

PACS numbers: 47.40.Rs, 52.50.Lp, 62.50.Ef, 65.40.gh, 71.15.Nc, 79.20.Ap, 82.40.Fp

Механізм генерації «гарячих точок» у фронтах детонаційних хвиль в конденсованих енергетичних матеріалах

С. С. Каїм, С. Д. Каїм, Р. Роек*

*Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2,
65082 Одеса, Україна*
**Technology University of Opole,
К. Sosnkowskiego, 31,
45-272 Opole, Poland*

В рамках кореляційної теорії рідин досліджується механізм ініціювання детонації у фронтах плоских ударних хвиль у гомогенній рідині та в рідині, що містить сферичні нанопори. У Фаулеровому моделі виконано модельні розрахунки потенціалу середніх сил у напівобмеженому метані та в метані з нанопорою. Досліджено умови самоприскорення явища емісії з відкритої, різко розвантаженої плоскої поверхні метану. Розраховано термодинамічні параметри рідкого метану, достатні для ударної дисоціації молекул у фронті плоскої ударної хвилі. На модельному прикладі колапсу сферичних нанопор у метані під дією ударної хвилі досліджуються умови, достатні для дисоціації молекул у гетерогенних конденсованих енергетичних матеріалах. Розрахунки вказують на можливість емісії атомів та молекул з поверхні всередину пори в умовах високих тисків та температур. Емітовані атоми можуть мати значні надтеплові швидкості. Імплозія сферично симетричного потоку атомів з надтепловими швидкостями в центрі нанопори може призвести до ударного збудження та ударного руйнування молекул, йонізації атомів та утворення «гарячої точки» плазмової природи. Пояснюються існування нижньої та верхньої меж значень тиску ініціації детонації в гетерогенних енергетичних матеріалах. Поява та зміна режиму гетерогенної детонації за механізмом «гарячих точок» на режим гомогенної детонації залежно від тиску в ініціюючій плоскій ударній хвилі пояснюється збіжністю емітованих поверхнею молекулярних надтеплових потоків у порах та розмірною залежністю роботи виходу частинок з поверхні нанопори. У термінах потенціалів парної взаємодії та парних кореляційних функцій атомів і молекул сформульовано критерії для граничних значень термодинамічних параметрів запуску механізму «гарячих точок» та механізму гомогенної детонації.

Within the scope of the correlation theory of liquids, the initiation mecha-

nisms of detonation in fronts of plane shock waves in homogeneous liquid and in a liquid with spherical nanopores are investigated. Within the Fowler approximation, model calculations of mean forces potential in semi-infinite methane and in methane with nanopore are performed. The conditions for self-acceleration of emission from open abrupt unloaded surface of methane are investigated. The thermodynamic parameters of liquid methane sufficient for collision dissociation of molecules on the front of plane shock wave are calculated. Using spherical-nanopores collapse in methane under the shock-wave influence as a model example, the conditions sufficient for molecules dissociation in heterogeneous condensed energetic materials are investigated. These calculations indicate the possibility of atoms and molecules emission from surface into the nanopore interior under high pressure and temperature. Emitted atoms can have high hyperthermal velocities. The implosion of spherically symmetric flow of atoms with hyperthermal velocity in nanopore centre may lead to impact excitation, impact fracture of molecules, atom ionization, and to formation of hot spot with plasma nature. The existence of the lower and upper bounds of the pressure of detonation initiation in heterogeneous energetic materials is elucidated. Appearance of heterogeneous detonation behaviour by hot-spots mechanism and its change by homogeneous detonation behaviour in relation to the pressure in initiating plane shock wave are explained by convergence of hyperthermal molecular flows emitted by the surface and size dependence of work function of particle from nanopore surface. In terms of potentials of pair interaction and pair correlation functions of atoms and molecules, the criteria for limiting values of thermodynamic parameters of initiation of hot-spots mechanism and homogeneous detonation mechanism are formulated.

В рамках корреляционной теории жидкостей исследуется механизм иницирования детонации на фронтах плоских ударных волн в гомогенной жидкости и в жидкости, содержащей сферические нанопоры. В модели Фаулера выполнены модельные расчеты потенциала средних сил в полуограниченном метане и в метане с нанопорой. Исследованы условия самоускорения явления эмиссии с открытой, резко разгруженной плоской поверхности метана. Рассчитаны термодинамические параметры жидкого метана, достаточные для ударной диссоциации молекул на фронте плоской ударной волны. На модельном примере коллапса сферических нанопор в метане под действием ударной волны исследуются условия, достаточные для диссоциации молекул в гетерогенных конденсированных энергетических материалах. Расчеты указывают на возможность эмиссии атомов и молекул с поверхности внутрь поры в условиях высоких давлений и температур. Эмитированные атомы могут иметь значительные сверхтепловые скорости. Импульсия сферически-симметричного потока атомов со сверхтепловыми скоростями в центре нанопоры может привести к ударному возбуждению и ударному разрушению молекул, ионизации атомов и образованию «горячей точки» плазменной природы. Объясняется существование нижней и верхней границ значений давления инициации детонации в гетерогенных энергетических материалах. Появление и смена режима гетерогенной детонации по механизму «горячих точек» на режим гомогенной детонации в зависимости от давления в иницирующей плоской ударной волне объясняется сходимостью эмитированных поверхностью сверхтепловых молекулярных потоков и размерной зави-

симостью работы выхода частиц с поверхности нанопоры. В терминах потенциалов парного взаимодействия и парных корреляционных функций атомов и молекул сформулированы критерии для граничных значений термодинамических параметров запуска механизма «горячих точек» и механизма гомогенной детонации.

Ключові слова: гетерогенні енергетичні матеріали, механізм ініціювання детонації, «гарячі точки», нанопори, емісія атомів та молекул.

(Отримано 13 липня 2009 р.)

1. ВСТУП

Природа механізму ініціації детонації в конденсованих енергетичних матеріалах (КЕМ) залишається нез'ясованою. До теперішнього часу залишаються неясними домінуючі елементарні процеси ініціації детонації. Історично першою теорією явища детонації була гідродинамічна теорія Чепмена–Жуге [1, 2]. В рамках цієї теорії детонація представлялася ударною хвилею (УХ) з хемічною реакцією на фронті. Кінетику хемічної реакції теорія не враховувала. Ширина зони хемічної реакції приймалася рівною товщині фронту УХ (декілька довжин вільного пробігу молекул), що знаходиться в протиріччі з уявленнями хемічної кінетики, згідно з якими для протікання хемічних реакцій необхідні тисячі зіткнень молекул. В теорії Зельдовича–Неймана–Дьорінга (ЗНД) була врахована структура детонаційної хвилі зі скінченою шириною зони хемічної реакції [3–5]. Згідно з теорією ЗНД у фронті УХ відбувається тільки стиснення речовини і хемічних перетворень немає. Хемічні перетворення відбуваються за ударним фронтом в стисненій та розігрітій ударним стисненням речовині. Зона в якій відбуваються хемічні реакції одержала назву хемічного піка. Час хемічного перетворення речовини в продукти реакції є шириною хемічного піка в часі. В рамках теорії ЗНД знайшли пояснення основні експериментальні факти відомі більше століття. Але з часом накопичувалися дані, які не можна було пояснити в рамках теорії ЗНД, особливо багато таких фактів стосується гомогенних та гетерогенних КЕМ.

Глибока аналіза труднощів застосування теорії ЗНД до КЕМ дана в працях [6–8]. В роботі [6] на основі аналізу експериментальних фактів, що не можуть бути пояснені в рамках теорії ЗНД, запропоновано новий кінетичний підхід у теорію детонації. Назвемо основні концепції сформульовані в [6]. Ініціювання вибухової реакції ударними хвилями визначається: 1) генерацією вільних атомів, радикалів, йонів в ударному фронті; 2) розвитком центрів реакції в точках, де утворилося достатнє число вільних атомів, радикалів, йонів, щоб реакції могли розвинути; 3) передачею мінімально необхідної енергії від УХ стисненому та розігрітому матеріалу для

створення мінімальної кількості реакційних центрів необхідних для ініціювання самопідтримної реакції; 4) високою кінетичною енергією в фронті УХ достатньою для ударного розриву ковалентних зв'язків у молекулах, так що більшість молекул буде дисоційовано на атоми, радикали, молекулярні фрагменти та йони, які зможуть прореагувати за часи 10^{-14} – 10^{-12} с та виділити енергію необхідну для підтримки детонації; 5) неергодичністю енергії в фронті УХ, в якому немає теплової рівноваги і який не можна характеризувати температурою; 6) існуванням фізичного регулятора, що обмежує швидкість ударних та детонаційних хвиль і який пов'язаний з коливальним рухом атомів в ударно-стисненому КЕМ.

