



HAL
open science

Modélisation de la décomposition des matériaux énergétiques et de leurs sensibilités

Romain Claveau

► **To cite this version:**

Romain Claveau. Modélisation de la décomposition des matériaux énergétiques et de leurs sensibilités. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Tours (UT), Tours, FRA, 2023. Français. NNT: . tel-04042156v1

HAL Id: tel-04042156

<https://hal.science/tel-04042156v1>

Submitted on 23 Mar 2023 (v1), last revised 9 May 2023 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE : EMSTU

Laboratoire de conception des matériaux énergétiques (LCME)

THÈSE présentée par : Romain CLAVEAU

soutenue le : 16 février 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**
Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

Modélisation de la décomposition des matériaux énergétiques et de leurs sensibilités

THÈSE dirigée par :

M MATHIEU Didier
M GLORIAN Julien

Directeur de recherches, CEA DAM Le Ripault
Attaché de recherches, Institut franco-allemand de recherches de
Saint-Louis

RAPPORTEURS :

M CATOIRE Laurent
M CAWKWELL Marc J.

Professeur, ENSTA Paris
Directeur de recherches, Los Alamos National Laboratory

JURY :

Mme CHAUMEIX Nabiha
M CATOIRE Laurent
M CAWKWELL Marc
Mme COLLET Christelle
M NICOLIS Stam
M LOBREAU Louis-François
M MATHIEU Didier
M GLORIAN Julien

Directrice de recherches, CNRS Orléans
Professeur, ENSTA Paris
Directeur de recherches, Los Alamos National Laboratory
Technical Specialist Officer, MSIAC
Maître de conférence, Institut Denis Poisson
Manager Études Amont pôle MAN tactique, DGA
Directeur de recherches, CEA DAM Le Ripault
Attaché de recherches, Institut franco-allemand de recherches de
Saint-Louis

LISTE DE NOTATIONS

Symbole	Unité	Grandeur
\hbar	J·s	Constante de PLANCK réduite
Θ_E	K	Température d'EINSTEIN
k_B	J/mol·K	Constante de BOLTZMANN
h	J·Hz ⁻¹	Constante de PLANCK
β	J ⁻¹	Bêta thermodynamique (froideur)
R	J/mol·K	Constante des gaz parfaits
Da	–	Nombre de DAMKÖHLER
T	K	Température
P, σ	Pa	Pression
S	m ²	Surface
Δ	–	Opérateur de LAPLACE (Laplacien)
α	m ² /s	Diffusivité thermique
E^\ddagger	J/mol	Energie d'activation
k	s ⁻¹	Constante de vitesse
ΔG^\ddagger	J/mol	Energie de GIBBS d'activation
C_p	J/mol·K	Capacité thermique molaire à pression constante
Z	s ⁻¹	Préfacteur exponentiel
ρ	kg/m ³	Masse volumique
$C_{p,m}$	J/kg·K	Capacité thermique spécifique à pression constante
μ	–	Valeur attendue
σ^2	–	Variance
λ	W/m·K	Conductivité thermique
e	–	Nombre d'EULER
\mathcal{W}	–	Fonction W de LAMBERT
τ	s	Temps caractéristique
t	s	Temps
\mathbf{r}	–	Position
Θ	–	Fonction de HEAVISIDE
ϵ	W·K·m ⁻² ·s ^{1/2}	Effusivité thermique
K	Pa	Module élastique
V	m ³	Volume
γ	–	Paramètre de GRÜNEISEN

LISTE DE FIGURES

Schéma des deux montages expérimentaux (ERL et BAM) permettant de mesurer la sensibilité à l'impact des matériaux énergétiques.	8
Schéma du montage expérimental SSGT permettant de mesurer la sensibilité à l'onde de choc.	9
Schéma du montage BAM permettant de mesurer la sensibilité à la friction.	10
Illustration des différences entre les températures « onset » (bleu), « peak » (rouge) et « offset » (vert).	12
Schéma du montage LANL (<i>Los Alamos National Laboratory</i>) permettant de mesurer la sensibilité à la décharge électrostatique.	14
Figure provenant de [1] illustrant les différentes mesures de sensibilité à l'impact produites par le LANL (<i>Los Alamos National Laboratory</i> , en vert) et d'autres laboratoires (en orange) du PETN (Tétranitrate de pentaérythritol). Les lignes désignent l'écart standard 2σ (intervalle de confiance à 95 %) et leur nature (pleine ou en pointillée) permet de distinguer l'analyse statistique effectuée (respectivement Neyer ou Bruceton). Finalement, la forme circulaire désigne l'utilisation d'un papier de verre sous l'échantillon tandis que la forme triangulaire désigne son absence.	16
Figure provenant de [2] illustrant des mesures de sensibilités à l'impact déterminées à l'aide du montage ERL Type 12, avec des masses de 2.5 kg (en ordonnées) et de 5 kg (en abscisses).	17
Schéma illustrant des étapes et mécanismes intervenant entre l'application initiale de la contrainte et la mise en place d'un régime de décomposition auto-entretenu (emballage thermique), pouvant <i>in fine</i> conduire à l'explosion, la déflagration voire la détonation.	19
Figure provenant de [3]. Mécanismes permettant la localisation de l'énergie sur les modes réactionnels, entraînant la décomposition du système jusqu'à sa détonation. Des étapes pré-réactives permettent le transfert d'énergie vers les modes moléculaires (étape n°1). Ensuite, les mécanismes réactionnels sont activés (étape n°2) entraînant des réactions endothermiques dans un premier temps (induction) jusqu'aux premières étapes exothermiques. L'exothermicité permet ensuite de propager la décomposition (étape n°3). Le phénomène de décomposition auto-entrenue conduit finalement à la détonation du système.	28
Figure provenant de [3]. Comportement d'un pore soumis à différents régimes de décompression. Lorsque le pore est soumis à des contraintes peu intense, celui-ci a un comportement proche d'une dynamique viscoplastique. Cependant, à mesure que la contrainte croît en intensité, celui-ci va adapter un comportement plutôt hydrodynamique.	32
Figure adaptée de [4]. Illustration du π – stacking : certains composés apparaissent beaucoup moins contraints dans certaines directions que d'autres.	33
Figure provenant de [5]. Illustration de mécanismes d'interaction multi-phonons.	36
Figure provenant de [6]. Illustration de la densité de phonons calculée (en noir) et des modes « up-pumping » (en rouge) pour le HNB, β -HMX, α -FOX7, NTO et le TATB, ordonnés par ordre de sensibilité à l'impact décroissant. Les lignes en pointillés marquent la fenêtre des modes « up-pumping », c'est-à-dire entre Ω_{\max} et $3\Omega_{\max}$	38
Figure provenant de [7]. Mécanismes réactionnels du 3-nitro-4H-1,2,4-triazole déterminés par chimie quantique.	40

1H-1,2,3-triazole, 4-nitro-1H-1,2,3-triazole, Benzene-1,4-diamine et 1-nitro-benzene-4-amine. Les structures et leur dérivé nitré diffèrent seulement par une substitution d'un unique groupe $-\text{NO}_2$	44
Illustration schématique du fonctionnement de l'algorithme. Nous spécifions l'espèce à étudier sous forme de SMILES.	49
Procédure générale permettant la génération d'espèces intermédiaires.	50
Illustration de la sélection des liaisons non-redondantes.	51
Illustration de la procédure de sélection des produits formés par le premier sous-bloc fonctionnel.	53
Influence du nombre de liaisons étirées simultanément et de la valence maximale autorisée sur le nombre d'espèces uniques générées pour le Nitrométhane (NM).	54
Influence du nombre de liaisons étirées simultanément et de la valence maximale autorisée sur le nombre de réactions uniques générées pour le Nitrométhane (NM).	55
Schéma illustrant le raffinement d'un chemin réactionnel.	58
Illustration du raffinement du chemin réactionnel du 1-nitro-benzene-4-amine lors du départ du groupement $-\text{NH}_3$. Le raffinement permet d'identifier une première réaction consistant en un transfert d'hydrogène sur l'amine avant le départ de l'ammoniac, produit stable.	59
Chemin réactionnel le plus court connectant les réactifs initiaux (Nitrométhane) aux produits finaux de décomposition ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$).	62
Modèle initial proposé par MATHIEU ET ALAIME (6 paramètres ajustables). Le logarithme de la sensibilité à l'impact calculée est tracé en fonction du logarithme de la sensibilité à l'impact expérimentale. Les molécules ayant servi à l'entraînement sont représentées par des cercles gris tandis que celles ayant servi au test sont représentées par des cercles bleus.	70
Points pathologiques du modèle Mod-7P.	71
Structures modèles desquelles sont tirées certains mécanismes susceptibles d'être plus favorables que l'homolyse $\text{R}-\text{NO}_2$. La formation de diazote, de groupements $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ et $-\text{N}=\text{O}$ sont les mécanismes recherchés. Pour chacune des structures, nous tirons un jeu de paramètre (Z, E^\ddagger) supposé transférable.	73
Illustration de deux scénarios de transferts d'hydrogène. Dans les deux cas, le proton est considéré comme labile : la liaison covalente qui le relie à un atome d'azote est facilement sujette à une rupture hétérolytique. Le transfert de proton s'opère donc aisément entre deux atomes électro-négatifs adjacents comme l'azote et l'oxygène. Dans le contexte (A), le transfert réversible stabilise la structure car il n'engendre aucune formation de structure potentiellement radicalaire. Au contraire, dans le contexte (B), le transfert crée un groupement hautement réactif $-\text{HNO}_2$, et l'on peut imaginer un double transfert permettant la création d'une molécule d'eau (réaction exothermique).	74
Schéma illustrant le fonctionnement de l'algorithme développé dans le Chapitre 2.	74
Modèle Mod-5P (5 paramètres ajustables). Le logarithme de la sensibilité à l'impact calculée est tracé en fonction du logarithme de la sensibilité à l'impact expérimentale. Les molécules ayant servies à l'entraînement sont représentées par des cercles gris tandis que celles ayant servies au test sont représentées par des cercles bleu.	79
Fréquences des liaisons $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$ et $\text{O}-\text{N}$ en fonction de leur longueur. Les expressions analytiques de $Z(l)$ sont représentées par des tirets. Nous distinguons les mécanismes d'homolyse $\text{R}-\text{NO}_2$ (cercles) des mécanismes supplémentaires concernant les hétérocycles (carrés).	81

Répartition des fréquences de liaisons de l'ensemble des composés. Les fréquences (préfacteurs) transférables sont assimilées aux valeurs moyennes des groupements de points.	82
RMSE (Root Mean Square Error) des différents modèles (Mod-7P, Mod-5P et Mod-2P) sur les panels d'entraînement et de test. Naturellement, les déviations sur le panel d'entraînement sont moins grandes que sur le panel de test. La transition du modèle Mod-7P au modèle Mod-2P est accompagnée d'une légèrement augmentation des RMSE sur les panels, passant de 0.3 à 0.34.	85
Sensibilités à l'impact calculées avec Mod-2P en fonction des sensibilités expérimentales.	86
Composés dont la sensibilité expérimentale est bien plus importante que celle prédite par le modèle Mod-2P.	87
Composés dont la sensibilité expérimentale est bien moins importante que celle prédite par le modèle Mod-2P.	88
Solutions au problème de l'état stationnaire de FRANK-KAMENETSKII associées à différentes symétries : plane ($n=0$), cylindrique ($n=1$) ou sphérique ($n=2$). Le nombre critique de DAMKÖHLER croît avec l'ordre de symétrie du système n . Nous notons que la fonction $\theta_m(\delta)$ possède systématiquement une solution réelle tant que $\delta \leq \delta_c$	98
Évolution du diamètre critique d_c du point chaud en fonction de sa température. Celui-ci décroît exponentiellement avec la température initiale du point chaud.	99
Dynamique d'effondrement d'un pore en fonction de l'intensité de la contrainte appliquée [3].	101
Illustration de la naissance d'un point chaud lors de l'effondrement d'un pore [8]. Une onde de choc vient compresser le pore et conduit à la création d'un jet de matière au sein du pore. S'en suit des phénomènes tourbillonnants au sein du pore, conduisant à des phénomènes de friction intense. Les zones intensément échauffées sont alors assimilables à des points chauds naissants.	102
Simulation de la décomposition d'un système énergétique modèle associé à des grandeurs thermodynamiques et cinétiques caractéristiques. Dans ce cas, une rampe thermique de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ est imposée au système, modélisant ainsi une expérience de DSC. Nous avons tracé la température, sa dérivée première ainsi que sa dérivée seconde en fonction du temps. Nous remarquons que les températures « onset » et « peak » de décomposition sont associées aux deux extrema locaux de la dérivée seconde.	116
Illustration de l'influence de la fonction de distribution associée aux transitions de phase sur la stabilité numérique des simulations. La simulation (A) emploie la fonction de Heaviside et présente des divergences numériques tandis que la simulation (B) emploie la fonction de distribution de la loi normale non-centrée avec $\sigma = 30K$. Nous remarquons que le choix de la fonction de distribution influence peu le comportement du système et les transitions s'effectuent aux mêmes instants.	121
Influence de la température de fusion sur le temps de décomposition du système, en fonction de la conductivité dans la solide puis dans la phase liquide. Nous assimilons un temps de décomposition supérieur à 1200s à une non-décomposition du système.	123
Influence de la température de vaporisation sur la vitesse de décomposition du système, en fonction de la conductivité dans la phase gaz. Les comportements sont analogues, que la phase gaz soit plus conductrice ou non que la phase liquide. Seul le point (600, 595) désigne une décomposition complète du système après $t = 1200\text{s}$. Les autres points caractérisent des décompositions incomplètes où l'incomplétude est alors corrélée à la fenêtre d'existence de la phase liquide : plus celle-ci est grande et plus le système sera décomposé.	124

Influence des préfacteurs cinétiques sur le temps de décomposition du système. Nous avons trouvé que la cinétique en phase gaz n'avait pas d'impact sur la cinétique globale.	126
Influence des énergies d'activation sur le temps de décomposition du système. Nous avons trouvé que la cinétique en phase gaz n'avait pas d'impact sur la cinétique globale.	127
Influence de la proportion de pores dans le système sur la cinétique de décomposition. Deux régimes se distinguent, associés aux faibles proportions et aux fortes proportions de porosité.	129
Influence de l'énergie de sublimation, associée à l'activation de l'effondrement des pores, sur la cinétique de décomposition. Nous remarquons qu'une énergie d'activation trop faible ou trop grande ne permettent pas à la porosité d'influencer de manière optimale la vitesse de décomposition.	130
Influence de la fréquence de sollicitation des pores sur le temps nécessaire à la décomposition du système. Nous remarquons qu'il existe une cinétique d'effondrement optimale, entraînant une sensibilité accrue du système et par extension un temps de décomposition beaucoup plus court.	132
Activation trop précoce des défauts. Le pic thermique associé à l'effondrement des pores ne permet pas d'initier la décomposition.	143
Activation optimale des défauts. Le pic thermique associé à l'effondrement des pores permet d'initier la décomposition.	144
Activation trop tardive des défauts. Le pic thermique généré par l'effondrement des pores intervient après la thermalisation du système, lorsque des phénomènes dissipatifs peuvent intervenir (si l'on suppose un contact thermique avec une source plus froide que le système).	145
Corrélation entre les températures critiques calculées et expérimentales (en °C).	162
Corrélation entre les logarithmes des pressions critiques calculées et expérimentales (en GPa).	163
Corrélation entre les logarithmes des frictions critiques calculées et expérimentales (en N).	164
Corrélation entre les logarithmes des énergies critiques calculées et expérimentales, apportées lors d'une décharge électrostatique (en J).	165
Corrélation entre les logarithmes des hauteurs de chute critiques calculées et expérimentales (en cm).	166
Scores de sensibilité calculés à partir des valeurs de sensibilité calculées (bleu) et expérimentales (rouge).	169
Cinétiques expérimentales tracées en fonction des cinétiques déterminées numériquement (calculées et simulées).	172
Illustration du graphe réactionnel du Nitrométhane obtenu avec l'algorithme développé aRLE.	182

