude de ce mélange gazeux ne vient pas de la nature de ses composants, mais des équilibres thermodynamiques et chimiques qui le régissent. Jusqu'à présent, seules des méthodes de thermochimie permettaient de calculer les propriétés thermodynamiques de ce genre de système. Désormais, le CEA - DAM possède un code de simulation moléculaire, basé sur la méthode de Monte-Carlo, permettant de résoudre plus précisément ce problème, en s'y attaquant du point de vue microscopique [1].

Diverses approches microscopiques sont aujourd'hui disponibles pour étudier les mélanges de produits de détonation. Ces approches reposent sur différentes théories, *ab initio* ou classique, et permettent le calcul des propriétés thermodynamiques, sans approximation, en mettant en œuvre une description physique plus ou moins fine de la matière. Parmi ces méthodes, l'une d'entre elles est particulièrement bien adaptée lorsqu'il s'agit de calculer des grandeurs à l'équilibre : la méthode de *Monte-Carlo*. Le principe de cette méthode est de construire un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre, sur lequel nous effectuons une moyenne des grandeurs thermodynamiques recherchées (*pression, énergie*) en utilisant les formules de la mécanique statistique. Une configuration représentative du système est un ensemble de molécules constituant le mélange des produits de détonation (*prodets*), disposées dans une boîte de simulation, et soumises aux contraintes thermodynamiques adéquates (*volume, température*). La méthode de *Monte-Carlo* tire son nom du fait que chacune des configurations appartenant à l'ensemble statistique est construite de manière aléatoire à partir des configurations déjà retenues. Chaque configuration ainsi créée est finalement acceptée ou rejetée en fonction de son énergie. Celle-ci peut être calculée précisément à l'aide de potentiels plus ou moins complexes, qui décrivent les interactions microscopiques entre les diverses molécules du mélange. La précision du résultat ne dépend que de la qualité du potentiel utilisé pour modéliser ces interactions.

Cependant, le calcul des propriétés des produits de détonation amène une contrainte supplémentaire : non seulement le mélange est à l'équilibre thermodynamique, mais il est aussi soumis à un ou plusieurs équilibres chimiques. En effet, la composition chimique du système dépend des conditions de pression et de température. C'est sur ce point que le CEA - DAM a apporté une contribution importante au code de *Monte-Carlo* développé conjointement avec l'IFP, le CNRS, et l'Université Paris XI. Pour permettre le calcul des propriétés à l'équilibre chimique, nous avons ajouté au code GIBBS un module permettant de travailler dans l'ensemble statistique adéquat : le *Reaction Ensemble* [2]. Cet ensemble est construit en autorisant, au cours de la simulation, le remplacement de certaines molécules par d'autres, en respectant les équations chimiques régissant l'équilibre (*figure 1*). A l'issue de la simulation, nous pouvons donc obtenir, à la fois, les propriétés thermodynamiques voulues, et la composition chimique du système. D'autres améliorations, réalisées par notre équipe, ont rendu la méthode de *Monte-Carlo* encore mieux adaptée au problème posé. Par exemple, la méthode *Adaptive Erpenbeck*, qui permet de prédire les conditions thermodynamiques générées par une onde de choc, a été ajoutée au code GIBBS [3]. En l'associant au *Reaction Ensemble*, nous arrivons à déterminer les propriétés thermodynamiques et la composition des produits de détonation le long de la courbe d'*Hugoniot*, qui regroupe les états d'équilibre accessibles au système après la détonation (*figure 2*). En outre, un développement plus théorique

a conduit au calcul des propriétés thermodynamiques dérivées d'un système à l'équilibre chimique, telles que les capacités calorifiques, la vitesse du son, ou le coefficient de Grüneisen [1]. Enfin, le calcul de l'isentrope de détente, qui permet d'accéder à la poussée due à la décomposition de l'explosif, est en cours d'implémentation.

Grâce aux développements réalisés récemment, la méthode de Monte-Carlo est devenue mature et fonctionnelle, pour prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges de produits de diverses compositions explosives. Des potentiels de plus en plus complexes ont été développés, pour décrire plus précisément les interactions entre les molécules et améliorer les capacités prédictives de nos modèles. Un important travail est en cours pour inclure une phase solide dans l'équilibre chimique traité par le calcul Monte-Carlo. En effet, des agrégats de carbone se forment dans le mélange de produits de nombreux explosifs, et la manière dont ces agrégats et leur interaction avec le fluide sont décrits influe beaucoup sur les propriétés du sys-

tème. Les résultats préliminaires obtenus en simulant cette phase de manière implicite sont très encourageants [4].