В роботах [7, 8] обговорюються експериментальні спостереження, що суперечать теорії ЗНД. Такими спостереженнями є: 1) нестійка (пульсуюча та спінова) детонація; 2) слабка залежність швидкості детонації рідких КЕМ від діаметра заряду при значній величині їх критичного діаметра; 3) слабкий вплив структури гетерогенних КЕМ (розмір та структура частинок речовини, природа наповнювача в порах, стан речовини — твердий чи рідкий) на час детонаційного перетворення КЕМ; 4) одночасно зі спостереженнями з пункту 3) даного списку існує суттєва залежність критичного діаметра від структури. В роботі [7] вказуються можливі механізми розкладу КЕМ у фронтах детонаційних хвиль. Нерівноважна дисоціація молекул в ударному фронті згідно [7] може протікати по трьом каналам: 1) по акумуляційному механізму, обумовленому «перегрівом поступальної температури» в ударному фронті в порівнянні з іншими ступенями вільності молекул (коливальними, обертальними); 2) через електронні збудження; 3) через теплову йонізацію. Вказані канали розкладу КЕМ відповідають гомогенному механізму розкладу КЕМ. Закономірності детонаційного розкладу КЕМ всередині фронтів детонаційних хвиль експериментально не досліджені, оскільки вимагають метод з часовим розрізненням порядку пікосекунд.

Аналіза експериментальних даних з ініціації детонації в КЕМ вказує на існування тиску в УХ p^* та початкової густини заряду ρ_0^* типових для кожного заряду таких, що при більших значеннях тиску та густини розклад молекулярних КЕМ відбувається за гомогенним механізмом [8, 9]. Механізм «гарячих точок» (гетерогенний механізм) для різних КЕМ виявляється при тисках від 30 кбар до 200 кбар, при тисках > 300 кбар домінує гомогенний механізм. При проміжних значеннях тисків 200–300 кбар реалізується суміш гетерогенного та гомогенного механізмів розкладу КЕМ та ініціації детонації. Процес розкладу пористих КЕМ у детонаційній хвилі до кінця нез'ясований. Він не зводиться до моделю нормальних теплових вибухів, який знаходиться в протиріччі з експериментом (рівність часу реакції в пористих та водонаповнених пористих КЕМ, рівність часів реакції при однаковому тиску і незалежність часу ре-

акції від температури) [9].

Прямі експериментальні докази розриву всіх зв'язків у молекулах гомогенного КЕМ біс-тринітроетіадинат ВТНЕА в детонаційній хвилі одержано в роботі [10] за допомогою значених атомів ізотопів ^{13}C та ^{18}O , які вбудовувалися в молекулі в певних місцях та утворювали пари $\text{C}^*=\text{O}^*$. В продуктах реакції ізотопні знаки очікувалися в сполуках CO та CO_2 оскільки в молекулах такі групи атомів існують як фрагменти. Продукти детонації аналізувалися на зміст знаків. Результати дослідів показали, що відношення $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ та $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ однакові для всіх продуктів детонації, що містять C та O , і дорівнюють таким же відношенням у недетонованому ВТНЕА. Такі результати можливі тільки у випадку, якщо всі зв'язки в молекулі ВТНЕА були розірвані і атоми статистично перемішалися при утворенні продуктів детонації [6, 10]. На основі результатів роботи [10] можна зробити висновок про існування високоенергетичного механізму, який діє в детонаційній хвилі та забезпечує дисоціацію молекул. Оскільки процеси утворення продуктів реакцій проходять в хемічному піку, то неважко дійти висновку, що саме у фронті УХ відбувається дисоціація молекул.

Ініціювання УХ детонації в гетерогенних КЕМ не можна пояснити підвищенням температури в стисненій речовині, оскільки ініціювання відбувається при умовах недостатніх для збудження швидкої реакції в об'ємі. Ідея про льокальний розігрів КЕМ при ініціації детонації УХ була запропонована в [11–13]. Розміри льокального центру зародження детонації згідно з [14] складають величини $\cong 10^{-5}$ – 10^{-7} м. «Гарячі точки» можуть утворюватися внаслідок адіабатичного стиснення малих пор, тертя твердих поверхонь або в'язкісного нагрівання [15].

В літературі аналізуються різні можливі механізми ініціації детонації в КЕМ. Автори [16] доходять висновку, що в механізмі ініціювання реакцій у фронті детонаційної хвилі нагрівання КЕМ гарячими продуктами і нагрітими в порах газами не відіграє помітної ролі.

В роботі [17] на якісному рівні для пояснення поширення детонаційних хвиль запропоновано струменево-пробійний модель вибухового горіння, в якому постулюється проникнення в КЕМ продуктів вибуху у вигляді окремих струменів, які пробивають та підпалюють прошарки, що лежать попереду фронту. Швидкість поширення детонації в такому моделі дорівнює швидкості руху продуктів реакції. Наявність пор сприяє пробою та розгалуженню струменів. Струмені продуктів реакції можуть подрібнювати частинки КЕМ до стану дрібного пилу, який ефективно згоряє.

Струменевий модель утворення «гарячих точок» у гетерогенних матеріалах запропонований в [18]. При поширенні УХ по КЕМ, що складається з гранул, орієнтація ударних хвиль всередині гранул є довільною. Після виходу УХ з окремих гранул починається роз-

літ речовини з їх поверхні. Випадковість взаємної орієнтації поверхонь гранул може призвести до формування рідиноподібних струменів, які зіштовхуючись з сусідньою поверхнею будуть гальмуватися. Підвищення температури при такому гальмуванні буде пропорційне кінетичній енергії струменів. Тому температура «гарячої точки» буде пропорційна квадрату масової швидкості за фронтом ударної хвилі. Модель має якісний характер і конкретних механізмів утворення струменів не містить.

В доповіді [19] на основі експериментальних досліджень розкладу гетерогенних КЕМ стверджується, що при коляпсі пор виникають струмені, які є причиною формування «гарячих точок». Такі струмені можливо проникають у КЕМ і хемічні реакції починаються до прибуття детонаційної хвилі. Струмені каталізують розклад КЕМ і збільшують ефективність хемічних реакцій [19].

На основі молекулярно-динамічних розрахунків взаємодії ударної хвилі у двовимірному кристалі з різними дефектами спостерігалося створення, швидкий ріст та термалізація гарячих рідиноподібних фаз у кристалічній ґратниці [20]. Такі рідиноподібні області можливо є місцями початкових хемічних реакцій, що супроводжують детонацію КЕМ. Тому кристалографічні дефекти відповідають за детонаційну чутливість кристалів КЕМ [20]. Моделювання поширення УХ у тривимірному кристалі нітрометану, який містить дефекти у вигляді кластеру вакансій, або малої пори, виконано в [21]. Визначено три режими поширення залежних від інтенсивності УХ: 1) хвилі малої інтенсивності недостатньої для руйнування хемічних зв'язків; 2) хвилі значної інтенсивності достатньої для руйнування хемічних зв'язків в ідеальному кристалі; 3) хвилі проміжних інтенсивностей таких, що хемічна активність залежить від наявності дефектів. Для всіх режимів дефекти збільшують вихід реакції і призводять до появи «гарячих точок».

Новий механізм ініціації детонації в КЕМ запропоновано в [22]. Механізм базується на існуванні електронних збуджень індукованих УХ в кристалі. Ключову роль відіграють дефекти кристалічної ґратниці, які спричиняють зміни в електронній структурі, зокрема зменшують оптичної щільності внаслідок розчеплення льокальних електронних станів у зонах провідності та валентній зоні. Тиск у середині ударного фронту редукує енергетичну щільність і робить її ширину близькою до нуля, що призводить до переходів між високоенергетичними зайнятими молекулярними орбіталями та незайнятими нижніми станами, до розривів зв'язків N–NO₂ та створення умов для ініціації ланцюгової реакції. Запропонований в [22] механізм потребує експериментальних підтверджень.

В роботі [23] розвивається гіпотеза електричного механізму утворення «гарячих точок» зародження детонації. Запропонований механізм базується на тому, що при поширенні УХ в конденсованих

діелектриках генерується електричне поле, яке може призвести до локального електричного пробою. Канал такого пробою можна ототожнити з «гарячою точкою». Прямих експериментальних підтверджень електричної гіпотези поки що немає.