LISTE DE TABLEAUX

Mécanismes réactionnels calculés pour le 1H-1,2,3-triazole, le 4-nitro-1H-1,2,3-triazole, le benzene-1,4-diamine et le 1-nitro-benzene-4-amine. Ces deux composés permettent d'illustrer les effets déstabilisant ou stabilisant du groupement explosophore $-\text{NO}_2$. A titre de comparaison, l'énergie de dissociation du $-\text{NO}_2$ du 4-nitro-1H-1,2,3-triazole et du 1-nitro-benzene-4-amine sont respectivement de 300 kJ/mol et 318 kJ/mol.	45
Temps de calculs associés à chacun des blocs fonctionnels pour certains hydrocarbures.	60
Mécanismes calculés les plus favorables pour les tautomères du triazole et du tétrazole.	75
Mécanismes calculés les plus favorables pour les isomères de certains oxazoles.	77
Paramètres ajustés du modèle Mod-5P. (*) La fréquence relative $Z_{\text{C}-\text{C}}$ est fixée à l'unité.	78
Relations entre la longueur d'une liaison O-N, N-N et C-N et leur fréquence respective.	80
Paramètre ajusté de Mod-2P.	83
Récapitulatifs des grandeurs statistiques et des paramètres ajustés associés à chaque modèle (Mod-7P, Mod-5P et Mod-2P). En outre, l'exposant n est fixé à 4 pour l'ensemble des modèles.	84
Application de Mod-2P à d'autres critères de sensibilité.	89
Paramètres utilisés et initialement fixés lors de la simulation.	119
Point de fusion, d'ébullition et de décomposition de certains composés. A l'exception de l'AN se décomposant lors de sa vaporisation, l'ensemble des composés se décompose avant la vaporisation, pendant ou après la fusion. Les points de décomposition et de fusion ont été déterminés par DSC (avec une vitesse de chauffe $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$). Les données proviennent de [9].	137
Corrélations attendues ou constatées entre les différents critères de sensibilité. Les attentes liées aux relations analytiques sont comparées à différentes constatations faites par MURAVYEV ET AL. [10] et SKINNER ET AL. [11]	157
Données cinétiques et thermodynamiques extraites du <i>LLNL Explosives Handbook</i> . (^a) Les valeurs ont été estimées.	158
Structures moléculaires et désignations chimiques associées aux différents composés dont les acronymes sont utilisés dans le Tableau 5.3. Précisons le code couleur atomique : Bleu \rightarrow azote, rouge \rightarrow oxygène, vert clair \rightarrow chlore, vert foncé \rightarrow carbone, blanc \rightarrow hydrogène.	159
Paramètres fixés par les normes STANAG lors des mesures de sensibilité des matériaux énergétiques.	160
Récapitulatif des critères de sensibilité calculés et expérimentaux pour l'ensemble des composés considérés. Certaines données absentes sont signalées par le caractère «-».	161
Statistiques (coefficient de PEARSON et p -valeur associée) des différents critères de sensibilité étudié (chaleur, onde de choc, friction, décharge électrostatique, impact).	167
Données cinétiques calculées et extraites de mesures de DSC (k_{DSC}).	171

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DE NOTATIONS	i
LISTE DE FIGURES	iii
LISTE DE TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES, UNE HISTOIRE DE SENSIBILITÉ	5
1.1. Introduction	5
1.2. Quantification expérimentale des sensibilités	6
1.2.1. Protocoles expérimentaux des mesures	6
1.2.1.1. Sensibilité à l'impact	7
1.2.1.2. Sensibilité à l'onde de choc	8
1.2.1.3. Sensibilité à la friction	9
1.2.1.4. Stabilité thermique	10
1.2.1.5. Sensibilité à la décharge électrostatique	13
1.2.2. Analyse statistique et reproductibilité des mesures	14
1.2.2.1. Analyse statistique des mesures	15
1.2.2.2. Reproductibilité des mesures expérimentales	15
1.3. Modélisation de la réponse des matériaux énergétiques	17
1.3.1. Approches de la littérature	19
1.3.2. Grandeurs et phénomènes corrélés à la sensibilité	22
1.3.2.1. Notion de liaison « gâchette » (<i>trigger bond</i>)	22
1.3.2.2. Notion de sensibilité moléculaire (GIPF)	23
1.3.2.3. Mécanismes décrivant la sensibilité	24
1.3.2.4. Réactivité et sensibilité	25
1.3.2.5. Bilan	26
1.3.3. Une description multi-échelle de la sensibilité	27
1.3.3.1. Modification de la structure électronique	28
1.3.3.2. Modification de la structure	30
1.3.3.3. Points chauds	31
1.3.3.4. Mécanismes de transfert	34

1.3.3.5. Cinétique et sensibilité	39
1.4. Conclusion	41
2. VERS UNE EXPLORATION EFFICACE ET AUTOMATISÉE DE L'ESPACE RÉACTIONNEL	43
2.1. Introduction	43
2.2. Modèles de structure électronique	48
2.3. Génération des espèces intermédiaires	49
2.3.1. Première couche de sélectivité	50
2.3.2. Deuxième couche de sélectivité	53
2.3.3. Bilan	53
2.4. Raffinement du graphe réactionnel	56
2.4.1. Recherche des états de transition	57
2.4.2. Raffinement du graphe réactionnel	57
2.4.3. Bilan	59
2.5. Recherche des chemins de décomposition	61
2.6. Conclusion	64
3. SENSIBILITÉ À L'IMPACT DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES	65
3.1. Introduction	65
3.2. État de l'art	66
3.2.1. Synthèse des différentes approches	66
3.2.2. Relation initiale du modèle étudié	67
3.2.3. Déroulement du travail	71
3.3. Mécanismes cinétiques supplémentaires	72
3.3.1. Recherche des mécanismes	74
3.3.2. Formation de diazote et de cyanure d'hydrogène	75
3.3.3. Formation de carbonyle, de cyanure et de nitroso	76
3.3.4. Mod-5P : application des améliorations à Mod-7P	78
3.4. Élimination des paramètres superflus	79
3.4.1. Préfacteurs	80
3.4.2. Paramètre η	82
3.4.3. Mod-2P : application des améliorations à Mod-5P	83
3.5. Résultats et discussions	84
3.6. Conclusion	88
3.7. Perspectives	89
3.7.1. Interprétations statistiques	90
3.7.2. Interprétations phénoménologiques	90

4. MODÉLISATION DE LA DÉCOMPOSITION D'UN MATÉRIAU ÉNERGÉTIQUE	93
.	93
4.1. Introduction	93
4.2. État de l'art	94
4.2.1. Modélisation mathématique de l'emballlement	95
4.2.2. Emballlement thermique au sein d'un point chaud	98
4.2.3. Implication des défauts dans la formation de points chauds	100
4.2.4. Aspects cinétiques	102
4.2.5. Bilan	103
4.2.6. Perspectives pour d'autres travaux	104
4.3. Description stochastique de la dynamique de décomposition	104
4.3.1. Équation d'évolution d'un système modèle	105
4.3.2. Considérations statistiques	106
4.3.3. Établissement de la statistique de transformation	106
4.3.4. Statistique moyenne de transformation	107
4.3.5. Cinétique de décomposition	108
4.3.6. Description des transitions de phase	110
4.3.6.1. A partir de la cinétique de transition	111
4.3.6.2. A partir de la température de transition	112
4.3.7. Description de l'activation des défauts	112
4.3.8. Équation d'évolution microscopique	113
4.4. Modélisation de l'emballlement thermique	114
4.4.1. Considérations déterministes	114
4.4.2. Changement de régime	116
4.4.3. Régimes de contrainte	117
4.5. Identification des phénomènes prépondérants	117
4.5.1. Méthode numérique	118
4.5.2. Paramètres	119
4.5.3. Influence des transitions de phase	120
4.5.3.1. Stabilité numérique et distribution	120
4.5.3.2. Effet de la fusion sur la cinétique	122
4.5.3.3. Influence de la vaporisation sur la cinétique	123
4.5.3.4. Bilan de l'influence des transitions de phase	124
4.5.4. Influence de la cinétique	125
4.5.4.1. Influence des préfacteurs	126
4.5.4.2. Influence des énergies d'activation	127
4.5.5. Influence de la porosité sur la vitesse d'initiation	128

4.5.5.1. Influence de proportion de porosité	128
4.5.5.2. Influence de l'énergie de sublimation	129
4.5.5.3. Influence de la fréquence de sollicitation des pores	131
4.6. Discussion	132
4.7. Conclusion	133
5. DÉRIVATION D'EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES CRITÈRES DE SENSIBILITÉ	135
5.1. Introduction	135
5.2. Solutions analytiques	136
5.2.1. Equation d'évolution simplifiée	137
5.2.2. Temps caractéristiques	138
5.2.3. Emballement thermique	140
5.2.4. Définition d'une température critique	141
5.2.4.1. Activation trop précoce des défauts	143
5.2.4.2. Activation optimale des défauts	144
5.2.4.3. Activation trop tardive des défauts	144
5.2.5. Définition d'une pression critique	145
5.2.6. Bilan	148
5.3. Expressions théoriques des critères de sensibilité	148
5.3.1. Sensibilité à l'impact	149
5.3.2. Sensibilité à l'onde de choc	152
5.3.3. Sensibilité à la friction	154
5.3.4. Sensibilité à la décharge électrostatique	155
5.4. Relations empiriques entre les sensibilités	157
5.5. Applications numériques	157
5.5.1. Données et protocoles expérimentaux	158
5.5.1.1. Données expérimentales	158
5.5.1.2. Protocoles expérimentaux	159
5.5.2. Prédiction des sensibilités	160
5.5.2.1. Sensibilité à la chaleur	162
5.5.2.2. Sensibilité à l'onde de choc	163
5.5.2.3. Sensibilité à la friction	164
5.5.2.4. Sensibilité à la décharge électrostatique	165
5.5.2.5. Sensibilité à l'impact	166
5.5.2.6. Bilan	167
5.5.3. Score de sensibilité générique	168
5.6. Discussions	169

5.6.1. Influence de la microstructure	170
5.6.2. Influence de la cinétique	171
5.6.3. Influence des grandeurs	173
5.6.4. Bilan	173
5.7. Conclusion	174
CONCLUSION GÉNÉRALE	177
ANNEXE A. GRAPHE RÉACTIONNEL CALCULÉ DU NITROMÉTHANE	181
BIBLIOGRAPHIE	183

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Quel que soit le domaine d'application, les matériaux utilisés doivent résister à de nombreuses contraintes externes. A ce titre, le domaine des matériaux énergétiques (MEs) ne fait pas exception. En effet, ceux-ci ont la particularité de stocker une grande quantité d'énergie chimique pouvant être libérée en un temps très court. Ainsi, leur décomposition peut avoir des conséquences dramatiques, autant humaines et matérielles qu'environnementales. Cependant, ils trouvent une place de choix dans des domaines autant civils que militaires : propergols, ergols, combustibles, compositions pyrotechniques, explosifs.

Afin d'éviter ces situations tragiques, l'enjeu principal est de prévoir les plages de stabilité de ces MEs. C'est-à-dire quantifier leur résistance, leur insensibilité à des agressions externes. La notion d'insensibilité trouve un écho particulier lors de la conception nouveaux matériaux. Dans ce cadre, il est nécessaire d'équilibrer performance et sensibilité. Si les performances des MEs sont aisément calculables à partir de l'énergie libérée, la quantification de l'insensibilité nécessite actuellement des mesures expérimentales. Différentes agressions de différentes natures sont appliquées au système et la sensibilité est définie comme la contrainte entraînant une probabilité de décomposition de 50%. L'ensemble des procédures expérimentales sont normalisées par le *NATO Standardization Office (NSO)*. Ainsi, et contrairement aux performances, la sensibilité des MEs est évaluée *a posteriori*.

Par conséquent, des efforts conséquents peuvent être déployés lors de la synthèse de composés, qui peuvent ensuite se révéler trop sensibles.

Malgré l'abondance de la littérature sur le sujet, la modélisation de cette propriété reste encore une curiosité pour la plupart des chimistes et l'ensemble des modèles déployés reste majoritairement inexploités. L'ère de l'apprentissage automatique vient légèrement rabattre les cartes et la modélisation semble trouver un regain d'intérêt. Cependant, et malgré cette profusion d'approches, il n'existe toujours pas de consensus concernant l'origine de la sensibilité d'un ME.

En effet, les protocoles expérimentaux consistent en l'application d'une contrainte macroscopique au matériau. Or, le phénomène de décomposition consiste en une oxydo-réduction à l'échelle moléculaire. Dans ce contexte, il est nécessaire de décrire l'ensemble des couplages entre les différentes échelles. En pratique, il s'avère impos-

sible de simuler un matériau macroscopique avec une résolution microscopique et les modèles déployés par la littérature se contentent généralement de ne décrire qu'une seule échelle.

L'ensemble de la littérature souligne un manque de compréhension quant à la notion de sensibilité, justifiant les travaux menés dans cette thèse.

Ceux-ci seront principalement axés sur la description des nombreux phénomènes et mécanismes intervenant lors de la décomposition des MEs ainsi que la dérivation d'expressions analytiques décrivant les différentes sensibilités.

Dans une première partie, nous proposons un survol de la littérature expérimentale et modélisatrice, dont nous discutons ensuite des éventuelles limites et difficultés rencontrées.

Dans une deuxième partie, nous détaillons le fonctionnement d'un algorithme développé par nos soins. Celui-ci permet d'explorer l'espace réactionnel d'un composé donné, de générer l'ensemble de son graphe réactionnel ainsi que ses chemins de décomposition. Cet outil permet ainsi d'accéder à un grand nombre de données cinétiques et topologiques nécessaires à une meilleure compréhension des mécanismes de décomposition. Il sera particulièrement utilisé dans la troisième partie de ce mémoire afin d'identifier des mécanismes réactionnels pour certains hétérocycles azotés et dans la cinquième partie où nous proposons une comparaison entre les cinétiques calculées et expérimentales.

Dans une troisième partie, nous développons un modèle permettant de prévoir la sensibilité à l'impact des MEs. Pour cela, nous sommes partis d'un des modèles les plus généraux de la littérature proposant une corrélation explicite entre le critère de sensibilité à l'impact h_{50} et la vitesse de propagation de la décomposition k . Grâce à l'introduction de plusieurs grandeurs physico-chimiques et une meilleure description de la cinétique de décomposition, nous sommes parvenus à supprimer l'ensemble de l'empirisme superflu. Nous aboutissons ainsi à une relation linéaire entre $\log(h_{50})$ et $\log(k)$ –déterminée de façon *ab initio*– reposant sur un unique paramètre ajustable, contrairement à six initialement. Finalement, nous remarquons que la sensibilité à l'impact semble être décrite uniquement par la propagation de la décomposition, c'est-à-dire l'emballement thermique. Ce constat justifie une étude plus approfondie de ce phénomène, que nous proposons dans les parties suivantes.

Dans une quatrième partie, nous cherchons à décrire physiquement l'ensemble des mécanismes intervenant lors de la décomposition d'un ME. Plus particulièrement, nous souhaitons montrer que certains mécanismes sont prépondérants et sont res-

ponsables de la sensibilité des MEs. Nous partons des observations de la littérature qui pointe clairement l'effet de la fusion et des défauts volumiques (pores). Ainsi, nous modélisons un système modèle pouvant subir de multiples transformations : transition de phases, décomposition et activation des pores. Nous nous intéressons à l'évolution thermique d'un tel système et effectuons une analyse paramétrique complète permettant de mettre en évidence les différents mécanismes participant à la réduction du temps nécessaire à la décomposition et la sensibilité.

Dans une cinquième partie, nous procédons à quelques approximations du formalisme développé dans la quatrième partie. Nous dérivons ensuite des solutions analytiques décrivant l'emballement thermique du système. Nous adaptons ensuite ces solutions à l'ensemble des contraintes appliquées lors des mesures de sensibilité : thermique, impact, onde de choc, friction et décharge électrostatique. Nous montrons que les expressions analytiques ainsi dérivées ont un comportement en accord avec les nombreuses observations expérimentales. Finalement, nous appliquons ces expressions à quelques composés et comparons les résultats à la littérature expérimentale. Nous notons que les sensibilités à la friction, à la décharge électrostatique et à l'impact sont moins bien décrites que les sensibilités thermique et à l'onde de choc. Nous proposons alors quelques explications à ces déviations, en évoquant l'influence majeure de la microstructure lors des expériences sur des poudres.