Références

- [1] E. BOURASSEAU et AL., "Molecular Simulations of Hugoniot of Detonation Product Mixtures at chemical equilibrium: Microscopic Calculation of the Chapman-Jouguet State", *J. Chem. Phys.*, **127**, art. n°084513, p. 1-11 (2007).
- [2] W. R. SMITH et AL., "The Reaction Ensemble Method for The Computer Simulation of Chemical and Phase Equilibria. I. Theory and Basic Examples", *J. Chem. Phys.*, **100**, p. 3019-3027 (1994).
- [3] J. J. ERPENBECK, "Molecular Dynamics of Detonation. I. Equation of State and Hugoniot Curve for a Simple Reactive Fluid", *Phys. Rev. A*, **46**, p. 6406-6416 (1992).
- [4] A. HERVOUËT et AL., "Microscopic Approaches to liquid nitromethane detonation properties", *J. Phys. Chem. B*, **112**, p. 5070-5078 (2008).

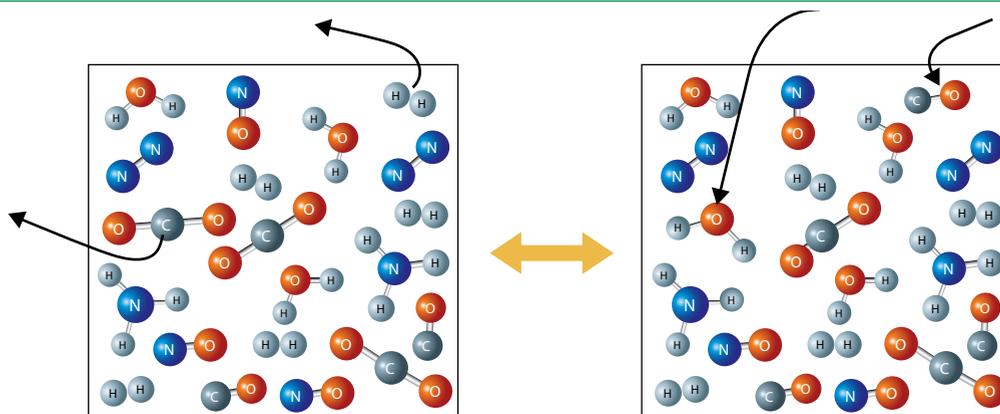


Figure 1
Illustration du mouvement Monte-Carlo de réaction (Reaction Ensemble), qui permet de simuler l'équilibre chimique. Ici, le mouvement reproduit l'équilibre $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$. Une molécule de CO_2 et une molécule de H_2 sont supprimées de la configuration initiale, et une molécule de CO et une molécule de H_2O sont insérées pour construire la configuration suivante.

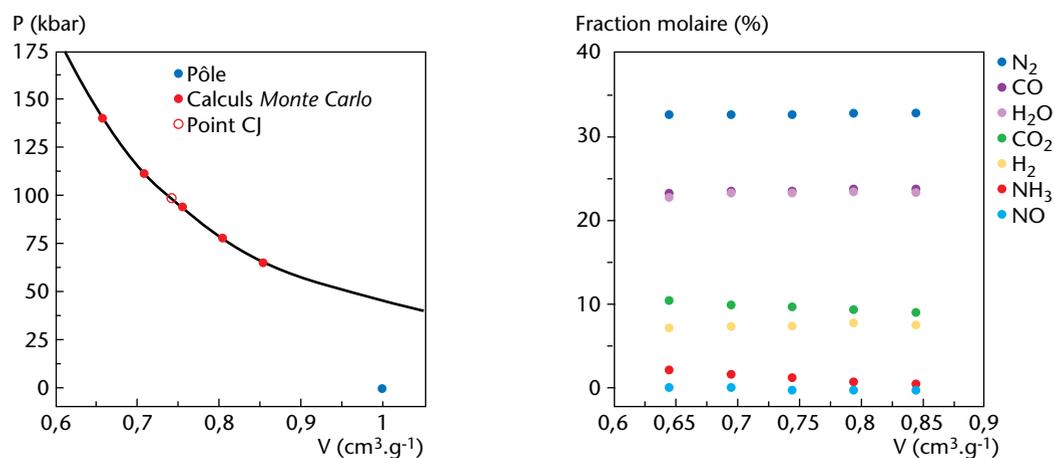


Figure 2
À gauche : la courbe d'Hugoniot des produits de détonation de l'explosif RDX. Le pôle représente les conditions de l'explosif initial. Le rond vide place le point CJ (Chapman-Jouguet), le seul point de la courbe d'Hugoniot pour lequel nous observons un comportement stationnaire de l'onde de détonation.
À droite : la composition chimique du mélange de produits du RDX le long de la courbe d'Hugoniot.