Незважаючи на значну кількість запропонованих механізмів ініціювання детонації в гетерогенних КЕМ, проблема в цілому залишається невирішеною. Труднощі експериментального дослідження механізму «гарячих точок» обумовлені необхідністю дослідження фізико-хімічних процесів на масштабах часу порядку пікосекунд, а може навіть фемтосекунд, та просторового розрізнення процесів на нанометровому та мезоскопічному масштабах. Тільки прямі експерименти можуть віддати перевагу тим чи іншим механізмам, моделям. Беззаперечними є результати роботи [10], згідно з якими дисоціація молекул КЕМ відбувається ударним способом всередині фронтів УХ. Зауважимо, що руйнування молекул у кристалічній структурі вимагає значно більших енергій в порівнянні з енергіями фазового переходу кристал–рідина. Тому дисоціація молекул у фронті УХ автоматично супроводжується руйнуванням кристалічної структури КЕМ та нерівноважним фазовим переходом кристалу у флюїдизований стан, що являє собою сильно стиснену нерівноважну суміш атомів, радикалів, фрагментів молекул, йонів. Слід відзначити, що запропоновані мікроскопічні механізми та моделі в основному мають якісний характер. Це обумовлено нерозвиненістю метод фізичної та хімічної кінетики для опису швидких динамічних процесів на атомно-молекулярному рівні в умовах дуже великих градієнтів тисків, густин та потоків в конденсованих системах. Різноманітність підходів та побудованих механізмів ініціації детонації в гетерогенних КЕМ вказує на те, що найбільшою проблемою залишається неясність у механізмі концентрації енергії ударних хвиль до рівнів достатніх для дисоціації молекул саме на дефектах та порах у структурі КЕМ. Експериментально доведено, що за механізмом «гарячих точок» відбувається ініціація детонації в КЕМ, які значно відрізняються як за будовою та молекулярною структурою, так і за фізичними та хімічними властивостями. Цей факт вказує на існування універсального механізму «гарячих точок», який можливо має фізичну природу. Спільним для всіх експериментів є те, що на фронті УХ відбувається різко неоднорідне стиснення речовини до тисків, що складають десятки та сотні кілобарів і яке призводить до пластифікації та флюїдизації конденсованої системи.

Серед сучасних фундаментальних метод статистичної фізики виділяється метода кінетичних Боголюбових рівнянь, яка не має обмежень на величини градієнтів густин термодинамічних величин та на мікроскопічному рівні враховує умови механічної рівноваги у вигляді рівнянь руху окремих частинок [24]. Система кінетичних Боголюбових рівнянь враховує всі міжчастинкові взаємодії та динамічні міжча-

стинкові кореляції всіх рангів, починаючи від одночастинкової функції розподілу до кореляцій найвищих рангів. Тому метода кінетичних Боголюбових рівнянь відповідає постановці задач фізичної та хемічної кінетики детонації гетерогенних КЕМ. Застосування Боголюбової методи зустрічає труднощі внаслідок необхідности розчеплення ланцюжка рівнянь на певному рівні кореляцій. При розв'язанні навіть першого рівняння для одночастинкової функції розподілу зустрічаються математичні труднощі. У випадку термодинамічно рівноважних систем система Боголюбових рівнянь спрощується. З її допомогою можна одержати систему рівнянь Боголюбова–Борна–Гріна–Кірквуда–Івона (ББГКІ) для часткових функцій розподілу груп частинок. В роботі [25] для аналізу механізму сонолюмінесценції в рідинах використано перше рівняння ланцюжка ББГКІ для унарної функції розподілу в рідині, що містить нанопору.

В даній роботі на основі підходу розробленого в роботі [25] аналізується механізм «гарячих точок» в явищі ініціювання детонації в КЕМ. При зустрічі фронту пласкої УХ з нанопорою створюються умови для реалізації станів флюїдизованої системи з від'ємною роботою виходу атомів, молекул. Робота виходу частинок з поверхні нанопори визначається колективним полем середніх сил, яке має одночастинковий характер, а його джерелом є парні міжчастинкові взаємодії та парні кореляції в сильно неоднорідній рідині. Стан рідини з від'ємною роботою виходу частинок навіть у деформованій порі призведе до викиду атомових, або молекулярних потоків з надтепловими швидкостями. Зіткнення частинок збіжних між собою потоків, або з поверхнею пори, можуть призвести до ударних процесів збудження та дисоціації молекул. Саме такі стани є основою для подальшого розвитку хемічних реакцій. Запропонований в даній роботі механізм приготування «гарячої точки» має чисто фізичну природу. Можливості його реалізації можна аналізувати вивчаючи залежності роботи виходу частинок всередину пори від умов в рідині, що оточує пору, розміру пори тощо.

Ясно, що ефективність такого механізму буде найвищою (лобове зіткнення частинок) для нанометрових пор з розмірами порядку товщини ударного фронту, оскільки для них буде найвищою збіжність потоків частинок. Для несиметричних нанопор можливе зіткнення емітованих потоків частинок зі стінками пори та ініціація детонації на поверхні пор. Модельні розрахунки виконуються для рідкого метану. Такий вибір молекулярної рідини обумовлений тим, що: 1) взаємодію молекул метану можна з високою точністю описати за допомогою сферично симетричного потенціалу, що дозволяє суттєво спростити задачу та зосередити зусилля на виявленні принципів механізмів дисоціації молекул; 2) в молекулі CH_4 присутні елементи вуглець та водень, які входять до більшості органічних КЕМ; 3) на прикладі метану можна дослідити можливості утворення вугле-

цевих кластерів у фронтах УХ. З іншого боку дослідження УХ-явищ у метані представляє значний практичний інтерес. Такі катастрофічні явища у вугляних шахтах, як газovo-пилові викиди та послідовні вибухи газovo-пилової суміші, починаються у нанопористих вугляних прошарках насичених метаном і мають ударно-хвильову природу. Фізико-хемічна природа газovo-пилових викидів у вугляних та соляних шахтах залишається неясною [26, 27].

2. ДИСОЦІАЦІЯ МОЛЕКУЛЬ У ФРОНТІ ПЛАСКОЇ УДАРНОЇ ХВИЛІ В РІДИНАХ

Для з'ясування можливостей дисоціації молекул у фронтах ударних хвиль використаємо перше рівняння ББГКІ для аналізу розподілу одночастинкового потенціалу середніх сил поблизу фронту, що діє на окремі молекули. Потенціал середніх сил розрахуємо використовуючи модельний розподіл густини числа молекул поблизу фронту ударної хвилі та моделюючи парні функції розподілу молекул. Для спрощення аналізу та прозорості одержаних результатів будемо вважати, що на фронті УХ відбулася флюїдизація структури гомогенного КЕМ до рівня молекул без їх дисоціації. Парні міжмолекулярні взаємодії можна описати за допомогою сферично-симетричного потенціалу. Гамільтоніян неоднорідної молекулярної рідини запишеться:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j), \quad (1)$$

де N — число молекул в рідині; \mathbf{P}_i , M — імпульс та маса молекул; $\Phi(\mathbf{R})$ — енергія взаємодії двох молекул.

Запишемо перше рівняння ланцюжка ББГКІ для унарної функції розподілу молекул в неоднорідній рідині $F_1(z)$ враховуючи пласку геометрію задачі (фронт УХ паралельний площині $z = 0$):

$$k_B T \frac{\partial}{\partial z} F_1(z) + \frac{1}{v_0} \int d^3 R_1 F_2(z, z_1, \rho^{\parallel}) \frac{\partial}{\partial z} \Phi(z, z_1, \rho^{\parallel}) = 0, \quad (2)$$

де k_B , T — Больцманнова стала та температура; v_0 — об'єм, що приходить на одну молекулу; $F_2(z, z_1, \rho^{\parallel})$ — парна функція розподілу молекул в неоднорідній рідині; $\rho^{\parallel} = \mathbf{R}^{\parallel} - \mathbf{R}_1^{\parallel}$ — складова різниці векторів паралельна площині $z = 0$. Для парної функції розподілу $F_2(z, z_1, \rho^{\parallel})$ використаємо наступне представлення:

$$F_2(z, z_1, \rho^{\parallel}) = F_1(z) F_1(z_1) g(z, z_1, \rho^{\parallel}), \quad (3)$$

де $g(z, z_1, \rho^{\parallel})$ — парна кореляційна функція. Тоді рівняння (2) можна записати в еквівалентній інтегральній формі:

$$F_1(z) = \exp[-U(z)/k_B T], \quad (4)$$

де потенціал $U(z)$ відіграє роль одновимірного самоузгодженого потенціалу середніх сил у Больцманновому розподілі і який можна записати у вигляді

$$U(z) = -\frac{1}{v_0} \int_{-\infty}^z dz_1 \int d^3 R_2 F_1(z_2) g(z_1, z_2, \rho_{12}^{\parallel}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{z_2 - z_1}{R_{12}}. \quad (5)$$

Підстановкою виразу (5) до (4) одержуємо нелінійне інтегральне рівняння для унарної функції розподілу $F_1(z)$

$$F_1(z) = \exp \left[\frac{1}{k_B T v_0} \int_{-\infty}^z dz_1 \int d^3 R_2 F_1(z_2) g(z_1, z_2, \rho_{12}^{\parallel}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{z_2 - z_1}{R_{12}} \right]. \quad (6)$$

Розв'язання рівняння (6) є центральною проблемою поверхні простої рідини [28–30]. За допомогою підстановки виразу (4) до (5) одержуємо інтегральне рівняння Гаммерштейнового типу для одноатомового потенціалу середніх сил:

$$U(z) = -\frac{1}{v_0} \int_{-\infty}^z dz_1 \int d^3 R_2 g(z_1, z_2, \rho_{12}^{\parallel}) \frac{\partial \Phi(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{z_2 - z_1}{R_{12}} \exp[-U(z_2)/k_B T]. \quad (7)$$

Розв'язання рівнянь (6) та (7) є важкою математичною проблемою внаслідок складності їхніх ядер.