Finalement, nous proposons une conclusion à l'ensemble de nos travaux et soulignons quelques perspectives, qui à notre avis, méritent plus amples considérations.

CHAPITRE 1

LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES, UNE HISTOIRE DE SENSIBILITÉ

1.1. INTRODUCTION

Les matériaux énergétiques constituent une famille chimique caractérisée par un contenu énergétique important, stocké sous forme chimique. Lors de leur décomposition, ces matériaux subissent en un temps très court une succession de réactions d'oxydo-réduction hautement exothermiques. Ainsi, il n'est pas étonnant que ces matériaux soient hautement prisés pour diverses applications, aussi bien civiles (propulsion d'engins spatiaux) que militaires (explosifs). Jusqu'à présent, la recherche et le développement de nouveaux matériaux énergétiques ont principalement été guidés par la quête d'un accroissement des performances, c'est-à-dire de l'énergie libérée lors de la décomposition. Très tôt, de nombreux accidents contraignirent l'inclusion de la notion de sensibilité lors du développement et de la caractérisation de ces matériaux. Dès le milieu du vingtième siècle, à la fin de la seconde guerre mondiale, des procédures expérimentales sont mises au point au *Los Alamos National Laboratory* (LANL) et permettent la quantification de la sensibilité des matériaux énergétiques. Afin de cerner précisément leur comportement vis-à-vis des contraintes de différentes natures, différents protocoles sont développés et utilisés conjointement. Ainsi, plusieurs sensibilités sont distinguables : à l'impact (STANAG 4489), à l'onde de choc (STANAG 4488), à la friction (STANAG 4487) et à la décharge électrostatique (STANAG 4239). Finalement, les protocoles expérimentaux de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) furent employés afin de quantifier la stabilité thermique des matériaux (STANAG 4515). La notion de « stabilité thermique » est alors généralement assimilée à une « sensibilité thermique ». L'ensemble des procédures expérimentales furent plus tard l'objet de normalisation, afin d'harmoniser les pratiques et permettre la reproductibilité des résultats [12]. Ceux-ci se virent naturellement intégrés aux accords de normalisation de l'OTAN (Organisation du

Traité de l'Atlantique Nord). Notons cependant que la veille scientifique concernant les matériaux énergétiques n'est *strico sensu* pas effectuée par l'OTAN mais par le MSIAC (*Munitions Safety Information Analysis Center*), organisme associé à l'OTAN.

1.2. QUANTIFICATION EXPÉRIMENTALE DES SENSIBILITÉS

Contrairement aux mesures de DSC, très reproductibles, la plupart des protocoles expérimentaux reposent sur la réalisation d'un grand nombre de mesures à l'issue probabiliste. En effet, chaque échantillon est unique (microstructurellement parlant) et son comportement peut alors différer d'un autre. Ainsi, afin d'évaluer leur comportement « moyen », sont soumis à des contraintes de diverses intensités une multitude d'échantillons. La sensibilité est alors identifiée comme l'intensité de la contrainte entraînant une activité pyrotechnique avec une probabilité de 50%. L'activité pyrotechnique désigne alors une réaction de l'échantillon détectable par un opérateur (comme ce fut historiquement le cas) ou une série de capteurs composant le montage expérimental de l'échantillon. Cette réaction peut alors être sonore (explosion), chimique (traces de décomposition) ou visuelle (fumée, flash lumineux). Les issues de ces expériences étant probabilistes, les protocoles expérimentaux reposent sur une série de mesures portant sur un ensemble d'échantillons. Cet aspect ne semble pas limitant lors de l'étude d'espèces connues et dont les routes de synthèses sont bien étudiées. Or, lors de *screening in silico* ou d'études de nouveaux composés pour lesquels une faible (de l'ordre du milligramme), voire aucune quantité de matière n'est disponible, ces protocoles ne sont pas applicables.

1.2.1. Protocoles expérimentaux des mesures

Dans l'ensemble des protocoles, chaque mesure est effectuée sur un unique échantillon. Chaque échantillon est calibré et possède ainsi une taille ou de masse fixée. Après chaque mesure, l'échantillon est jeté, qu'il y ait eu activité pyrotechnique ou non. Comme mentionné dans l'introduction, l'ensemble de ces protocoles expérimentaux sont normalisés, permettant d'accroître la reproductibilité des mesures effectuées. Malgré l'existence de normes, il n'existe pas de méthodes permettant

de définir un échantillon de référence : chacun d'entre-eux est unique. Ainsi, des matériaux supposés équivalents peuvent posséder une densité de défauts ou un arrangement cristallin différents [13][14]. Ce point permet notamment de rendre compte de certaines disparités constatées lors d'inter-comparaison de mesures, effectuées en des lieux et conditions différents.

1.2.1.1. Sensibilité à l'impact

Historiquement, c'est le protocole expérimental permettant de mesurer la sensibilité à l'impact qui fut le premier mis au point, dès 1941 [15]. Si à l'époque, pas moins de 15 protocoles différents co-existaient, seulement deux montages sont aujourd'hui utilisés : l'ERL type 12 (*Explosives Research Laboratory impact machine type 12 tools*) et le BAM (*BundesAnstalt für Materialforschung impact machine*). S'ils diffèrent par certains détails, le principe appliqué par les deux protocoles reste néanmoins le même : un marteau possédant une certaine masse est lâché, d'une certaine hauteur, sur un échantillon, confiné ou non, reposant sur une enclume, recouverte ou non d'un papier de verre. En particulier, ceux-ci se distinguent par les aspects suivants :

- i. La taille de l'échantillon (35 mg pour l'ERL contre 40 mm³ pour le BAM) ;
- ii. Le diamètre du marteau (3.18 cm pour l'ERL contre 1 cm pour le BAM) ;
- iii. La masse du marteau (2.5 kg pour l'ERL contre généralement 10 kg pour le BAM) ;
- iv. L'activité détectée (un bruit au-delà d'un seuil critique ou des signes de décomposition sur le papier de verre pour l'ERL contre des signes sonores, visuels ou chimiques pour le BAM).

La Figure 1.1 illustre les deux montages expérimentaux permettant de mesurer la sensibilité à l'impact. Précisons que la normalisation STANAG 4489 se réfère au couple méthode/analyse ERL Type 12 / Bruceton. Des difficultés de reproduction de certaines valeurs ont été soulignées récemment [1]. Ces difficultés ont été soulignées dès les années 1940-1950 dans les nombreux rapports de ROGERS F. DAVIS (*Naval Ordnance Laboratory*) [15]. En effet, il existe un manque de contrôle de la contrainte (l'impact) dont l'énergie peut se dissiper d'une multitude de manières.

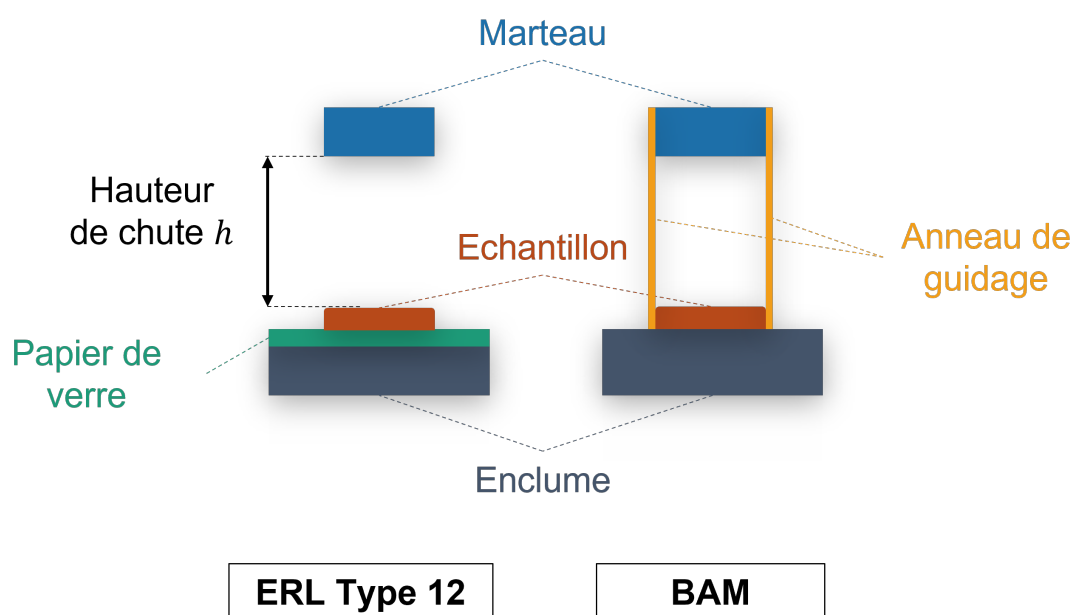


Figure 1.1. Schéma des deux montages expérimentaux (ERL et BAM) permettant de mesurer la sensibilité à l'impact des matériaux énergétiques.

1.2.1.2. Sensibilité à l'onde de choc

Si de nos jours, il existe une nette distinction entre les termes « impact » et « choc », ce n'était pas le cas à l'époque. Particulièrement, nous retrouvons des mentions de « sensibilité au choc » dès 1933 dans les notes d'artillerie de MURAOUR (FR) [16], afin de qualifier des impacts sur des munitions. Il faut attendre 1953 pour que PAPE ET WHITBREAD (UK) [17] puis EDWARDS ET RICE (USA) [18] mettent au point les premiers montages expérimentaux permettant la mesure de la sensibilité au choc des matériaux énergétiques, en phase solide et liquide. A ce jour, le montage SSGT (*Small Scale Gap-Test*) est principalement utilisé et reste proche de celui proposé par CACHIA et WHITBREAD en 1958 [19]. La Figure 1.2 illustre les deux montages expérimentaux permettant de mesurer la sensibilité à l'onde de choc. Dans le cadre du dispositif SSGT, le montage comporte cinq niveaux. Un détonateur (1) initie le matériau dit « donneur » (2) qui lors de sa décomposition va permettre la formation d'une onde de choc. Celle-ci se propage jusqu'à une jonction (en laiton) d'épaisseur plus ou moins importante (3), qui va atténuer l'onde de choc incidente. Une fois atténuée, elle se propage dans le matériau dit « receveur » (4) dont on cherche à mesurer la sensibilité au choc. L'onde de choc atteint finalement le « bloc témoin » (en acier) qui l'absorbe alors complètement (5). La variabilité de l'épaisseur de la jonction entre le donneur et le receveur permet de moduler l'intensité de l'onde de

choc incidente.

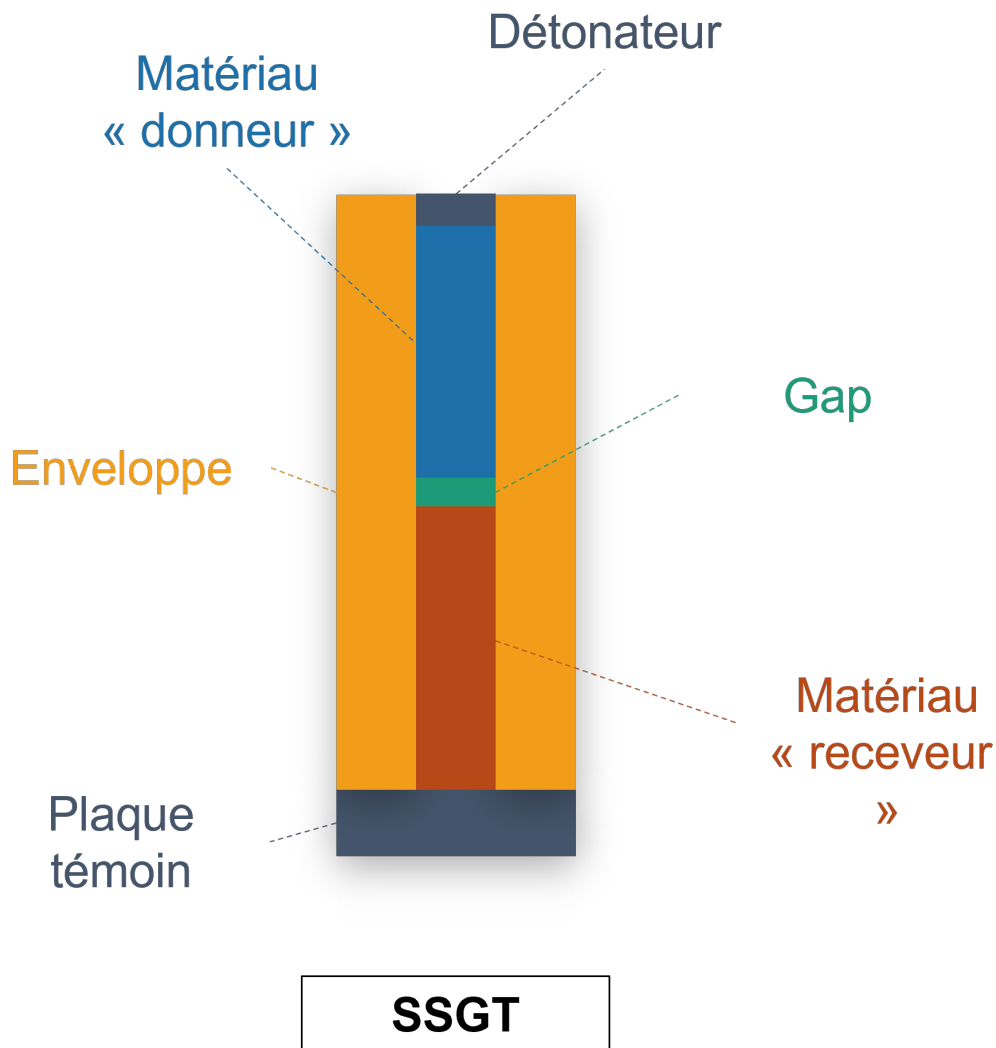


Figure 1.2. Schéma du montage expérimental SSGT permettant de mesurer la sensibilité à l'onde de choc.

1.2.1.3. Sensibilité à la friction

Enfin, le tableau des mesures des sensibilités mécaniques ne serait pas complet sans évoqué la sensibilité à la friction. Le développement de montages expérimentaux commence autour de l'année 1955 avec le lancement du montage BAM et en 1960, le montage ABL (*Allegany Ballistics Laboratory*) voit le jour [20]. Le Figure 1.3 illustre le fonctionnement des différents dispositifs permettant de mesurer la sensibilité à la friction. Pour le montage ABL, une roue en acier d'épaisseur 2.4 cm glisse sur un échantillon d'une masse comprise entre 35 et 45 mg disposé sur une plaque en en

acier. Une variation de pression (en 13 étapes) allant de 0.31 MPa à 7.0 MPa entre la roue et la plaque est appliquée. La vitesse translationnelle de la plaque peut alors varier entre 31 cm/s et 244 cm/s et reste constante. Pour le montage BAM, une cheville en porcelaine glissant sur un échantillon d'une masse comprise entre 35 et 45 mg est disposé sur une plaque en porcelaine. Une variation de force allant de 6 N à 360 N entre la cheville et la plaque est appliquée, la vitesse de la plaque n'est pas modulable et ne reste pas constante (profil sinusoïdal). La Figure 1.3 illustre le fonctionnement des deux protocoles expérimentaux.