Знайдений вираз для одночастинкового потенціалу середніх сил (5) можна використати для його моделювання в приповерхневому прошарку ударно-стисненої рідини за допомогою модельних виразів для унарної функції розподілу та парної кореляційної функції. Для двофазної системи рідина–газ різниця асимптотичних значень потенціалу $U(z)$ в газі та всередині рідини дорівнює роботі виходу молекул з рідини в газ [31]. Якщо для унарної функції розподілу та парної кореляційної функції вибрати Фаулерове наближення для напівобмеженої рідини

$$F_1(z) = \Theta(z), \quad g(z_1, z_2, \rho_{12}^{\parallel}) = g_0(|\mathbf{R}_{12}|), \quad \Theta(z) = \begin{cases} 1, & z \geq 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases} \quad (8)$$

де $g_0(R_{12})$ — парна функція розподілу молекул однорідної рідини; $\Theta(z)$ — ступенева Хевісайдова функція, то для роботи виходу молекул з напівобмеженої рідини з пласкою поверхнею у вакуум можна одержати [31]:

$$A_{l-v} = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^{\infty} dR \frac{\partial \Phi}{\partial R} g_0(R) R^3. \quad (9)$$

Математично таке моделювання відповідає ітераційній процедурі розв'язування інтегрального рівняння (6). Різниця робіт виходу молекул рідини у вакуум та з газу у вакуум дорівнює роботі виходу молекул з рідини в газ [31]:

$$A_{l-g} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} dR \frac{\partial \Phi}{\partial R} \left[\frac{1}{v_0} g_0(R) - \frac{1}{v_1} g_1(R) \right] R^3, \quad (10)$$

де $v_1, g_1(R)$ — об'єм на одну молекулу в газі та парна функція розподілу молекул в однорідному газі.

Загальне рівняння стану однорідної рідини, молекули якої взаємодіють за допомогою центральних сил, можна записати в термінах роботи виходу молекул з рідини у вакуум [31]:

$$p = n(k_B T - A_{l-v}/2), \quad (11)$$

де n — густина числа молекул. При заданих величинах тиску p , густини числа молекул n та температурі T рідини за допомогою (11) можна розрахувати роботу виходу A_{l-v} :

$$A_{l-v} = 2(k_B T - p/n). \quad (12)$$

В макроскопічній теорії УХ і детонації широко використовується модель ідеального газу (системи незваємодіючих частинок). Для ідеальних систем $\Phi(\mathbf{R}) = 0$. Тому для робіт виходу частинок з ідеальних систем маємо $A_{l-v} = A_{g-v} = A_{l-g} = 0$ відповідно до формул (9), (10). В даній роботі досліджуються ефекти, обумовлені неідеальністю систем, і одержувані результати виходять за рамки моделю ідеального газу.

Наведемо дані з енергії розриву зв'язків у молекулі метану CH_4 , узяті з [32]. При розриві зв'язку за схемою $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$ енергія розриву складає 4,44 еВ, енергія розриву $\text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}$ складає 4,69 еВ, при розриві $\text{CH}_2 = \text{CH} + \text{H}$ — 4,39 еВ, при розриві $\text{CH} = \text{C} + \text{H}$ — 3,51 еВ. Середня енергія розриву зв'язків у молекулі CH_4 складає 4,254 еВ.

Для модельних обчислень одночастинкового потенціалу середніх сил в ударно-стисненому метані використовувався модельний потенціал Леннард-Джонса з параметрами $\epsilon = 144$ К та $\sigma = 3,796$ Å, що бралися з [33]:

$$\Phi(R) = 4\epsilon \left[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right], \quad (13)$$

та при використанні наближення Уікса-Чандлера-Андерсена

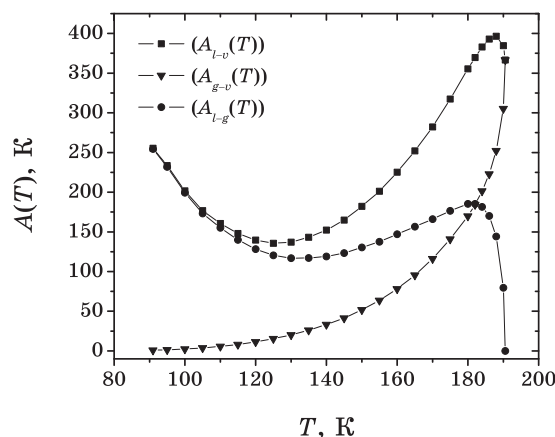


Рис. 1. Результати розрахунку роботи виходу молекул метану з рідини у вакуум A_{l-v} , з газу у вакуум A_{g-v} та з рідини у газ A_{l-g} вздовж лінії рівноваги рідина–газ.

(WCA) [34, 35] для парної функції розподілу молекул.

Результати розрахунків роботи виходу молекул метану з рідини у вакуум A_{l-v} , з газу у вакуум A_{g-v} та з рідини у газ A_{l-g} вздовж лінії рівноваги рідина–газ від температури потрійної точки до критичної температури показано на рис. 1. При розрахунках використано формули (9), (10) та експериментальні дані з питомого об'єму та температури для лінії рівноваги узято з [36]. У всьому діапазоні питомих об'ємів та температур на лінії рівноваги рідина–газ роботи виходу A_{l-g} , A_{g-v} , A_{l-v} є додатними. В критичній точці $A_{l-g} = 0$.

Зв'язок рівняння стану рідини і роботи виходу A_{l-v} (асимптотичних значень одночастинкового потенціалу середніх сил) (11) та явний мікроскопічний вираз для неї (9) дозволяють розглянути деякі питання теорії УХ та ДХ з точки зору енергетики одночастинкових процесів у полі середніх сил оточення з урахуванням парних міжчастинкових взаємодій та кореляцій. Для КЕМ на відміну від газів в УХ та ДХ домінуючою є потенціальна складова енергії системи, оскільки стисливість конденсованих систем дуже мала в порівнянні з газами. З використанням Фаулерового моделю (8) розглянемо питання про швидке розвантаження стисненої напівобмеженої рідини. Розв'язання задачі про розвантаження газових систем різної геометрії в рамках газової динаміки детально описано в [37]. Тиск p' , що відповідає реактивній силі при одновимірному витіканні рідини густиною ρ зі швидкістю u , можна записати у вигляді [38]:

$$p' = \rho u^2. \quad (14)$$

Робота виходу молекул з напівобмеженої рідини у вакуум A_{l-v}

може бути виражена через термодинамічні параметри p , n , T за допомогою формули (12). При певних значеннях термодинамічних параметрів робота виходу A_{l-v} може приймати від'ємні значення. В такому випадку молекулі зможуть бути емітовані поверхнею. Швидкість емітованих молекул знаходимо з рівності кінетичної енергії молекулі та модуля роботи виходу:

$$Mu^2/2 = |A_{l-v}|. \quad (15)$$

Тиск реактивної сили, створюваний потоком емітованих молекул (14), можна записати:

$$p' = Mnu^2 = 2n|A_{l-v}|, \quad (16)$$

де n , M — густина числа атомів та маса молекулі.

Умову рівності тиску в рідині та тиску реактивної сили при емісії молекул з відкритої поверхні рідини $p' = p$ з урахуванням рівняння стану (11) можна записати у вигляді:

$$2n|A_{l-v}| = n(k_B T - A_{l-v}/2). \quad (17)$$

Розв'язуючи рівняння (17) відносно $|A_{l-v}|$, одержуємо умову самопідтримки тиску в рідині за рахунок реактивної сили:

$$A_{l-v} = -2k_B T/3. \quad (18)$$

Для порівняння підкреслимо, що критерій абсолютної стійкості однорідної рідини в граничних точках 1-го роду (за класифікацією І. Фішера [28]), можна записати у вигляді $A_{l-v} = k_B T$. Такий критерій відповідає умові, що атоми (молекулі) рідини можуть покинути рідину внаслідок емісії.

Умові самоприскорення емісії молекул з розвантаженої поверхні рідини відповідає необхідна умова $p' > p$, яку можна записати у вигляді нерівності:

$$A_{l-v} < -2k_B T/3. \quad (19)$$

Тому умові (18) відповідає гранична лінія самоприскорення (самопідтримки) емісії молекул. При виконанні нерівності (19) в результаті емісії молекул з поверхні в приповерхневому прошарку рідини формується хвиля стиснення.

На рисунку 2 у змінних питомий об'єм–температура крива 1 відповідає лінії рівноваги рідина–газ, побудованій за експериментальними даними для метану [36]. Крива 2 відповідає граничній лінії самоприскорення емісії з поверхні рідкого метану при різкому роз-

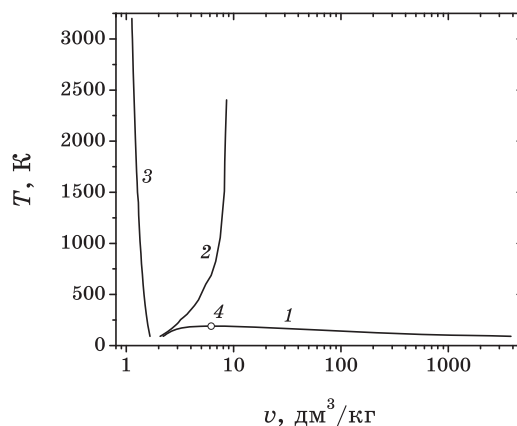


Рис. 2. Положення на площині v – T : лінії рівноваги рідина–газ (1), граничної лінії самоприскорення емісії молекул $A_{l-v} = -2/3 k_B T$ (2), лінії максимального стиснення рідини (3), критичної точки рідина–газ (4).

вантаженні. При параметрах v , T , що відповідають точкам зліва від кривої 2, виконується необхідна умова самоприскорення емісії з розвантаженої поверхні стисненого метану. З підвищенням температури питомий об'єм, що відповідає граничній лінії самоприскорення емісії, збільшується. Швидке розвантаження стисненого метану та утворення вільної поверхні при значеннях температури та питомого об'єму, що відповідають граничній лінії самоприскорення емісії, може призвести до стиснення. В такому випадку емісія з відкритої поверхні буде посилюватися з одночасним збільшенням тиску. За таких умов можливе утворення УХ. Ефект самоприскорення емісії зі швидко розвантаженої поверхні обумовлений неідеальністю системи. Для ідеального газу $A_{l-v} = 0$ і такий ефект відсутній.

В рамках гідродинамічної теорії УХ приймається, що стиснення та масова швидкість речовини за фронтом УХ, обумовлені рухом толока з заданою швидкістю [37–39]. В гідродинамічній теорії детонації уявлення про толок переносяться на рух продуктів детонації в напрямку руху детонаційної хвилі [37–39]. В реальних детонаційних процесах рух продуктів детонації за фронтом детонаційної хвилі обумовлений викидом продуктів детонації. Такий викид при відповідних умовах забезпечує самопідтримку та стаціонарне поширення детонаційної хвилі.

На рисунку 3 представлені залежності одночастинкового потенціалу середніх сил $U(z)$ поблизу поверхні метану, профіль густини якого моделювався відповідно до Фаулерового наближення ступеневою функцією. Питомий об'єм та температура обиралися для декількох точок на граничній кривій самоприскорення емісії (крива 2 на рис. 2). Ширина прошарку, в якому відбувається зміна потенціалу $U(z)$

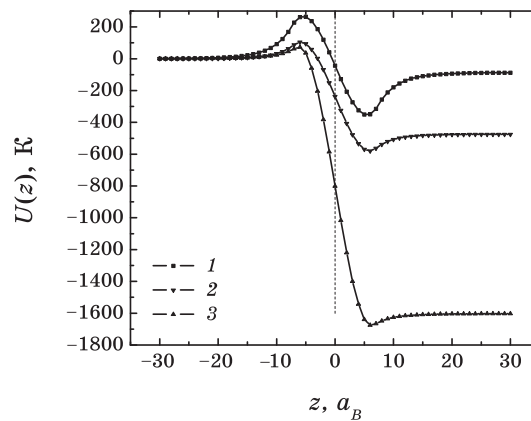


Рис. 3. Результати розрахунків одночастинкового потенціалу $U(z)$ на граничній лінії самоприскорення емісії молекул метану у Фаулеровому наближенні з унарною функцією розподілу $F_1(z) = \Theta(-z)$: крива 1 — $T = 108,28$ К, $\nu = 2,208$ дм³/кг; крива 2 — $T = 687,68$ К, $\nu = 6,161$ дм³/кг; крива 3 — $T = 2404$ К, $\nu = 8,6$ дм³/кг.

поблизу поверхні, порядку 5 \AA . Зі збільшенням температури та питомого об'єму ширина прошарку зменшується. Як добре видно з рис. 3, одночастинковий потенціал середніх сил по відношенню до окремих молекул має відштовхувальний характер. Це означає нестійкість поверхні по відношенню до емісії окремих молекул. Приповерхневий прошарок, в якому локалізований різкий спад потенціалу $U(z)$, відіграє роль прискорювача емітованих молекул. На рисунку 4. показана залежність роботи виходу $A_{l-\nu}$ вздовж граничної лінії самоприскорення як функції питомого об'єму. Розрахунки вказують на обмеженість згори значень питомого об'єму, при яких можуть реалізуватися граничні умови самоприскорення емісії молекул. У випадку метану для значень питомого об'єму $\nu > 88$ дм³/кг такі умови не реалізуються ні при яких значеннях температури.

Експериментально надійно встановлено структуру детонаційної хвилі (ДХ) [6–8, 16]. На фронті ДХ реалізується зона підвищених тисків і густин, так званий «хемічний пік». За «хемічним піком» розташовується зона хемічних реакцій, в якій в результаті хемічних реакцій утворюються продукти детонації. На фронті ДХ відбувається дисоціація молекул КЕМ. Ясно, що дисоціація молекул є необхідною умовою подальших інтенсивних хемічних реакцій. Процес дисоціації молекул на фронті ДХ має фізичний характер. На тому ж фронті ДХ відбувається прискорення молекул до швидкостей таких, які забезпечують ударну дисоціацію і власне переміщення фронту. Тому дослідження мікроскопічного механізму прискорення молекул на фронті ДХ і створення потоку імпульсу є важливою задачею теорії детонації КЕМ. Масштаб енергії дисоціації

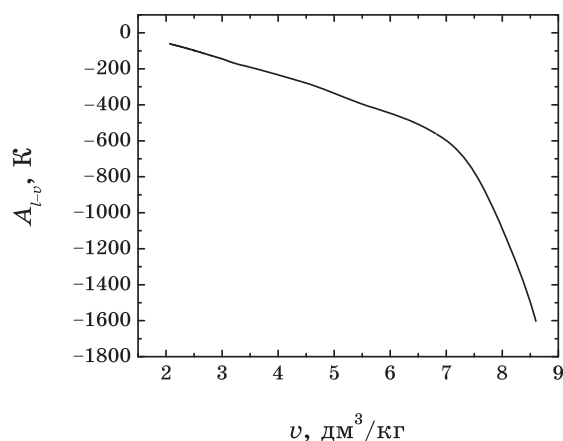


Рис. 4. Робота виходу A_{l-v} вздовж граничної лінії самоприскорення. Температура змінюється в інтервалі [91, 2404] К.

молекул багато більший теплових енергій молекул. Значні стиснення на фронті ДХ вказують на важливу роль потенціальної енергії взаємодії молекул. В нашому підході як джерело сил, що прискорює молекули на фронті ДХ, виступає потенціал середніх сил, який носить одночастинковий характер, але походить від парних міжмолекулярних взаємодій і кореляцій. На рисунку 2 крива 3 відповідає стисненню рідкого метану, за якого перший мінімум парної функції розподілу молекул досягає нульового значення. При більших стисненнях парна функція розподілу починає набувати від'ємні значення, і втрачає сенс застосування методи функцій розподілу груп частинок. Тому криву 3 на рис. 2 природньо назвати лінією максимального стиснення рідини. Кривій 3 на рис.2 відповідають інтервали $T \in [91, 3200]$ К, $v \in [1,126, 1,66]$ $\text{дм}^3/\text{кг}$ змін температури і питомого об'єму відповідно. Для з'ясування ступеня стиснення, необхідного для створення прискорених молекул, які могли б ударно ініціювати дисоціацію, розраховувалася робота виходу молекул з напівобмеженого метану вздовж лінії максимального стиснення рідини. На рисунку 5 показано результати розрахунку роботи виходу A_{l-v} вздовж лінії максимального стиснення рідини.

Як видно з рисунку 5 в приповерхневому прошарку можливе прискорення молекул і перехід їх потенціальної енергії в полі $U(z)$ в кінетичну енергію. Для дисоціації молекули при зіткненні пари молекул мінімально необхідна кінетична енергія відносного руху молекул дорівнює подвійній енергії дисоціації [40]. На рисунку 5 стрілкою показана точка, якій відповідає рівність $|A_{l-v}| = 2E_{diss}$, де E_{diss} — енергія дисоціації молекулі метану за схемою $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. Наведемо термодинамічні параметри, що відповідають цій точці: температура $T = 2620$ К, питомий об'єм $v = 1,165$ $\text{дм}^3/\text{кг}$, тиск $p = 241024$ бар,

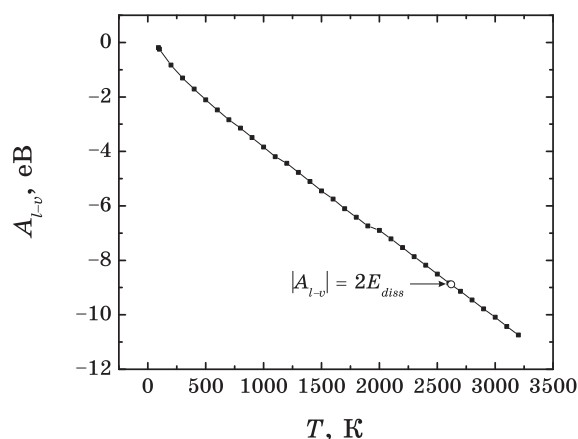


Рис. 5. Робота виходу A_{l-v} вздовж лінії максимального стиснення. Температура змінюється в інтервалі [91, 3200] К. Стрілкою показана точка, в якій виконується умова гомогенної дисоціації $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$.