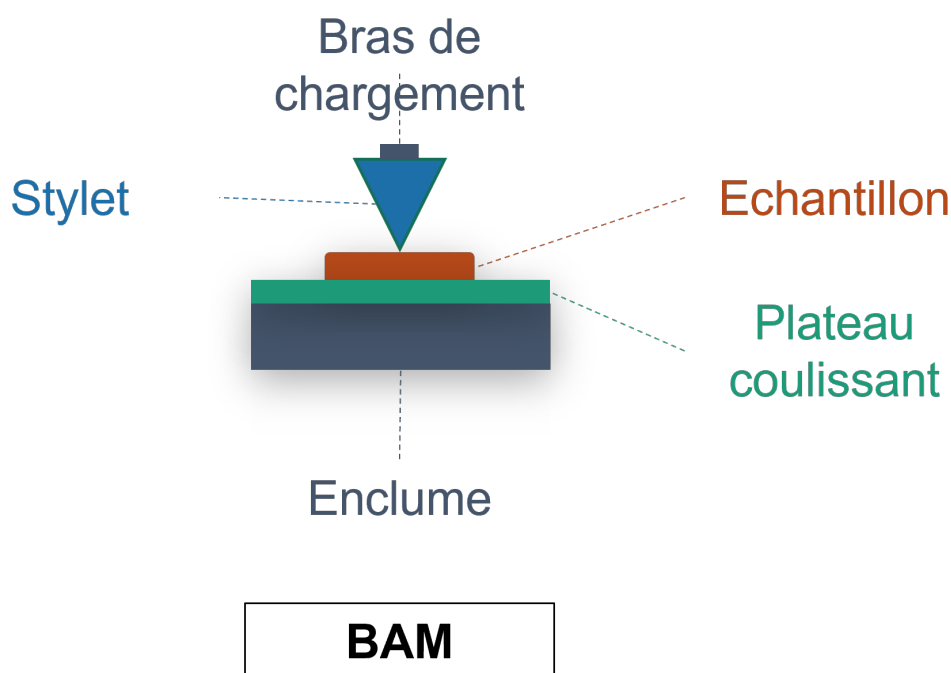


Figure 1.3. Schéma du montage BAM permettant de mesurer la sensibilité à la friction.

1.2.1.4. Stabilité thermique

La stabilité thermique est sans doute l'un des critères les plus importants, dans le domaine des matériaux énergétiques comme dans d'autres. Les protocoles expérimentaux utilisés se distinguent des précédents, qui nécessitaient un grand nombre de mesures sur une multitude d'échantillons. En particulier, ces mesures sont très reproductibles et une seule d'entre-elles suffit à évaluer la sensibilité thermique d'un composé énergétique. Notons qu'ici, il faut comprendre « sensibilité thermique » comme désignant la température nécessaire à l'initiation de la décomposition du matériau. Il existe ainsi plusieurs modes opératoires permettant de la déterminer :

la TGA (*ThermoGravimetric Analysis*), la DTA (*Differential Thermal Analysis*), la DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Mentionnons aussi l'existence d'un protocole privilégié mais complexe à mettre en oeuvre : l'ODTX (*One-Dimensional Time to eXplosion*).

Historiquement, c'est l'évolution des gaz en fonction de la température qui fut initialement étudiée, avec un protocole développé dès les années 1920 par FARMER [21] puis appliqué pour la première fois aux matériaux énergétiques en 1947 par VAUGHAN ET PHILLIPS [22]. Le dispositif fut amélioré en 1960 par ROGERS [23], incluant une recherche de gaz volatiles à -186°C (O_2 , NO , H_2 , CO , CH_4) et volatiles à -120°C (CO_2 , N_2O). Puis, c'est l'ODTX qui fut développé en 1952 par HENKIN ET MCGILL [24] puis amélioré en 1975 par ROGERS [25]. Ensuite, c'est la TGA qui fut développée en 1957 par HOGAN ET GORDON [26] puis appliquée en 1959 aux matériaux énergétiques, particulièrement à la combustion de la poudre noire par CAMPBELL ET WEINGARTEN [27] puis à d'autres compositions pyrotechniques en 1960 par MASON ET DAVIS [28]. Enfin, les montages DTA et DSC furent développés plus tard, en 1959 par PAKULAK ET LEONARD [29] puis appliqués aux matériaux énergétiques en 1968 par DUSWALT [30] et SAMMONS [31].

L'ensemble de ces expériences (hors ODTX) consiste à appliquer une rampe de température (généralement comprise entre $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) :

- i. Dans le cadre d'une mesure TGA, on mesure les variations de masse au cours du temps ;
- ii. Dans le cadre d'une mesure DTA, on applique la même rampe de température à un échantillon inerte (aux températures étudiées) et l'on compare ensuite les variations thermiques entre le profil des deux échantillons ;
- iii. Dans le cadre d'une mesure DSC, la procédure est la même que pour une mesure DTA sauf que seront mesurées des variations du flux énergétique.

Le profil de l'échantillon est ensuite comparé à celui d'un inerte (aux températures étudiées). L'inerte est typiquement un matériau comme l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui possède des températures de fusion et d'ébullition très hautes ($>2000^{\circ}\text{C}$). La température de décomposition de l'échantillon étudié est alors assimilée à la présence d'un pic dans les profils des variations massiques, thermiques ou énergétiques. L'ODTX diffère des autres protocoles car il s'agit d'appliquer instantanément une

température au système et de mesurer le temps de décomposition associé.

En réalité, l'étude des pics associés à la décomposition – complète ou incomplète – de l'échantillon est ambiguë et il existe trois définitions possibles de la température de décomposition. On distingue donc :

- i. La température dite *onset* (au sens de la norme ISO 11357-1:2010-03) où l'on extrapole la tangente à gauche du pic jusqu'à l'axe des abscisses ;
- ii. La température dite *offset* (au sens de cette même norme) où l'on extrapole la tangente à droite du pic jusqu'à l'axe des abscisses ;
- iii. La température *peak* définie comme le point où la déviation du profil est la plus grande et est généralement associée au maximum du pic.

La Figure 1.4 illustre les différences entre ces trois températures. Précisons que la température *onset* est généralement privilégiée car elle est plus facilement reproductible. Particulièrement, elle est notamment moins sensible aux rampes de températures et aux masses des échantillons.

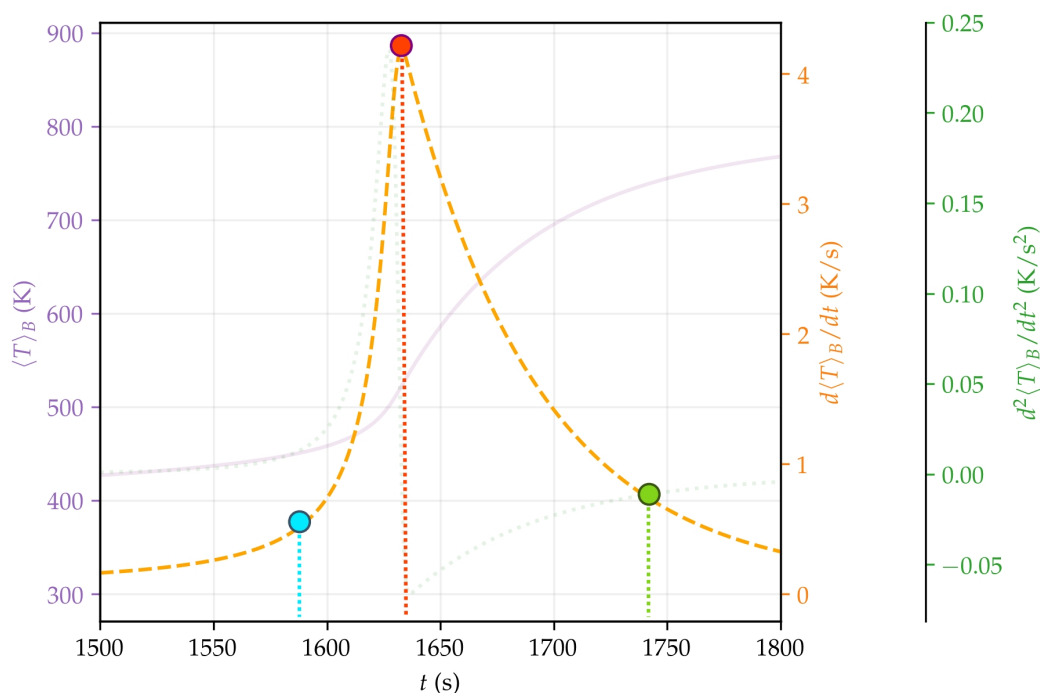


Figure 1.4. Illustration des différences entre les températures « onset » (bleu), « peak » (rouge) et « offset » (vert).

Nous soulignons qu'il existe une différence fondamentale entre les phénomènes sous-jacents aux mesures de DSC et ODTX. En effet, lors de mesures de DSC, nous éliminons systématiquement l'excès de chaleur de sorte à ce que l'initiation résulte de l'application de la température externe et non de la formation de points chauds au sein du système. Au contraire, lors de mesures ODTX, nous laissons volontairement la chaleur s'accumuler au sein du système, comme c'est le cas dans la plupart des accidents. Il s'agit donc ici d'une mesure de la sensibilité thermique. Finalement, nous soulignons que la différence entre la stabilité et la sensibilité thermiques est intrinsèquement liée au régime d'application de la contrainte.

1.2.1.5. Sensibilité à la décharge électrostatique

En complément de la sensibilité thermique, qui caractérise l'échauffement critique suite à l'irradiation continue par un flux de photons, l'étude du comportement des matériaux énergétiques soumis à des flux d'électrons fut nécessaire afin d'éviter tous risques liés à la triboélectricité (électricité statique), phénomène extrêmement courant. Et pourtant, bien que l'existence de la triboélectricité fut constatée très tôt par THALÈS, au V^{ème} siècle avant notre ère, il fallut attendre les travaux de COULOMB et ses publications sur la force électrostatique de 1785 [32] pour comprendre ce phénomène. Le développement d'un grand nombre de machines électriques pendant la révolution industrielle conduisit à la nécessité du développement d'un réseau électrique de grande ampleur. Durant cette période, il fut découvert que les décharges électrostatiques pouvaient occasionner de sévères dégâts matériels et humains. Cependant, il fallut attendre la tragédie de *Hindenburg* en 1937 – où le dirigeable LZ 129 Hindenburg a pris feu puis s'est crashé suite à une décharge électrostatique – pour qu'il y ait une réelle prise de conscience des risques liés à la triboélectricité. En particulier, il fut constaté que certains composés, notamment des (nano-)thermites – qui sont des mélanges d'aluminium métallique et d'oxyde d'autres métaux – pouvaient réagir très violemment simplement avec l'application d'une tension de quelques millivolts – typiquement l'intensité du courant généré par le corps humain.

C'est durant les années 1940 que la Division des Explosifs du Bureau des Mines des États-Unis s'intéresse aux dangers associés à la décharge électrostatique et sa possible conséquence sur l'initiation des matériaux énergétiques. L'appareil de test ESD à aiguille mobile fut développé par KIRSHENBAUM ET AL. (Explosives Division of the U.S. Bureau of Mines) dans les années 1970 [33] puis amélioré par LARSON ET

AL. (*Los Alamos National Laboratory*) dans les années 1980, permettant un meilleur confinement des échantillons notamment visqueux [34]. Enfin, l'appareil fut une nouvelle fois amélioré à la fin des années 1980 par Fisher (*Sandia National Laboratories*) afin d'étudier le cas « critique » où la décharge proviendrait d'une personne suite à une accumulation de charge [35]. Expérimentalement, l'échantillon est placé dans un support fixé sur une électrode de base reliée à la terre. L'aiguille est alors placée juste au-dessus du support, à 0.02cm. L'énergie libérée lors de la décharge est déterminée à partir de la capacité du condensateur et de la tension. Lors de la procédure, l'aiguille vient percer l'échantillon puis libère l'énergie emmagasinée, le tout en moins de 15ms. La Figure 1.5 illustre le fonctionnement du protocole expérimental.

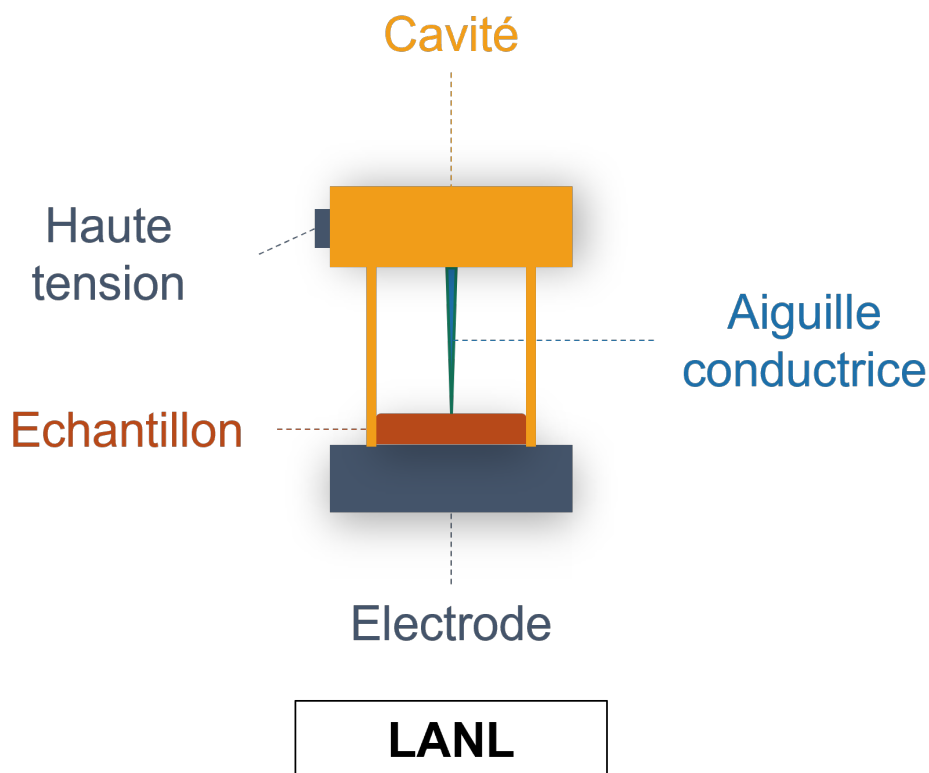


Figure 1.5. Schéma du montage LANL (*Los Alamos National Laboratory*) permettant de mesurer la sensibilité à la décharge électrostatique.

1.2.2. Analyse statistique et reproductibilité des mesures

A l'exception des expériences thermiques (DSC ou ODTX), les mesures des différentes sensibilités ont des issues probabilistes. Ces mesures sont donc réalisées conjointement à une analyse statistique. Cependant, celle-ci repose sur certaines

hypothèses susceptibles de fausser les résultats. De même, certaines mesures sont peu reproductibles, pouvant entraîner d'importants écarts. Dans cette sous-section, nous détaillons l'ensemble des sources d'erreurs.

1.2.2.1. Analyse statistique des mesures

L'ensemble des expériences est couplé à une analyse statistique permettant de prévoir l'intensité de la prochaine contrainte à appliquer à l'échantillon. Chaque expérience consiste en une série de mesures. En particulier, une seule mesure est effectuée sur un échantillon et chaque nouvelle mesure s'effectue donc sur un nouvel échantillon. Initialement, c'est l'analyse de Bruceton [36] qui a été employée, un modèle UD (« Up-and-Down »). Cette procédure statistique suppose un comportement binaire de l'échantillon, c'est-à-dire qu'il présente une activité pyrotechnique ou non.

En cas de résultat négatif (aucune activité pyrotechnique), l'intensité de la contrainte est augmentée suivant un pas fixé à l'avance, et dans le cas contraire (activité pyrotechnique), l'intensité de la contrainte est diminuée. Mathématiquement, cette procédure décrit une marche aléatoire assimilable à une chaîne de Markov : une distribution stationnaire est générée. Sachant que cette marche oscillera autour d'un point d'équilibre x^* [37] alors la distribution sera sujette au théorème central limite. Ainsi, l'analyse de Bruceton prédit que la probabilité d'activité pyrotechnique d'un échantillon suit une loi normale centrée autour du point d'équilibre x^* . Notons que ce point d'équilibre x^* désigne alors la sensibilité de l'espèce étudiée. Bien qu'ensuite de nombreuses procédures plus fiables furent établies, notamment le test « *D*-Optimality » de Neyer [38], l'analyse de Bruceton reste la plus simple d'utilisation et la plus employée dans le domaine des matériaux énergétiques. Ainsi, si la fonction de répartition « réelle » ne suit pas une loi normale, alors les prédictions de sensibilité seront incorrectes [39][40].

1.2.2.2. Reproductibilité des mesures expérimentales

Il existe un grand nombre d'approches expérimentales permettant de mesurer les sensibilités des matériaux énergétiques. Chaque montage étant associé à une contrainte différente, de nombreux auteurs définissent une énergie critique notée E_{50} permettant de comparer des mesures provenant de différents montages. La Figure 1.6 illustre l'énergie critique E_{50} du PETN mesurée par le LANL (*Los Alamos National*

Laboratory) et d'autres laboratoires.

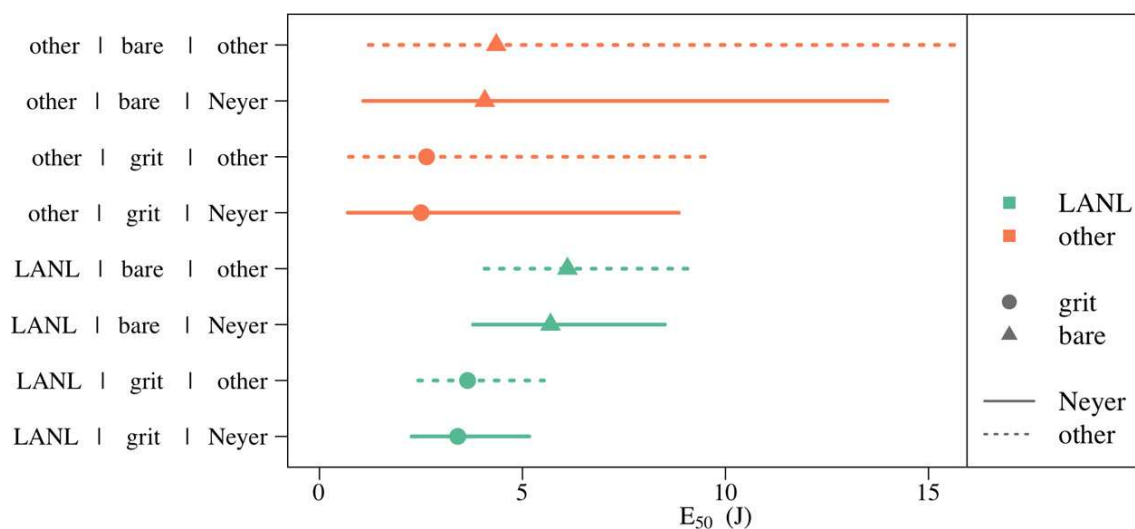


Figure 1.6. Figure provenant de [1] illustrant les différentes mesures de sensibilité à l'impact produites par le LANL (*Los Alamos National Laboratory*, en vert) et d'autres laboratoires (en orange) du PETN (Tétranitrate de pentaérythritol). Les lignes désignent l'écart standard 2σ (intervalle de confiance à 95 %) et leur nature (pleine ou en pointillée) permet de distinguer l'analyse statistique effectuée (respectivement Neyer ou Bruceton). Finalement, la forme circulaire désigne l'utilisation d'un papier de verre sous l'échantillon tandis que la forme triangulaire désigne son absence.

En particulier, nous notons que les écarts 2σ (σ = écart-type, intervalle de confiance à 95 %) associés aux mesures effectués sur le PETN par les autres laboratoires couvrent une large plage, allant que 1 Joule à près de 15 Joules. Ainsi, il n'est pas étonnant de constater une grande disparité, notamment dans les mesures de sensibilité à l'impact. Ces problèmes de reproductibilité ne sont pas seulement dûs aux différents protocoles expérimentaux. En effet, même en utilisant un unique montage, il existe des disparités assez fortes, en faisant uniquement varier l'un des paramètres du montage. La Figure 1.7 illustre la différence de sensibilités à l'impact mesurées à l'aide d'un montage ERL Type 12, avec une masse de 2.5 kg (en ordonnées) et une masse de 5 kg (en abscisses).

Nous remarquons que la grande majorité des points suit la tendance donnée par la droite d'équation $y = x$, alors qu'intuitivement l'on pourrait s'attendre à ce que le doublage de la masse du marteau devrait entraîner une hauteur de chute critique deux fois moins grande. Nous soulignons donc que la conversion en énergie critique E_{50} ne permet pas une transférabilité des mesures. Ces différences sont principale-

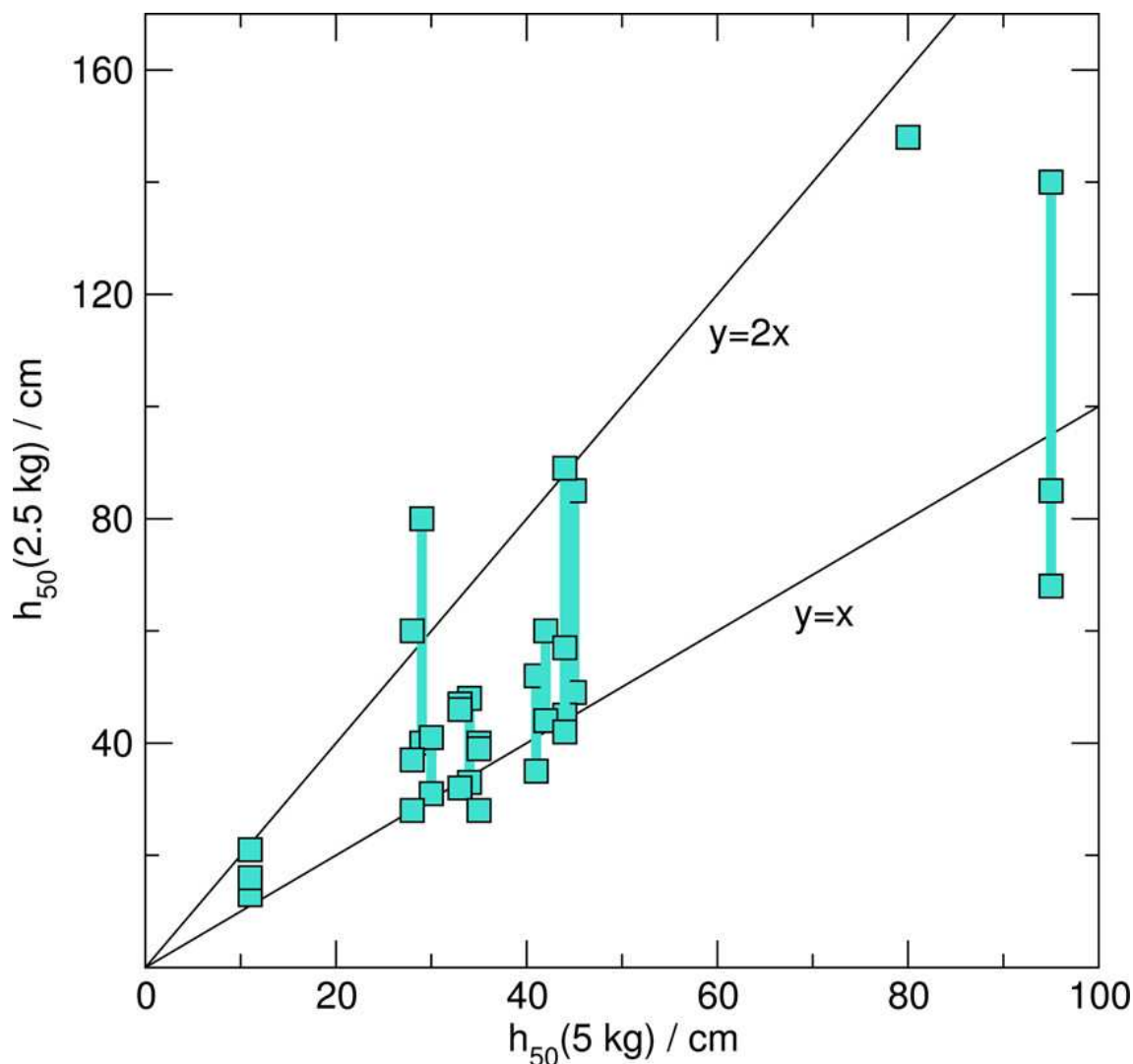


Figure 1.7. Figure provenant de [2] illustrant des mesures de sensibilités à l'impact déterminées à l'aide du montage ERL Type 12, avec des masses de 2.5 kg (en ordonnées) et de 5 kg (en abscisses).

ment documentées pour les mesures de sensibilité à l'impact mais manquent dans le cas des autres sensibilités. Notons que ces problèmes de reproductibilité n'apparaissent pas lors des mesures thermiques où les écarts sont proches de $\pm 10^\circ\text{C}$, que ce soit pour les expériences de DSC ou ODTX.

1.3. MODÉLISATION DE LA RÉPONSE DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES

Devant l'intérêt de prévoir a priori les sensibilités des matériaux énergétiques, la

modélisation physico-chimique des mécanismes associés s'est naturellement imposée aux chercheurs. Cependant, bien que le phénomène de décomposition semble binaire, la sensibilité résulte d'un ensemble de mécanismes *mécanico-chimico-physiques* couplés. Ainsi, à ce jour, la littérature ne dispose toujours pas de modèle décrivant avec précision l'ensemble des phénomènes sous-jacents à la sensibilité. Particulièrement, la sensibilité apparaît comme la conséquence d'interactions à diverses échelles, source de l'ensemble de cette complexité. Afin d'illustrer cette complexité et les mécanismes de couplage inter-échelles, nous proposons d'étudier l'ensemble des phénomènes sous-jacents à la sensibilité. La Figure 1.8 illustre la hiérarchisation des mécanismes, permettant de transférer l'énergie disponible macroscopiquement aux degrés de liberté microscopiques.

Pour un chimiste, la réactivité, et donc la sensibilité d'un échantillon provient de sa structure moléculaire^{1.1}. Ainsi, la grande majorité des descripteurs décrivent des propriétés de la molécule isolée. Ces propriétés peuvent être déterminées relativement aisées par des calculs de chimie quantique, permettant en principe une grande reproductibilité [41].

Devant toute cette complexité, il n'est pas étonnant de constater que la majorité des approches proposées soient empiriques : il paraît impossible de décrire avec précision l'ensemble des mécanismes tant les phénomènes intervenants semblent difficiles à appréhender et à décrire. Malgré cela, la littérature est remplie de descriptions de la sensibilité. En particulier, un grand nombre de grandeurs sont corrélables (souvent de façon fortuite) à la sensibilité, qu'elles soient macroscopiques, mésoscopiques ou microscopiques. Ce constat illustre l'importance d'un grand nombre de facteurs participant à la sensibilité. Cependant, le manque de données permet de mettre en évidence des corrélations fortuites, avec des facteurs qui n'ont pas réellement de lien avec la sensibilité. Ainsi, nous pouvons distinguer plusieurs approches : la majorité sont empiriques tandis qu'une minorité sont semi-empiriques, *ab initio* voire numériques (simulation). Soulignons pour le lecteur curieux que de nombreuses revues de la littérature sont disponibles et couvrent l'ensemble des approches mentionnées ci-dessous [42][43][44][45].

1.1. Nous renvoyons le lecteur vers un article de CAWKWELL et MANNER (LANL) évoquant le point de vue mécanistique et chimique de l'origine de la sensibilité des MEs.

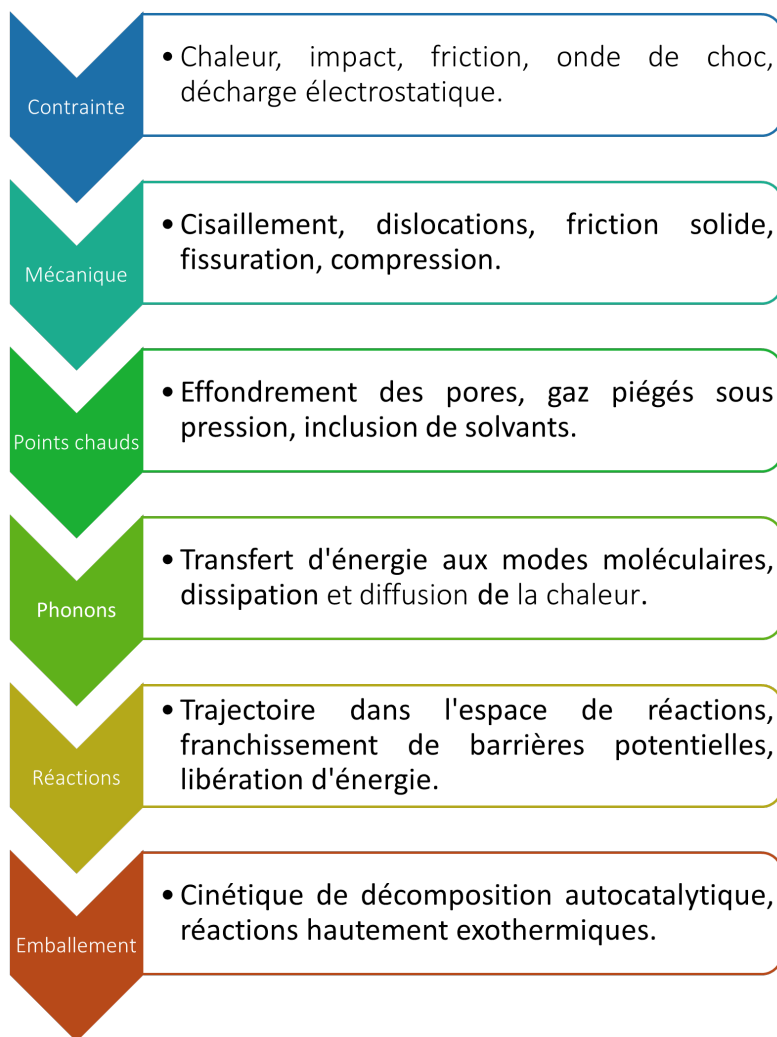


Figure 1.8. Schéma illustrant des étapes et mécanismes intervenant entre l'application initiale de la contrainte et la mise en place d'un régime de décomposition auto-entretenu (emballement thermique), pouvant *in fine* conduire à l'explosion, la déflagration voire la détonation.

1.3.1. Approches de la littérature

Quelle que soit l'application visée, les matériaux doivent généralement supporter des variations de température, de pression ou quelque agression, sans changement de phase ni dégradation. Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux énergétiques dont la décomposition hautement exothermique peut entraîner un phénomène d'emballement thermique, pouvant conduire à une explosion, une déflagration voire une détonation. L'occurrence de ces événements dépend alors de l'intensité de la contrainte initialement appliquée et de la vitesse de décomposition du matériau. Il est alors possible de distinguer ces régimes en fonction de la vitesse de l'onde de choc générée : le phénomène de déflagration est associé à une propagation subsonique ($v < v_{\text{air}}^{(\text{son})}$) tandis que la détonation est associée à une propagation supersonique

($v \gg v_{\text{air}}^{(\text{son})}$). Ainsi, l'initiation involontaire de ces matériaux peut rapidement avoir des conséquences désastreuses, autant du point de vue humain que matériel.

Initialement, des théories physico-chimiques ont été mises au point afin d'expliquer la sensibilité des matériaux énergétiques. L'une des plus connues est sans doute la théorie des points chauds (*hot spot*) où l'on suppose qu'une contrainte externe appliquée sur un échantillon ne sera pas répartie de façon homogène. Cette hétérogénéité dans la répartition de l'énergie conduit à l'existence de certaines zones intensément échauffées nommées « points chauds ». La sensibilité est alors décrite comme la propension d'un système à former aisément des points chauds. Il existe ensuite de nombreux modèles mathématiques modélisant la formation et la croissance de ces points chauds à partir d'analogie avec le phénomène de nucléation. Cependant, cette description reste relativement qualitative et il n'existe à ce jour aucune relation de causalité explicite entre sensibilité et points chauds. En plus de comprendre les phénomènes sous-jacents à la sensibilité, le domaine est particulièrement intéressé dans la prévision de ces sensibilités. Ainsi, de nombreuses approches ont été mises au point.

Les approches empiriques reposent sur la corrélation d'une ou plusieurs grandeurs, que l'on appelle « descripteurs » et aisément calculables (ou non), à la sensibilité. Généralement, celles-ci nécessitent l'ajustement d'un certain nombre de paramètres sur un panel d'entraînement. Dans cette famille majoritaire de la littérature, nous pouvons distinguer trois approches.

- i. Les approches empiriques : les descripteurs sont intuitivement choisis ;
- ii. Les approches automatiques : les descripteurs sont sélectionnés à partir d'un ensemble de descripteurs, de sorte à minimiser une erreur statistique. Cette méthode est notamment employée lors de la construction de relations structure-propriété (QSPR, *Quantitative Structure-Properties Relationships*) ;
- iii. Les approches autonomes : les descripteurs sont générés « à la volée » et les plus pertinents sont sélectionnés. Cette méthode repose notamment sur des techniques d'apprentissage automatique (*Machine Learning*).