швидкість емітованих молекул $V = 10336$ м/с. Обраний ступеневий модель профіля густини відповідає сучасним уявленням про структуру фронту УХ. Одержана оцінка параметрів напівобмеженого рідкого метану відповідає умовам гомогенної ініціації процесу дисоціації молекул. Властивість гомогенності виражається відсутністю в напівобмеженій рідині будь-яких проявів неоднорідності за винятком власне напівобмеженості рідини. Одержані параметри початкової ударної дисоціації молекул мають досить високі значення. Зазначимо, що одержані значення температури (в енергетичній шкалі) достатньої для початку дисоціації молекул на фронті УХ, набагато менші від значень енергії дисоціації молекул. Така ситуація відповідає експериментальним даним [6–8, 16], згідно з якими температурних ефектів на фронті ініціюючій УХ в КЕМ недостатньо для ініціації детонації.

Наші розрахунки вказують на видатне значення густини та потенціальної енергії системи в ефектах ініціації хемічних реакцій та в цілому детонації. Суттєва густинна залежність умов достатніх для початку дисоціації є проявом значних сил відштовхування молекул на малих віддальх та пов'язаних з ними кореляційних ефектів. Механізму гомогенної детонації найкраще відповідають рідкі КЕМ. Наприклад, у нітрометані при ініціації детонації утворюється так звана «надшвидка» хвиля, яку пов'язують власне з детонаційною хвилею, тиск на фронті якої складає $p = 25000$ бар [16]. Товщина зони хемічної реакції на фронті детонаційної хвилі настільки мала, що вона не фіксується експериментально [16].

На рисунку 6 показано результати розрахунку одночастинкового потенціалу середніх сил $U(z)$ поблизу напівобмеженої рідини, параметри якої відповідають початковим умовам дисоціації

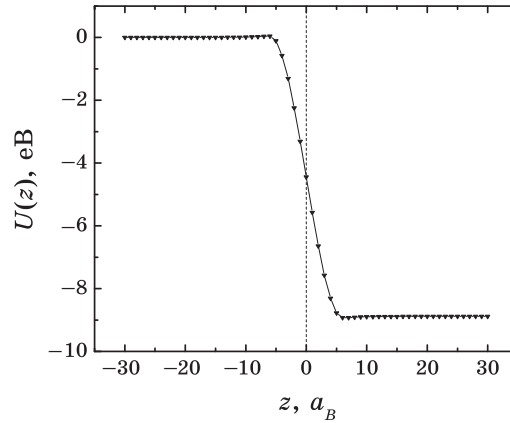


Рис. 6. Координатна залежність потенціалу середніх сил поблизу відкритої поверхні метану, який знаходиться в стані з $T = 2620$ К, $\nu = 1,165$ дм³/кг, $p = 241024$ бар, достатньому для емісії молекул з енергією рівною $2E_{diss}$.

молекул метану. Товщина прошарку, в якому відбувається падіння потенціалу $U(z)$ і який відповідає товщині фронту УХ зі ступеневим профілем густини, — порядку 5 \AA .

3. ПОТЕНЦІАЛ СЕРЕДНІХ СИЛ У СФЕРИЧНІЙ НАНОПОРІ НА ФРОНТІ УДАРНОЇ ХВИЛІ

Розглянемо потенціал середньої сили у випадку сферичної пори в простій рідині. Початок системи координат розмістимо в центрі сферичної пори. Будемо вважати, що унарна функція розподілу атомів залежить тільки від віддалі до центру пори. Використаємо для парної функції розподілу наближення:

$$F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = F_1(R_1)F_1(R_2)g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|), \quad (20)$$

де функція $g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$, враховує парні міжатомові кореляції в неоднорідній рідині. Для унарної функції розподілу $F_1(R)$ можна одержати [25]:

$$F_1(R) = \exp[-U(R)/k_B T], \quad (21)$$

де потенціал середньої сили, що діє на атоми в порі, запишеться:

$$U(R) = -\frac{1}{\nu_0} \int_R^\infty dR_1 \int d^3 R_2 F_1(R_2) g(R_1, R_2, |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \frac{\partial \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)}{\partial R_1}. \quad (22)$$

При одержанні виразу (22) враховано, що $F_1(\infty) = 1$ (значення $F_1(R)$ в однорідній рідині далеко від поверхні пори). Рівняння (21), що виражає зв'язок унарної функції розподілу $F_1(R)$ та потенціалу середньої сили $U(R)$, відповідає Больцманновому розподілу для частинок у потенціалі середніх сил. Підстановка виразу (22) до (21) породжує нелінійне рівняння для унарної функції розподілу. Аналогічно, підстановка (21) до (22) призводить до Гаммерштейнового рівняння для потенціалу середніх сил у порі $U(R)$. Потенціал середніх сил (22) виражено за допомогою чотирикратного інтеграла. Як показано в роботі [25] в Фаулеровому наближенні потенціал (22) можна виразити у вигляді однократного інтегралу. В подальшому використаємо форму представлення $U(R)$ згідно [25] для модельних розрахунків.

Потенціал середніх сил у центрі пори радіуса a запишеться [25]:

$$U(0) = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dR R^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} + \frac{4\pi}{3v_0} \int_a^\infty dR F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} (a^3 - R^3). \quad (23)$$

Роботу виходу атому з рідини в центр пори можна визначити як різницю значень потенціалу середніх сил в центрі пори та на нескінченності $A = U(0) - U(\infty)$. Оскільки $U(\infty) = 0$, то $A = U(0)$. Границі емісійної стійкості поверхні пори відповідає умова рівності роботи виходу атомів з рідини всередину пори та характерної теплової кінетичної енергії атомів $A = k_B T$.

При певних термодинамічних умовах з поверхні пори всередину можуть бути емітовані потоки частинок з надтепловою енергією. В центрі сферичної пори такі потоки будуть зіштовхуватися. При парних зіткненнях молекул процес дисоціації молекул буде відбуватися при умові, що взаємна кінетична енергія пари молекул не менша подвійної енергії дисоціації. Кінетична енергія, яку може одержати окрема молекула при емісії з поверхні пори при умові досягнення нею центра пори $MV^2/2 = |U(0)|$, де V — швидкість молекули в центрі пори. При умові центрального удару двох молекул їх відносна швидкість сягає $2V$. Тому умову дисоціації молекули при парному зіткненні в центрі пори можна записати у вигляді:

$$M(2V)^2/2 \geq 2E_{diss} \quad \text{або} \quad MV^2/2 = |U(0)| \geq E_{diss}/2. \quad (24)$$

З урахуванням (23) умова дисоціації молекул в центрі пори —

$$\left| \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dR R^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} + \frac{4\pi}{3v_0} \int_a^\infty dR F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} (a^3 - R^3) \right| \geq E_{diss}/2. \quad (25)$$

Для порівняння наведемо умову дисоціації молекул на фронті пласкої УХ:

$$\left| \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dRR^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} \right| \geq 2E_{diss}. \quad (26)$$

З порівняння умов дисоціації молекул на фронті пласкої УХ (умова початку гомогенної детонації) (26) та умов дисоціації молекул у центрі пори (25) (умова початку гетерогенної детонації), витікає висновок про полегшені умови початку детонації у випадку наявності в рідині пор. Праві частини виразів (25) та (26) відрізняються в чотири рази. Крім того, в лівій частині виразу (25) додатково є доданок, який обумовлений кривиною поверхні пори, і який полегшує умови виконання нерівності (25). Якщо враховувати той факт, що дисоціація молекул створює сприятливі умови для хемічних реакцій, то одержані умови дисоціації (25) та (26) можна вважати необхідними критеріями ініціації детонації в гомогенних та гетерогенних КЕМ.

Геометричний фактор, що полегшує умови початку дисоціації молекул в порі, пов'язаний зі зіткненням потоків молекул з протилежно направленими швидкостями. Фактор кривини поверхні пори, що впливає на умови початку дисоціації молекул, пов'язаний з короткодіючим потенціалом середніх сил поблизу викривленої поверхні. Для того, щоб відділити ці два фактори та з'ясувати їх відносну важливість спочатку досліджувалися умови, за яких буде виконано рівність:

$$\left| \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dRR^3 F_2(R) \frac{\partial \Phi(R)}{\partial R} \right| = E_{diss}/2, \quad (27)$$

яка одержується з (25) при нехтуванні другим доданком в лівій частині. Результати модельних розрахунків дають наступні термодинамічні параметри на фронті пласкої хвилі в метані при умові максимального його стиснення та виконанні (27): температура $T = 520$ К, питомий об'єм $v = 1,45$ дм³/кг, тиск $p = 47923$ бар, швидкість емітованих молекул $V = 5167,77$ м/с. Розрахунки згідно (27) відповідають геометрії зіткнення двох потоків молекул емітованих фронтами двох пласких УХ, що рухаються назустріч.