En particulier, les approches « autonomes » tendent à se généraliser avec l'avènement des méthodes d'apprentissage automatique, accessibles très facilement^{1,2}. Ces

1.2. Il existe en Python de nombreuses bibliothèques permettant de faire de l'apprentissage automatique, notamment SCIKIT LEARN (<https://scikit-learn.org/stable/index.html>).

approches sont souvent très performantes pour prévoir la sensibilité de structures très proches de celles ayant servies à l'entraînement du modèle, mais restent difficilement extrapolables à des structures plus éloignées (topologiquement) du panel d'entraînement [46].

Les approches semi-empiriques cherchent à inclure la description de phénomènes physico-chimiques à l'oeuvre, palliant ainsi à certaines faiblesses des approches purement empiriques. Elles diffèrent donc des approches purement empiriques, où la recherche des descripteurs ainsi que la forme des équations est cantonnée à la minimisation d'une erreur statistique. Globalement, ils apparaissent comme relativement robustes statistiquement et bien plus extrapolables, mais bien moins nombreux que d'autres approches. Cependant, ces approches ont aussi recours à plusieurs paramètres ajustables, afin de décrire l'influence de phénomènes supposés trop complexes. L'interdépendance de ces paramètres ajustés ne permet pas d'attribuer une valeur précise physiquement exploitable (ceux-ci sont analogues à des « boutons de réglage ») [47].

Les approches qualifiées d'*ab initio* décrivent « théoriquement » un phénomène physico-chimique particulier sans recours à l'empirisme. En général, une grandeur pertinente, reflétant particulièrement bien le phénomène, est déterminée de façon *ab initio* (par des calculs de chimie quantique par exemple) pour ensuite être corrélée à la sensibilité. La grandeur corrélée est alors considérée comme un « indice » de sensibilité. Il est alors supposé que les deux grandeurs varient de façon monotone et peuvent alors être reliées par l'introduction de deux paramètres ajustables.

Finalement, les approches numériques cherchent à simuler les protocoles expérimentaux menés ou des conditions proches de celles étudiées. Cependant, comme pour les approches précédentes, ces dernières sont généralement restreintes à une échelle particulière tant le coût calculatoire peut rapidement devenir exorbitant. En fonction de l'échelle et du régime étudiés, différentes techniques de simulation peuvent être appliquées (dynamique moléculaire, éléments finis, ...). L'extrapolation du comportement à l'ensemble de l'échantillon est alors la principale source d'incertitude de ces approches. Le problème étant multi-échelle, il n'existe pas de formalisme numérique permettant de relier l'ensemble des phénomènes sous-jacents à la sensibilité. A titre d'exemple, les simulations de dynamique moléculaire n'incluent pas de défauts supra-moléculaires qui portant sont présents à des échelles mésoscopiques. Dans ce contexte, ce pan de la littérature se rapproche plus des approches *ab initio* où la simulation donne accès à une grandeur qui est ensuite corrélée aux critères de

sensibilité.

1.3.2. Grandeurs et phénomènes corrélés à la sensibilité

La modélisation des sensibilités des matériaux énergétiques débute dans les années 1980, notamment avec les travaux de KAMLET ET AL. (1979) qui présentent une corrélation entre la sensibilité à l'impact et la balance en oxygène [48]. La balance en oxygène, notée OB%, quantifie la proportion d'oxygène nécessaire à la conversion de l'ensemble du carbone en dioxyde de carbone et d'hydrogène en eau. Ainsi, cette grandeur est simplement calculée à partir du nombre d'atomes d'oxygène par rapport aux atomes de carbone et d'azote. Particulièrement, il est noté que la sensibilité à l'impact augmente à mesure que la balance d'oxygène augmente et que le degré de combustion et de performances sont directement liés à cette grandeur. Ainsi, il s'agit d'une première relation explicite entre les performances et la sensibilité des matériaux énergétiques.

1.3.2.1. Notion de liaison « gâchette » (*trigger bond*)

Historiquement, l'hypothèse de la liaison^{1,3} « gâchette » (*trigger bond hypothesis*) fut l'une des plus populaires, expliquant la sensibilité des matériaux énergétiques. Concrètement, il s'agit d'identifier une liaison connectant un groupe explosophore ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, ...) à la structure (généralement carbonée) et susceptible de se dissocier aisément. Ainsi, plus l'énergie de liaison « gâchette » est basse, plus le composé est supposé être « sensible ».

Les travaux de MURRAY ET AL. (1990) se concentrent sur les liaisons fragiles susceptibles de former des radicaux nitrite NO_2^\bullet . Ainsi, plutôt que de considérer l'électronégativité, le potentiel électrostatique est étudié aux points médians des liaisons $\text{C}-\text{NO}_2$ et noté V_{mid} [50]. La sensibilité à l'impact décroît alors avec V_{mid} . Cette approche a notamment été reprise par RICE ET AL. (2002, 2013) où la sensibilité est associée à une forte déplétion en électrons sur les liaisons covalentes $\text{C}-\text{NO}_2$ [51][52]. De même, POLITZER ET AL. (1991) proposèrent une approche

1.3. Initialement, la notion physique de liaison était relativement ambiguë. Les travaux menés par BADER (1985) sur la densité électronique et la localisation des électrons sur la structure moléculaire permet de caractériser physiquement la notion de liaison covalente fragile ou forte [49]. Celle-ci est alors simplement déterminée par la densité électronique englobant les deux atomes liés. Ainsi, un pont explicite est proposé entre la physique quantique et la réactivité chimique.

où les énergies des liaisons R–NO₂ furent estimées à partir de leur longueur puis corrélées à la sensibilité à l’onde de choc [53]. Chaque contribution des liaisons fragiles fut associée à leur occurrence dans la structure moléculaire. Puis, ces contributions furent pondérées par la masse moléculaire qui donne une indication de la taille du système. Particulièrement, il fut noté que l’occurrence de ces liaisons ainsi que leur écartement contribuaient à la sensibilité de la molécule. La corrélation impliquant les énergies des liaisons fragiles (typiquement R–NO₂) fut reprise par OWENS (1996) [54] puis RICE ET AL. (2002) [55] qui constatèrent que cette approche s’appliquait aussi à la sensibilité à l’impact. Particulièrement, XIAO ET AL. (1998) ont montré que la sensibilité à l’impact était corrélée à l’énergie d’activation de la pyrolyse [56].

1.3.2.2. Notion de sensibilité moléculaire (GIPF)

Contrairement à l’hypothèse d’une liaison « gâchette », d’autres descriptions proposent d’assimiler la sensibilité à un comportement moléculaire plus global. Dans ce but, des relations interactions-propriétés (GIPF) furent proposées. La sensibilité n’est alors plus décrite comme un phénomène « statique » mais dépend explicitement de phénomènes dynamiques.

MULLAY (1987) proposa une relation explicite entre la sensibilité à l’impact et l’électronégativité moléculaire, notée χ_M [57]. L’électronégativité moléculaire caractérise alors les pôles attracteurs et cédant des électrons. En particulier, il est noté que des zones dépourvues en électrons sont associées à l’existence de liaisons fragiles, susceptibles de se dissocier aisément. Particulièrement, la sensibilité à l’impact augmenterait avec l’accroissement de l’électronégativité moléculaire. Ceci peut être interprété comme un affaiblissement de certaines liaisons dont la dissociation permet la formation de radicaux.

Puis, les travaux de KUNZ (1996) montrèrent que l’énergie moyenne de liaison pouvait être estimée à partir de la densité électronique [58]. Cette approche fut notamment appliquée au RDX possédant une énergie de 1.45 eV/atome et au TATB avec 2.48 eV/atome. Les calculs furent effectués dans la phase cristalline solide, avec des conditions périodiques aux limites. Implicitement, les interactions intermoléculaires ont été prises en compte. Particulièrement, une tendance entre l’énergie de liaison moyenne et l’insensibilité à l’onde de choc est notée. Or, les travaux menés par KUNZ reposant sur la structure cristalline expérimentale, il était difficile d’effectuer cette étude systématiquement.

Par analogie avec la description de MULLAY, ZHANG ET AL. (2005, 2008), MURRAY ET AL. (2009) puis STEPHEN ET AL. (2010) présentent des corrélations entre les charges portées par les groupements NO_2 , notées Q_{NO_2} , et la sensibilité. En particulier, ZHANG ET AL. remarquent qu'une accumulation d'électrons (charge négative) sur les groupements NO_2 renforce considérablement la liaison $\text{R}-\text{NO}_2$ [59][60] et entraîne l'insensibilité de la molécule. De manière analogue, MURRAY ET AL. constatent que l'accumulation d'électrons par effet inductif sur certains groupements permet d'expliquer des zones anormalement positives de la surface du potentiel électrostatique. Ces zones positives étant associées à un défaut d'électrons et à une réactivité accrue, elles permettent d'étudier la sensibilité des molécules dont la décomposition ne dépend pas de la rupture d'une liaisons $\text{R}-\text{NO}_2$. Enfin, les observations faites par ZHANG ET AL. puis MURRAY ET AL. ont été confirmées par STEPHEN ET AL. Ces derniers ont étudié la répartition de la charge sur la molécule à partir de la densité électronique, puis ont abouti à une description de la déplétion des charges [61]. En particulier, la fragilité des liaisons était associée à une forte déplétion de charge, en accord avec les nombreux travaux précédents.

Enfin, et cherchant à s'affranchir des calculs de chimie quantique et de l'étude de la densité électronique, plusieurs propositions de KESHAVARZ ET AL. (2005, 2006, 2007) reposent uniquement sur la composition moléculaire [62] et des descripteurs décrivant la topologie moléculaire [63][64]. Leurs travaux se rapprochent ainsi de ceux de KAMLET ET AL. mais généralisent l'utilisation de la balance d'oxygène et ajoutant des corrections pour certains groupements particuliers et certains descripteurs dérivés dans les travaux de MURRAY ET AL.

1.3.2.3. Mécanismes décrivant la sensibilité

Plutôt que de dériver des relations explicites entre les critères de sensibilité et certaines grandeurs, des auteurs cherchèrent plutôt à décrire des mécanismes expliquant le phénomène de sensibilité.

Dans cette veine, DLOTT (1990) proposa un mécanisme permettant la description du transfert de l'énergie d'un impact ou d'un choc vers les modes vibrationnels moléculaires [65]. Cette description athermique repose sur un transfert de l'énergie attribuable à des phonons, quasi-particules quantifiant les vibrations du réseau cristallin. Ces travaux furent notamment poursuivis par MICHALCHUK ET MORRISON (2021) qui proposèrent une relation explicite entre la sensibilité et la densité de

phonons dans la zone dites de « up-pumping » [66].

En parallèle, d'autres travaux ont cherché à décrire l'influence des défauts et des contraintes (notamment l'onde de choc) sur la structure électronique des matériaux. En particulier, COFFEY ET AL. (1999) ont développé un modèle analytique permettant de décrire les déformations plastiques et la dissipation thermique associée. Il n'était ici pas question de sensibilité mais plutôt d'un mécanisme d'initiation suite à un impact ou un choc. Il fut notamment mentionné que l'initiation des mécanismes chimiques se produisirent lorsque l'énergie locale due à la dissipation atteint un seuil critique [67]. Globalement, les auteurs proposent un mécanisme permettant la formation de points chauds.

S'éloignant d'une description thermique, KUKLJA (2000, 2001) proposa d'étudier l'influence des dislocations sur le gap électronique entre les bandes de valence et de conduction [68][69]. En particulier, le passage d'une onde de choc entraîne la compression du gap électronique, permettant de promouvoir une population non-négligeable dans les états électroniques excités. Ceux-ci permettent bien plus aisément la dissociation de la liaison N–NO₂ dans le RDX.

Notons que l'étude de la sensibilité et de sa relation aux états électroniques excités a fait l'objet de nombreux travaux, notamment de KUKLJA et BERNSTEIN. Si KUKLJA s'est principalement concentrée sur la quantification de l'influence des défauts, des interactions inter-moléculaires sur la structure électronique, les travaux de BERNSTEIN portaient généralement sur l'étude des mécanismes réactionnels dans les états électroniques excités. Ainsi, des travaux menés par Koch (2005) révélèrent une relation entre la sensibilité à l'impact et le taux de transfert d'électrons entre les bandes de valence et de conduction [70]. Plus tard, Türker (2009) propose de généraliser cette relation à la sensibilité à la décharge électrostatique [71]. Ces travaux sont supportés par la publication de ZHI ET AL. (2010) qui proposent une relation similaire mais en incluant aussi une description de la distribution de charge [72].

1.3.2.4. Réactivité et sensibilité

D'autres travaux, plus récents, s'attellent à décrire la réactivité chimique et la cinétique de la décomposition. En supposant que la propagation est l'étape limitante, MATHIEU ET AL. (2014) proposent une relation explicite entre la sensibilité à l'impact et la vitesse de propagation de la décomposition [73]. Ici, il est supposé que l'homolyse R–NO₂ constitue l'étape réactionnelle limitante. Les mécanismes

réactionnels sont ici limités à l'état électronique fondamental. Comme mentionné, les mécanismes réactionnels dans les états excités furent étudiés par BERNSTEIN (2014). Celui-ci a décrit la dynamique dans les états électroniques fondamentaux et excités, proposant des mécanismes entraînant la dissociation des liaisons fragiles, impliquant notamment des intersections coniques, zones de transition entre les différents états électroniques [74]. Contrairement aux hypothèses faites par MATHIEU ET AL., il a notamment été montré par LU ET AL. (2017) puis WANG ET AL. (2018) que les transferts d'hydrogènes étaient des mécanismes parfois plus favorables et pouvant entraîner un accroissement de la sensibilité (transferts inter-moléculaires) [75] ou une insensibilité (transferts intra-moléculaires) [76]. Finalement, des approches plus récentes basées sur la dynamique moléculaire ont été proposées par CAWKWELL ET AL. (2019, 2022). Particulièrement, la sensibilité à l'impact a été corrélée au temps d'allumage [77] puis au temps nécessaire à la première dissociation [78]. Ces travaux font naturellement écho aux propositions de MATHIEU ET AL. où la cinétique associée à la propagation de décomposition détermine sensibilité à l'impact.

1.3.2.5. Bilan

Finalement, malgré de nombreux efforts fournis par la communauté scientifique, la sensibilité reste un phénomène encore difficilement cernable. Bien qu'il existe de nombreuses corrélations, il n'y a, à ce jour, aucun consensus quant aux phénomènes intervenant explicitement. Comme nous le verrons par la suite, cette grandeur dépend d'un enchevêtrement complexe de mécanismes physico-chimiques. En particulier, les nombreuses relations proposées reposent sur des corrélations, parfois fortuites, et il est difficile d'affirmer que la sensibilité est systématiquement associée à des mécanismes spécifiques. Afin d'illustrer l'ensemble de cette complexe interaction entre l'ensemble des échelles, mais aussi de montrer pourquoi la sensibilité semble se corrélérer à de très nombreuses grandeurs, nous proposons de détailler pas-à-pas l'ensemble des mécanismes intervenant : de l'application de la contrainte jusqu'à l'emballement thermique. Premièrement, la contrainte initiale est appliquée à la surface de l'échantillon entraînant des déformations structurelles plus ou moins intenses. Ces déformations permettent une première localisation de l'énergie à une échelle mésoscopique, où la microstructure peut jouer un rôle important, et contribuent à la formation de « points-chauds » notamment par des interactions avec les défauts de l'échantillon. Ces points-chauds désignent des zones où la matière se trouve dans une phase généralement désordonnée et où l'agitation thermique est grande, entraînant

des mécanismes réactionnels de décomposition.

1.3.3. Une description multi-échelle de la sensibilité

Lorsque nous nous intéressons de plus près aux phénomènes mécaniques et physico-chimiques sous-jacents, nous remarquons que quelle que soit la contrainte initiale appliquée à un échantillon, il existe systématiquement un grand nombre de mécanismes pouvant expliquer son initiation [79][80]. Des arguments d'ordre mécanique, thermodynamique, chimique ou cinétique peuvent alors être avancés et de nombreuses grandeurs se corrélient à la sensibilité. Très tôt, de nombreuses tentatives expérimentales ont tenté d'apporter des réponses claires à ces interrogations. Cependant, malgré des efforts conséquents, des progrès sur les instruments de mesure et leur résolution [81], l'origine de la sensibilité des matériaux énergétiques reste assez controversée.

En effet, pour divers types de sollicitation, il existe généralement un temps d'induction significatif ($\sim 1\mu s$) entre l'application de la contrainte et la réponse chimique du matériau étudié. Ceci laisse penser que les mécanismes réactionnels entraînant la décomposition ne sont pas une conséquence directe de la contrainte, dont le rôle semble être réduit à un simple apport d'énergie thermique nécessaire à l'établissement d'un régime auto-entretenu de décomposition.

La décomposition du système semble être décrite comme une succession de trois grandes étapes : l'étape physique, l'étape chimique et l'étape propagation. Dans le cadre de l'étape physique, un ensemble de mécanismes mécano-physiques décrit des phénomènes dits « pré-réactifs ». Ceux-ci caractérisent une sollicitation de la structure du système, entraînant *in fine* la localisation de l'énergie. Cette localisation est principalement décrite par la formation de points chauds, zones intensément échauffées par des phénomènes de compression, de cisaillement, de frictions solides, de déformations plastiques et d'effondrements de cavités. Des mécanismes permettent ensuite de décrire le transfert de cette énergie à des modes moléculaires, entraînant des mécanismes réactionnels. L'étape chimique décrit justement l'initiation de ces mécanismes réactionnels jusqu'à la formation des produits finaux de décomposition. Finalement, l'étape propagation décrit l'évolution des intermédiaires (radicaux) et des produits chauffés, les effets auto-catalytiques, l'accélération de la décomposition et l'établissement d'un régime auto-entretenu de décomposition conduisant à l'emballement thermique généralisé du système. La Figure 1.9 résume l'ensemble des étapes précédemment mentionnées.

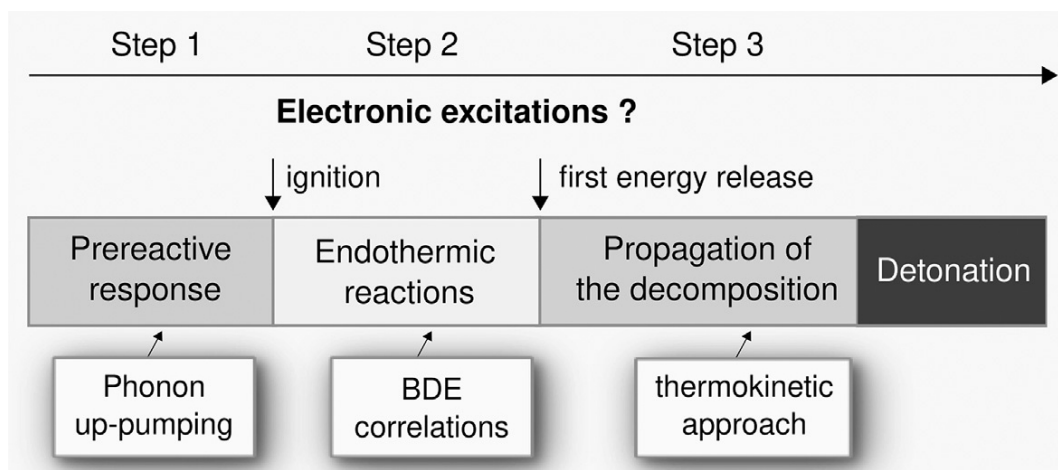


Figure 1.9. Figure provenant de [3]. Mécanismes permettant la localisation de l'énergie sur les modes réactionnels, entraînant la décomposition du système jusqu'à sa détonation. Des étapes pré-réactives permettent le transfert d'énergie vers les modes moléculaires (étape n°1). Ensuite, les mécanismes réactionnels sont activés (étape n°2) entraînant des réactions endothermiques dans un premier temps (induction) jusqu'aux premières étapes exothermiques. L'exothermicité permet ensuite de propager la décomposition (étape n°3). Le phénomène de décomposition auto-entrenue conduit finalement à la détonation du système.

Ainsi, devant une telle complexité et le grand nombre de phénomènes à décrire, la sensibilité apparaît comme un processus difficilement descriptible par une théorie analytique. Particulièrement, l'existence systématique d'un temps d'induction rend difficile l'interprétation et la quantification du rôle de chacun des mécanismes sur la sensibilité du système.

Très tôt, il a été remarqué expérimentalement que chaque échantillon est unique et possède une structure propre (empilement cristallin, densité cristalline, distribution et quantité de défauts) [13][14][82][83][84][85]. En particulier, les défauts sont supposés jouer un rôle majeur dans l'initiation et la sensibilité des matériaux énergétiques. Ceux-ci contribuent notamment à localiser certaines contraintes, entraînant des échauffements ou des compressions intenses. Généralement, ceux-ci sont considérés comme des sources de points chauds et dans ce cadre, l'initiation des matériaux énergétiques apparaît comme thermique. Cependant, des descriptions athermiques de l'initiation est aussi possible.

1.3.3.1. Modification de la structure électronique

Il existe des travaux cherchant à décrire l'initiation comme un phénomène athermique. Ceux-ci supposent alors l'existence de relations explicites entre les contraintes appliquées et la modification de la structure électronique du système moléculaire.

Il a été noté que les effets de compression extrêmes entraînent une modification de la bande de valence du matériau [68][69]. Cette dernière caractérise le gap énergétique entre l'HOMO (*Highest Occupied Molecularly Orbit*) et la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecularly Orbit*), désigne l'ampleur de la bande interdite entre la bande de conduction (LUMO) et la bande de valence (HOMO) et *in fine*, la difficulté d'excitation électronique du système.^{1.4}

D'emblée nous soulignons que les études modélisant la compression extrême des matériaux énergétiques décrivent généralement des cristaux parfaits, dénués de défauts. Or, des mesures expérimentales de sensibilité à l'onde de choc montrent que les MEs se décomposent lorsqu'ils sont soumis à des pressions de l'ordre de quelques centaines de MPa. Ainsi, il est nécessaire de garder à l'esprit que les phénomènes décrits dans la suite ne peuvent être qu'extrêmement locaux.

Dans des conditions de compressions extrêmes d'un cristal parfait (plusieurs dizaine de GPa), le gap décroît rapidement et le système passe d'un comportement « isolant » au comportement « semi-conducteur » voire « conducteur », propre aux métaux. Particulièrement, les matériaux énergétiques étant des isolants, généralement le gap entre les niveaux HOMO et LUMO est important, de l'ordre de 8–9 eV. Ainsi, même si une pression de l'ordre de 30 GPa est appliquée, elle n'est équivalente qu'à une diminution de l'ordre de 3–5 eV du gap [69]. Dans les cas où la compression est suffisante, le système subit une « métallisation », c'est-à-dire une transition de phase de Mott [86]. Celui-ci peut ainsi accéder beaucoup plus facilement à des états électroniques excités. Même si la caractérisation de la dynamique dans ces états est bien plus complexe, il est généralement admis et constaté que ceux-ci entraînent bien plus aisément une décomposition que dans l'état fondamental. Il existe ainsi une pression critique entraînant cette « métallisation » du système, pouvant être directement corrélée aux sensibilités mécaniques (impact et choc). En particulier, une relation explicite a été établie entre module d'élasticité des matériaux et leur point de métallisation [87].

Nous devons noter que la compression n'implique pas systématiquement une métallisation du système. En effet, même si elle permet une réduction de ce gap, elle n'entraîne jamais son annulation dans la majorité des cas. De plus, comme nous l'avons noté plus haut, l'initiation athermique par la métallisation n'est seulement valable que pour un cristal parfait. Or, les matériaux énergétiques réels sont bien éloignés de cette idéalité.

1.4. Pour être complètement rigoureux, nous devons souligner que le concept de bandes de conduction et de valence s'applique dans la physique du solide à un quasi-continuum d'états tandis que les niveaux HOMO et LUMO désignent des états moléculaires discrets.

1.3.3.2. Modification de la structure

Bien avant la métallisation, de nombreux phénomènes mécaniques peuvent intervenir, notamment grâce à l'existence de défauts. Particulièrement, la compression entraîne une contrainte sur l'empilement cristallin [88][89][90].

Afin de quantifier l'influence des défauts sur la sensibilité des matériaux énergétiques, il est possible de s'intéresser au volume libre disponible, c'est-à-dire au volume non-occupé par les espèces chimiques. Dans ce sens, plus le système présente de porosité, c'est-à-dire d'espace libre, alors moins celui-ci est susceptible d'être intensément lié [91]. Il est alors plus susceptible de subir des transformations mécaniques irréversibles, relativement aisément [92][93][94]. Notons que la contrainte doit être suffisamment intense car le système se déforme d'abord de façon élastique (et réversible) avant de se déformer plastiquement (et irréversiblement). Ainsi, une relation entre la rugosité de la surface et la sensibilité au choc a été proposée [95]. Dans cette voie, une relation entre l'intensité des interactions inter-moléculaires et la sensibilité a aussi été proposée [96][97].

Cependant, comme mentionné plus haut, la compression peut entraîner des effets de cisaillement, plus propices à l'apparition de déformations plastiques. Particulièrement, ces déformations désignent des transformations irréversibles de la structure du système, pouvant occasionner des effondrements de pores [98], la génération de dislocation [99][100] et la formation de charges électrostatiques [101]. Ces dislocations n'apparaissent que lorsque le choc dépasse une valeur critique appelée Limite Élastique de Hugoniot (LEH) entraînant des déformations plastiques. En deçà de ce seuil, l'énergie est absorbée par des phénomènes de compression élastique réversibles.

Les défauts sont généralement supposés avoir un rôle important dans la sensibilité des matériaux énergétiques. Ceux-ci désignent les dislocations, vides et inclusions existant dans le matériau réel. En particulier, il a été noté une forte augmentation de la réactivité autour de ces défauts et ces zones autour des défauts sont généralement supposées être les endroits privilégiés à la formation de points chauds. Ceci a notamment été constaté expérimentalement [102][103] où l'inclusion de solvants augmentait la sensibilité au choc des nitramines.

Finalement, bien que ces déformations plastiques existent et qu'elles soient sans doute liées à l'intensité des interactions inter-moléculaires, il n'est pas aisé de conclure quant à leur rôle sur la sensibilité. En particulier, cette conclusion est encore moins évidente lorsque le système est soumis à des contraintes n'impliquant pas directement sa compression (comme la friction ou la chaleur par exemple).

1.3.3.3. Points chauds

Si l'on considère l'initiation des matériaux énergétiques comme thermique [104][105] alors il est nécessaire d'avoir recours à des mécanismes décrivant l'échauffement du système. En particulier, nous pouvons supposer que la facilité avec laquelle un matériau sera échauffé doit être corrélée à sa sensibilité. C'est notamment l'hypothèse de la théorie des points chauds.

En invoquant des phénomènes de friction interne, il est possible de relier l'intensité de la contrainte à l'échauffement local. Pour cela, il est nécessaire de faire l'hypothèse que l'énergie externe apportée se retrouve localisée dans des points chauds : l'énergie mécanique est convertie en chaleur et permet la formation d'un front de réaction auto-entretenu. Afin de conduire à une décomposition, ces points chauds doivent avoir une taille et une température critiques. Typiquement, ceux-ci doivent avoir une taille de l'ordre de $0.1 - 10 \mu m$ pour une température de l'ordre de 700 K et une durée de vie de $10^{-5} - 10^{-3}$ s. Cependant, la contrainte initiale a une importance majeure lors du façonnement de ces points chauds. A titre d'exemple, les points chauds générés par une onde de choc seront plus petits, auront une durée de vie bien plus courte, de l'ordre de μs , mais seront généralement plus chauds, avec une température proche des 1000 K. Ceci contraste avec les points chauds générés par un impact, qui seront plus gros, avec une taille allant jusqu'au mm, une durée de vie de l'ordre de la ms mais avec une température bien plus faible, de seulement quelques centaines de K.

Les vides inclus dans les matériaux énergétiques (désignant globalement la porosité), incluant les cavités dans les solides et les bulles dans les liquides, sont réputés être des zones privilégiées pour la naissance de points-chauds [105]. Particulièrement, un certain nombre de mécanismes peuvent expliquer comment ces pores se comportent lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques intenses (impact, onde de choc) et les phénomènes entraînant un accroissement soudain de la température locale. En particulier, nous distinguons :

- i. L'échauffement adiabatique grâce au travail de pression exercé par les molécules gazeuses piégées dans les pores ;
- ii. La dissipation énergétique lors de l'effondrement viscoplastique des pores ;
- iii. L'échauffement induit par un jet hydrodynamique de matière dans les porosités.

Cependant, l'intensité des contraintes et la taille des pores vont fortement contraindre les mécanismes permettant leur effondrement. Intuitivement, nous pourrions ima-

giner que les pores plutôt larges pourront facilement piéger des molécules gazeuses et plus susceptibles d'être transpercés par des jets hydrodynamiques. Au contraire, les pores plus petits seront potentiellement plus susceptibles d'être déformés voire écrasés sous les contraintes. Ces différents régimes ont notamment été étudiés numériquement [106][107]. Il a été observé que le point chaud est formé lorsque de la matière est vaporisée dans le pore puis vient comprimer la face arrière du pore sous forme de gaz [108]. Ces phénomènes tourbillonnaires peuvent alors être observés et des frictions intenses entraînent l'échauffement de la matière.

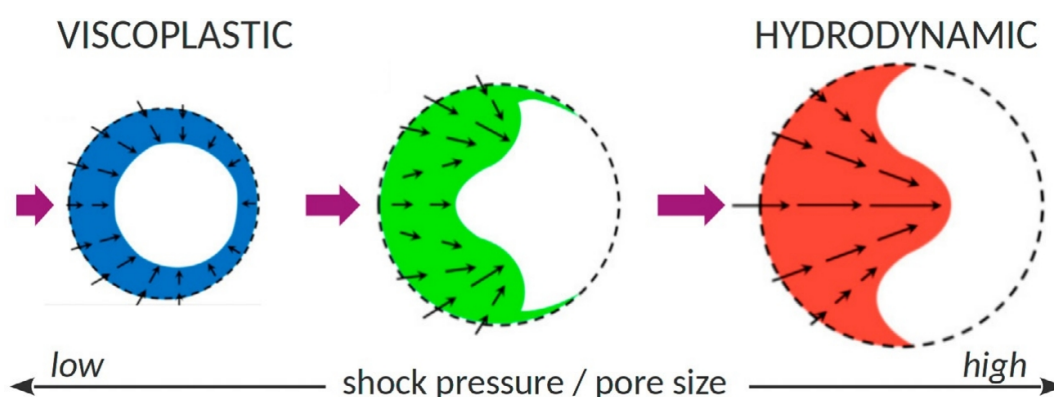


Figure 1.10. Figure provenant de [3]. Comportement d'un pore soumis à différents régimes de décompression. Lorsque le pore est soumis à des contraintes peu intense, celui-ci a un comportement proche d'une dynamique viscoplastique. Cependant, à mesure que la contrainte croît en intensité, celui-ci va adapter un comportement plutôt hydrodynamique.

Lorsque le système se retrouve intensément cisailé, des phénomènes de dislocation peuvent apparaître, entraînant une anisotropie structurelle. Cependant, certaines molécules présentent déjà une anisotropie. Ces anisotropies se reflètent lors des mesures de sensibilité à l'impact ou au choc : en fonction de la direction d'application de la contrainte, le système apparaît plus ou moins sensible. Ceci est notamment dû à l'existence de certaines directions dans lesquelles des phénomènes de relaxation des contraintes de cisaillement sont plus importantes, permettant d'éviter une distortion moléculaire [109][110][111]. En particulier, il a été observé que l'existence de certains plans de glissement entraînait une sensibilité moindre. Ainsi, l'hypothèse que la sensibilité soit directement corrélée à l'existence de plans de glissement graphitiques a été proposée. Particulièrement, les plans d'interactions d'empilement π sont supposés agir comme des tampons, absorbant temporairement une partie de l'énergie de l'impact ou du choc [4]. Cependant, cette description est difficile à confirmer ou infirmer étant donné que les molécules présentant cet empilement $\pi - \pi$ sont généralement des molécules aromatiques relativement insensibles chimiquement [2]. La propension à former ces plans graphitiques peut aussi être estimée en introduisant

la notion de sphéricité [112]. Ainsi, en supposant que ce sont les effets de pression (mécaniques) qui entraînent l'initiation, alors une configuration sphérique sera supposée plus sensible aux contraintes mécaniques contrairement à une configuration plane qui grâce à ces mécanismes de « glissement » sera plus susceptible de résister aux phénomènes de dislocation ou de fissuration. Soulignons que cet argument n'est possiblement vrai que dans le cadre où la contrainte est appliquée dans la direction de glissement des plans. La notion de forme a une importance considérable dans l'étude de la sensibilité et contrairement à l'empilement cristallin qui doit présenter une structure plane, la microstructure et particulièrement les grains doivent présenter une certaine sphéricité afin d'être associé à une sensibilité moins importante [102].