Одержані оцінки термодинамічних параметрів впливу геометричного фактору використаємо для розрахунків розмірно залежних потенціалів середніх сил в метані. На рисунку 7 показані результати розрахунків потенціалу середніх сил всередині пор радіусів $a = 10a_B, 15a_B, 20a_B$ (криві 1, 2, 3). Пряма 4 відповідає роботі виходу з пласкої поверхні метану $A_{l-v} = -2,22$ еВ. З порівняння графіків потенціалу $U(R)$ в порах та роботи виходу з пласкої поверхні A_{l-v} приходимо до висновку, що вплив кривини поверхні пори швидко спадає зі зростанням радіуса. Для значень радіуса пори $a < 20a_B$ внесок кривини поверхні складає не більше 5% від $U(0)$. Тому в явищі детонації гео-

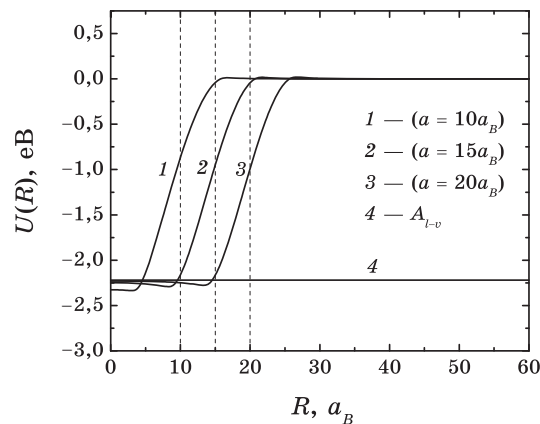


Рис. 7. Радіальні залежності потенціалу середніх сил в порах різних радіусів у метані з термодинамічними параметрами, що відповідають умові початку гетерогенної дисоціації молекул.

метричний фактор, а саме зіткнення протилежно направлених потоків емітованих поверхнею пори молекул, є визначальним для суттєвого зниження тиску, температури, при яких стає можливою дисоціація молекул та ініціювання детонації в гетерогенних КЕМ. Врахування кривини поверхні пори знижує термодинамічні параметри, які відповідають початку процесу дисоціації молекул.

Якщо допустити існування нанопори при параметрах УХ, що відповідають умові початку процесу гомогенної дисоціації молекул в пласкій УХ в метані ($T = 2620$ К, $\nu = 1,165$ дм³/кг, $p = 241024$ бар, $V = 10336$ м/с), то відносна швидкість емітованих всередину пори молекул при їх зіткненнях буде вдвічі більша від наведеної, тобто $V = 20672$ м/с. Відносна енергія молекул при зіткненнях буде в чотири рази вища від мінімально необхідної для дисоціації, тобто сягне 35,52 еВ. Такої енергії достатньо для повної дисоціації молекули метану, або неповної дисоціації та йонізації утворених атомів. Це означає, що при таких термодинамічних параметрах у центрі нанопори може утворитися «гаряча точка» плазмової природи. Ясно, що після коляпсу нанопори її центр буде ініціювати хемічні реакції в його оточенні. Описані процеси будуть мати місце і при нижчих значеннях термодинамічних параметрів на фронті УХ.

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В сучасній теорії УХ і детонації широко використовується гідродинамічна теорія ЗНД. Аналіза накопичених експериментальних даних призводить до висновку про неможливість пояснення багатьох сторін детонаційних явищ у рамках класичної теорії ЗНД [6–8, 16].

Вже навіть на найбільш загальному рівні постановка задач стаціонарного поширення ДХ в теорії ЗНД суттєво відрізняється від експерименту. Така відмінність стосується постулюванням у теорії наявності толока, який створює необхідну для підтримки детонації УХ. В реальних експериментах відбувається самопідтримка поширення детонації завдяки викиду продуктів реакції. Теорія ДХ з самопідтримкою їх структури, включаючи «хемічний пік» потребує побудови самоузгодженої кінетичної теорії, яка на даний час відсутня. Ще більші труднощі викликають задачі пов'язані з явищем ініціації детонації і перехідних процесів при виході ДХ на стаціонарне поширення. Експериментальний матеріал вказує на суттєву відмінність механізмів ініціювання гомогенної і гетерогенної детонації. У випадку детонації гетерогенних КЕМ видатну роль в ініціюванні й поширенні детонації відіграють такі дефекти структури матеріалів як пори, які є основою «гарячих точок». В пористих КЕМ значно знижується поріг ініціювання детонації. Існує багато підходів до спроб пояснення природи «гарячих точок», але усталеної точки зору на їх природу немає. Вирізнити вдалі теоретичні підходи експериментально не вдається, оскільки для цього потрібен експеримент з розрізненням у часі порядку піко-, а може, навіть фемтосекунд. Значний масштаб енергії в явищах детонації порядку десятків електронвольтів значно перевищує теплові енергії атомів і молекул, енергії зв'язку кристалічних ґратниць. Без таких енергій неможливі більшість інтенсивних і швидких хемічних реакцій в явищі детонації. Спроби в якийсь спосіб пов'язати інтенсивність хемічних реакцій з температурою на фронті ДХ закінчуються невдало, оскільки зафіксовані в експериментах температури недостатні для ініціювання реакцій.

В даній роботі розвивається підхід до пояснення особливостей ініціювання детонації в гомогенних та гетерогенних КЕМ на основі опису поля середніх сил, що діє на окремі атоми, молекули в неоднорідному флюїдизованому середовищі. Фізичним джерелом поля одностинкових середніх сил є парні міжчастинкові взаємодії та кореляції. Найбільш адекватною методою урахування ролі значних парних сил відштовхування при високих тисках та температурах є метод кінетичних Боголюбових рівнянь. Використані в роботі рівняння ланцюжка ББГКІ відповідають миттєвому розподілу поля середніх сил при заданому профілі густини числа частинок та термодинамічних параметрів. Аналіза розподілу потенціалу середніх сил у напівобмеженій рідині та в рідині з нанопорою дозволяє розрахувати роботи виходу частинок з поверхні, які при високих стисненнях та температурах приймають значні за модулем та від'ємні значення. Профіль потенціалів середніх сил, що виштовхують частинки з конденсованого середовища, зосереджено поблизу поверхні. Ефективна ширина профілю в метані складає величину порядку 5 Å. Саме на таких віддалях відбувається значне прискорення частинок, кінетична

енергія яких може сягати десятків еВ. Зіткнення прискорених на фронті пласкої УХ частинок з частинками нестисненого середовища, є відповідальними за ударну дисоціацію молекул на фронті ДХ, і тому саме на фронті відбувається приготування КЕМ до послідуєчих хемічних реакцій. Цей результат суттєво відрізняється від стандартних пошуків джерел енергії, необхідних для генерації хемічних реакцій, за рахунок температурних ефектів. Експеримент вказує на відсутність необхідних температур на фронті ДХ, які могли б забезпечити умови для протікання хемічних реакцій. Як видно з наших розрахунків, при відносно низьких температурах та високих тисках умови приготування системи до хемічних реакцій реалізуються за рахунок поля одночастинкових середніх сил.

Висока чутливість гетерогенних КЕМ до ініціювання детонації в порівнянні з гомогенними матеріалами знаходить прозоре фізичне пояснення в рамках розвиненого підходу. В КЕМ з порами при проходженні УХ достатньої інтенсивности, відбувається емісія мікрочастинок з поверхні з надтепловими швидкостями. Лобове зіткнення частинок, емітованих з протилежних стінок пори, значно ефективніше в порівнянні з ефектами зіткнення частинок емітованих з поверхні пласкої УХ з частинками незбуреного матеріалу. Як показано в роботі, саме цей простий геометричний факт і робить гетерогенні КЕМ значно чутливішими до ініціювання детонації. При цьому викривлення поверхні та розмірна залежність роботи виходу частинок з поверхні нанопори мають відносно невелике значення в загальному енергетичному балансі, який повинен виконуватися для початку процесів дисоціації та власне ініціювання детонації.

В роботі сформульовано мікроскопічні критерії ініціювання детонації на фронті пласкої УХ в гомогенних та гетерогенних КЕМ з сферичними нанопорами. Критерії виражаються в термінах потенціалів парних міжчастинкових взаємодій та парних кореляційних функцій. Це означає, що існуюча кореляційна теорія рідин може бути поширена на УХ явища та явище детонації КЕМ. Тим самим знімається таємничість слабо досліджених мікроскопічних механізмів явища детонації. Ініціювання гетерогенної детонації є можливим при виконанні критерію (25), а зміна режиму ініціювання гетерогенної детонації на режим гомогенної відбувається при значеннях термодинамічних параметрів, які відповідають критерію (26). В енергетичному плані виконання умов ініціювання гетерогенної детонації практично в чотири рази більш слабкі ніж умови ініціювання гомогенної детонації. Ясно також, що при термодинамічних параметрах, які відповідають станам достатнім для виконання як критерію (25), так і для виконання (26), буде спостерігатися співіснування механізмів гомогенної та гетерогенної детонацій. Такі стани спостерігаються експериментально. Оцінки, виконані для рідкого метану, дають термодинамічні параметри ініціювання дисоціації молекул близькі до спостережуваних в рідкому

нітрометані параметрів гомогенної детонації.

На протязі більше 40 років великий інтерес викликає явище утворення наночастинок діаманту в фронтах ДХ. Наведемо дані з енергії зв'язків між атомами вуглецю залежно від складу групи атомів вуглецю [32]. При розриві зв'язку за схемою $C_2 = C + C$ енергія розриву складає 6,244 еВ; при розриві $C_3 = C_2 + C$ — 7,762 еВ; при розриві $C_4 = C_3 + C$ — 5,229 еВ; при розриві $C_5 = C_4 + C$ — 7,415 еВ; при розриві $C_5 = C_3 + C_2$ — 6,418 еВ. Енергія розриву зв'язку в молекулі 1H_2 складає 4,478 еВ. З наведених даних з енергії зв'язків легко дійти висновку, що у випадку повної дисоціації молекул метану у фронті ударної хвилі в послідовних хемічних реакціях в одержаній суміші атомів вуглецю та водню більш ймовірними будуть процеси з'єднання атомів вуглецю в окремі групи, як енергетично більш вигідні. Одержувана при цьому структура таких кластерів вуглецю буде залежна від термодинамічних умов за фронтом ДХ. В експериментах з детонації КЕМ утворюються наночастинки діаманту, що покриті прошарком аморфного вуглецю. Така структура відповідає росту зародку в різних термодинамічних умовах, починаючи від фронту ДХ до викиду в продуктах реакцій. Ясно, що утворення нанодіамантів можливо при умові повної дисоціації молекул КЕМ. В термодинамічному плані такі умови відповідають молекулярним перетворенням на граничній лінії максимального стиснення.

З експериментів відомо, що утворення наночастинок діамантів відбувається при температурах на фронтах ДХ порядку 3000 К. З рисунку 5 видно, що для метану таким температурам при максимальному його стисненні відповідають значення роботи виходу з плоскої поверхні порядку 10 еВ, а відповідні тиски порядку 300000 бар. Це означає, що всередині нанопор при таких умовах є досяжними енергії відносного руху емітованих молекул порядку 40 еВ та локальні значення тиску порядку 1200000 бар. При таких енергіях зіткнення є можливими не тільки процеси повної дисоціації молекул, але і процеси ударної йонізації окремих атомів. Можливо саме плазмові ефекти при таких енергіях та тисках є важливими для утворення діамантової структури зародків вуглецю.

В даній роботі вперше сформульовано умову самоприскорення явища емісії з відкритої, різко звільненої поверхні стисненої рідини. Таке явище можливе тільки в неідеальних системах при певних термодинамічних умовах. У випадку метану розраховано положення граничної лінії самоприскорення емісії молекул. В результаті самоприскорення емісії молекул можливим є утворення хвилі стиснення, яка при достатніх довжинах шляху поширення може перетворитися на УХ. Подальша еволюція ударної хвилі може призвести до створення умов для дисоціації молекул на фронті та утворення ДХ. Метан не є КЕМ у звичному розумінні. Можливо описаний сценарій розвитку самоприскорення емісії молекул метану має місце при по-

чатковому формуванні метано-пилових викидів у вугляних шахтах внаслідок різкого відкриття метанових пасток при високих пластових тисках. Внаслідок метано-пилових викидів у вугляних шахтах генерується значна кількість «скаженого пилу» (до 3% викиду), який утворюється наночастинками вугілля. Тому механізм метано-пилових викидів одночасно є прикладом природнього механізму генерації наночастинок. Дослідження методом ядрово-магнетного резонансу структури вугілля при викидах вказують на суттєві перетворення структури вугілля на атомово-молекулярному рівні [41]. Молекулярні перетворення разом з існуючими вказівками на спіновий характер поширення переднього фронту хвилі метано-пилового викиду та суттєве збільшення при викидах кількості метану в порівнянні з адсорбованим у нанопорах у вугіллі, вказують на детонаційний спіновий механізм газопопилових викидів у шахтах. Дослідження УХ явищ та явища дисоціації молекул в метані на мікроскопічному рівні є також цікавими з точки зору використання метану в перспективних детонаційних рушіях.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, **47**: 90 (1899).
2. E. Jouguet, *Matem. J.*, **6**: 5 (1904).
3. Я. Б. Зельдович, *Журнал эксперим. и теор. физики*, **10**, № 5: 542 (1940).
4. J. von Neuman, *Report on 'Theory of Detonation Waves' (OD-2)* (National Defense Research Committee of the Office of Scientific Research and Development, Division B, Section B-1: 1942), serial No. 238.
5. W. Döring, *Ann. Phys.*, **43**, No. 5: 421 (1943).
6. Ф. Е. Уокер, *Химическая физика*, **14**, № 12: 47 (1995).
7. А. Н. Дремин, *Химическая физика*, **14**, № 12: 22 (1995).
8. А. Н. Дремин, *Физика горения и взрыва*, **36**, № 6: 31 (2000).
9. A. N. Dremin, *Central European Journal of Energetic Materials*, **5**, No. 1: 31 (2008).
10. R. R. McGuire and D. L. Ornellas, *Propellants and Explosives*, **4**: 23 (1979).
11. Ю. Б. Харитон, *Сборник по теории взрывчатых веществ* (Москва: Оборонгиз: 1940).
12. F. P. Bowden and O. A. Gurton, *Nature*, **161**: 348 (1948).
13. A. Joffe, *Nature*, **161**: 349 (1948).
14. Ф. Боуден, А. Иоффе, *Быстрые реакции в твердых телах* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1962).
15. F. P. Bowden and O. A. Gurton, *Nature*, **162**: 654 (1948).
16. А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов, *Детонационные волны в конденсированных средах* (Москва: Наука: 1970).
17. А. Я. Апин, *Доклады АН СССР*, **50**: 285 (1945).
18. L. V. Seely, *Fourth Electric Initiator Symposium* (Philadelphia: Franklin Inst.: 1963).
19. A. Fedorov, *Georgia Bulletin of the American Physical Society*, **46**, No. 4: M2.006 (2001).
20. L. Phillips, R. S. Sinkovits, E. S. Oran, and J. P. Boris, *J. Phys.: Condens. Mat-*

- ter, 5, No. 35: 6357 (1993).
21. L. Phillips, *J. Phys.: Condens. Matter*, 7, No. 40: 7813 (1995).
 22. М. М. Kuklja, E. V. Stefanovich, and A. B. Kunz, *J. Chem. Phys.*, 112: 3417 (2000).
 23. В. А. Борисёнок, В. М. Бельский, *Химическая физика*, 27, № 3: 46 (2008).
 24. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике* (Москва–Ленинград: ГИТТЛ: 1946).
 25. С. С. Каим, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 7, № 3: 633 (2009).
 26. М. И. Большинский, Б. А. Лысиков, А. А. Каплюхин, *Газодинамические явления в шахтах* (Севастополь–Донецк: Вебер: 2003).
 27. К. А. Трубецкой, С. Д. Викторов, Ю. П. Галченко, В. Н. Одинцев, *Вестник Российской академии наук*, 76, № 4: 318 (2006).
 28. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях* (Москва: Изд-во иностр. литературы: 1963).
 29. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей* (Москва: Физматгиз: 1961).
 30. С. А. Croxton, *Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction* (Cambridge: Cambridge University Press: 1974).
 31. Я. С. Каим, С. Д. Каим, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 4, № 3: 537 (2006).
 32. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Москва: Наука: 1974).
 33. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley: 1954).
 34. H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, *Physical Review A*, 4, No. 4: 1597 (1971).
 35. L. Verlet and J. J. Weis, *Physical Review A*, 5, No. 2: 939 (1972).
 36. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Москва: Наука: 1972).
 37. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец, *Теория детонации* (Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы: 1955).
 38. К. П. Станюкович, *Неустановившиеся движения сплошной среды* (Москва: Наука: 1971).
 39. Я. Б. Зельдович, *Теория ударных волн и введение в газодинамику* (Москва–Ленинград: Издательство Академии наук СССР: 1946).
 40. С. Я. Пшежецкий, *Механизм и кинетика радиационно-химических реакций* (Москва: Химия: 1968).
 41. А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, Т. А. Василенко, *Успехи физических наук*, 175, № 11: 1217 (2005).