Notons que de manière générale, des phénomènes de friction solide peuvent se produire lors des glissements ou des interactions entre les plans. Particulièrement, l'énergie associée aux déformations plastiques sera dissipée [67] et contribuera à l'échauffement du matériau plutôt qu'au cisaillement pur. Ainsi, il semble difficile d'envisager que les contraintes mécaniques contribuent uniquement à des phénomènes de déformations athermiques. En particulier, la présence systématique de défauts au voisinage est propice à la formation de points chauds.

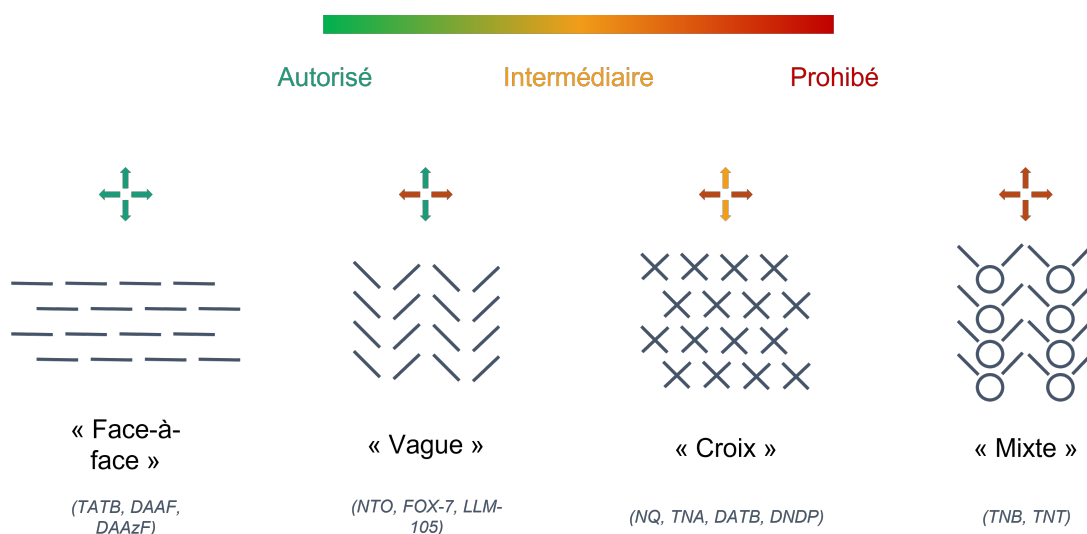


Figure 1.11. Figure adaptée de [4]. Illustration du π – stacking : certains composés apparaissent beaucoup moins contraints dans certaines directions que d'autres.

Lors d'une approche purement thermique et afin de simplifier le problème, il est généralement supposé que le système a systématiquement le temps d'accommoder un équilibre *a minima* local. Or, des études préliminaires semblent montrer que cette description n'est valable uniquement pour le HMX [113] : il semble que des effets hors-équilibre soient systématiquement prépondérants pour la grande majorité des

matériaux énergétiques. Particulièrement, des initiations athermiques sont aussi possibles, et cette description semble s'appliquer particulièrement bien au PETN.

Ainsi, la théorie des points chauds et les mécanismes permettant de les générer décrivent qualitativement la facilité avec laquelle les matériaux énergétiques. Cette facilité peut alors être directement corrélée à leur sensibilité. Nous avons souligné que les défauts semblaient jouer un rôle majeur dans la formation des points chauds, par l'intermédiaire d'une multitude de mécanismes. Cependant, cette théorie manque cruellement d'applications numériques réalistes permettant de quantifier le rôle de ces défauts sur la sensibilité des matériaux énergétiques.

1.3.3.4. Mécanismes de transfert

Une approche intéressante de la sensibilité a été proposée à partir d'une description des phonons et notamment d'une densité de modes susceptibles de transférer l'énergie disponible au sein du réseau vers des modes réactionnels.

Ainsi, lorsque l'énergie thermique se retrouve disponible localement, ou que la sollicitation mécanique contraint drastiquement les interactions inter-moléculaires et leurs intensités, des mécanismes permettent un transfert de cette énergie aux modes moléculaires [114]. Pour expliquer ce phénomène et dans l'hypothèse d'une structure cristalline parfaite, il est possible d'introduire la notion de *phonons*.

Lorsque l'on s'intéresse à la densité d'état des phonons dans un réseau, nous pouvons constater que les bandes (chacune associée à un mode) deviennent linéaires à mesure que la fréquence angulaire est grande. Ceci implique naturellement que les bandes de haute fréquence sont beaucoup moins dépendantes de la structure du réseau que les bandes de basses fréquences. Ceci se comprend particulièrement bien lorsque l'on constate que les interactions inter-moléculaires sont caractérisées par des « mouvements » lents, de basse fréquence. L'on distingue ainsi les modes du réseau des modes de plus hautes fréquences par l'introduction d'une fréquence critique Ω_{\max} . Particulièrement, les modes dont les fréquences sont supérieures à cette fréquence critique sont généralement associées à des modes localisés, et donc à des vibrations intramoléculaires. Dans ce cadre, la structure du réseau n'a que peu d'influence.

Lorsqu'une contrainte mécanique traverse le système, des effets de compression et de surpression sont induits et peuvent entraîner la rupture du réseau. Bien que ces phénomènes soient relativement lents par rapport au temps de relaxation des phonons, ils contraignent tout de même leur dynamique [115][65]. L'énergie est ainsi absorbée par les modes acoustiques du réseau, sous la forme d'une onde de compression et est répartie sur l'ensemble des branches acoustiques $< \Omega_{\max}$, entraînant de

facto l'échauffement (quasi-température) du bain de phonons à plusieurs milliers de Kelvins, avant sa thermalisation. Si l'on se contente d'une description harmonique du solide étudié, alors chaque mode correspond à une direction orthogonale aux autres et aucun couplage n'est admis. Ainsi, l'énergie absorbée resterait coincée indéfiniment dans le bain de phonons acoustiques du réseau. Cependant, les matériaux réels ne sont pas restreint à cette description et des phénomènes non-linéaires (anharmonicité) sont présents, autorisant une interaction polymodale. C'est cette interaction qui permet le transfert de l'énergie des modes du réseau aux modes de valence (intramoléculaires).

En particulier, il existe une plage particulière délimitée par $[\Omega_{\max}; 3\Omega_{\max}]$ dont la limite supérieure est donnée par la limite de l'approximation anharmonique au premier ordre. Dans cette bande, les phonons permettent la conversion de l'énergie disponible dans les modes du réseau $<\Omega_{\max}$ vers les modes de valence $>3\Omega_{\max}$. Cette bande caractérise ainsi des phonons dits « transitoires » (ou « doorways »), notés Q_D . Particulièrement, cette transition d'énergie doit permettre une certaine localisation sur les modes réactifs, c'est-à-dire le mode vibrationnel impliquant des étirements de liaisons fragiles, typiquement $R - \text{NO}_2$ pouvant entraîner une homolyse et la formation de radicaux. Ces modes réactionnels sont alors dénommés par « modes cibles » et notés Q_T . L'excitation vibrationnelle des modes de valence entraîne inmanquablement des variations dans la structure électronique des molécules concernées, entraînant la rupture des liaisons fragiles. Ainsi, il est important de distinguer deux cas de figures :

- Lorsque $\Omega(Q_T) < 3\Omega_{\max}$, les modes cibles sont contenus dans la fenêtre des modes transitoires et le transfert est donc plus simple ;
- Lorsque $\Omega(Q_T) > 3\Omega_{\max}$, les modes cibles sont difficilement accessibles, et le transfert sur les modes de valence réactionnels est difficile.

En l'absence de couplage entre les modes (approximation harmonique), le transfert d'énergie n'est pas possible. Ainsi, l'anharmonicité est essentielle afin de décrire l'interaction entre les phonons de réseau et ceux de valence. Particulièrement, l'anharmonicité permet l'interaction entre les phonons (scattering). Par analogie avec la description quantique, il est possible d'assimiler les phonons à des quanta d'énergie vibrationnelle. Ainsi, les interactions permettent la création mais aussi l'annihilation. Particulièrement, nous distinguons deux interactions particulières : $q' + q'' \rightarrow Q$ ou $Q \rightarrow q' + q''$. La première interaction permet le peuplement d'états plus énergétiques. Il s'agit donc d'un mécanisme d'échauffement (ou de « up-pumping »). Celui-ci a été initialement proposé par COFFEY ET TONON [116] pour expliquer

les mécanismes se déroulant derrière le front d'onde d'une onde de choc, développé par DLOTT ET FAYER [65][117] et finalement observé expérimentalement [114]. En particulier, il est intéressant de faire la distinction en fonction de la provenance de q' et q'' : si $q' = q''$ alors nous parlons d'un processus acoustique « partiel ». Au contraire, lorsque $q' \neq q''$ alors nous parlons d'un processus acoustique « résultant ». Cependant, la seconde interaction entraîne le dépeuplement des états énergétiques au profit d'états moins énergétiques. Il s'agit donc d'un mécanisme de refroidissement (ou de « cooling »). Celui-ci a notamment été observé expérimentalement [118]. L'ensemble des mécanismes est illustré par la Figure 1.12.

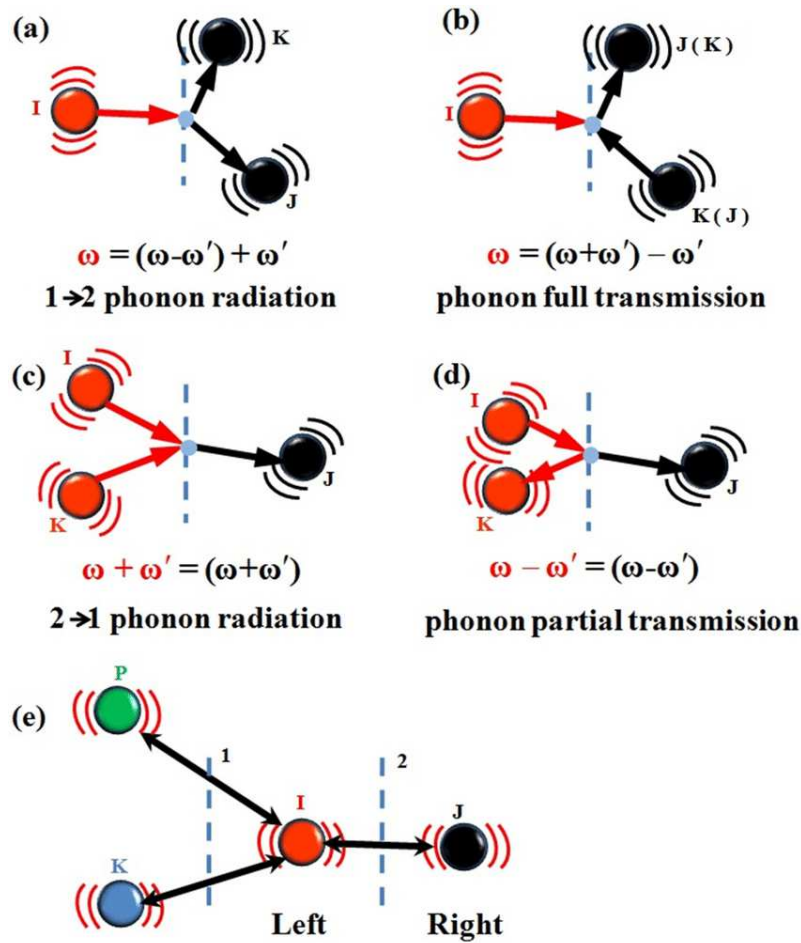


Figure 1.12. Figure provenant de [5]. Illustration de mécanismes d'interaction multi-phonons.

Il est important de noter qu'étant donné que les phonons interagissent les uns avec les autres avec des probabilités plus ou moins importantes, alors ils possèdent une durée de vie finie. Cette dernière doit être prise en compte afin de quantifier la proportion d'énergie transmise dans les modes de haute fréquence, siège des mécanismes d'étirement des liaisons. Une fois l'énergie disponible dans des niveaux vibration-

nels, l'excitation vibrationnelle permet l'occupation de niveaux d'énergie plus élevés et donc réduit la hauteur de la barrière de potentiel (processus adiabatique). Un autre point de vue consiste à considérer que le couplage vibronique (processus non-adiabatique) induit une variation de la structure électronique, pouvant permettre une excitation électronique.

Il est important d'étudier la forme du potentiel dans l'état singulet S_0 car celui-ci donne des informations concernant les mécanismes les plus favorables qui vont ensuite permettre la décomposition de la molécule. Particulièrement, les puits de potentiel possédant une importante courbure sont peuplés par des états énergétiques largement espacés. Dans ce cadre, il paraît peu probable que les niveaux vibrationnels soient suffisants pour atteindre l'énergie nécessaire à l'homolyse. Par conséquent, les modes cibles Q_T ne sont pas systématiquement donnés par les fréquences caractéristiques d'étirement des liaisons fragiles et une étude plus conséquente (et plus complexe) doit être menée.

Il paraît impossible, notamment lors de l'étude de structure moléculaire complexe (possédant un grand nombre de degrés de liberté), d'étudier exhaustivement l'ensemble des chemins réactionnels comprenant l'ensemble des surfaces (S_0 , T_1 , S_1 , ...) et des intersections coniques associées. Ainsi, la détermination précise de Q_T semble futile à ce stade. Le plus simple consiste à considérer que les modes cibles se trouvent systématiquement dans la fenêtre $[\Omega_{\max}; 3\Omega_{\max}]$, réduisant considérablement la difficulté de l'étude du transfert de l'énergie à l'échelle microscopique. Il est possible d'anticiper la population de phonons en fonction de la température ressentie par le réseau. Pour cela, la distribution de BOSE-EINSTEIN^{1.5} est employée afin de peupler statistiquement les états. Partant de cela, il est possible de calculer la densité de phonons Q_D et de déterminer le taux de transfert $Q_D \rightarrow Q_T$ à partir de la règle d'or de FERMI. Cependant, en assimilant Q_T à l'ensemble des modes compris dans l'intervalle $[\Omega_{\max}; 3\Omega_{\max}]$, alors il est possible de définir une densité d'état par intégration.

L'importance des modes vibrationnels dans le transfert de l'énergie vers les modes moléculaires a été étudiée à plusieurs reprises [119][120]. Particulièrement, il fut très rapidement identifié une zone délimitée comprise entre $\Omega_{\max} = 200 \text{ cm}^{-1}$ et $3\Omega_{\max} = 600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ [121]. La densité de peuplement de cette zone fut alors corrélée à la sensibilité des matériaux énergétiques [119][122]. Ainsi, bien que technique, cette description permet de décrire et de prévoir la facilité avec laquelle l'énergie sera transférée aux modes moléculaires. En effet, en l'absence de bain de phonons conséquent dans la fenêtre $[\Omega_{\max}; 3\Omega_{\max}]$, alors le transfert de l'énergie vers les modes

1.5. De nombreux ouvrages traitent de la matière condensée discute du comportement des phonons et leur distribution comme *Introduction to Solid State Physics*, par KITTEL.

moléculaires sera fastidieux, entraînant une certaine insensibilité. Au contraire, un matériau apparaîtra bien plus sensible s'il transfère efficacement cette énergie disponible. La Figure 1.13 illustre la distribution des phonons pour certaines molécules énergétiques.

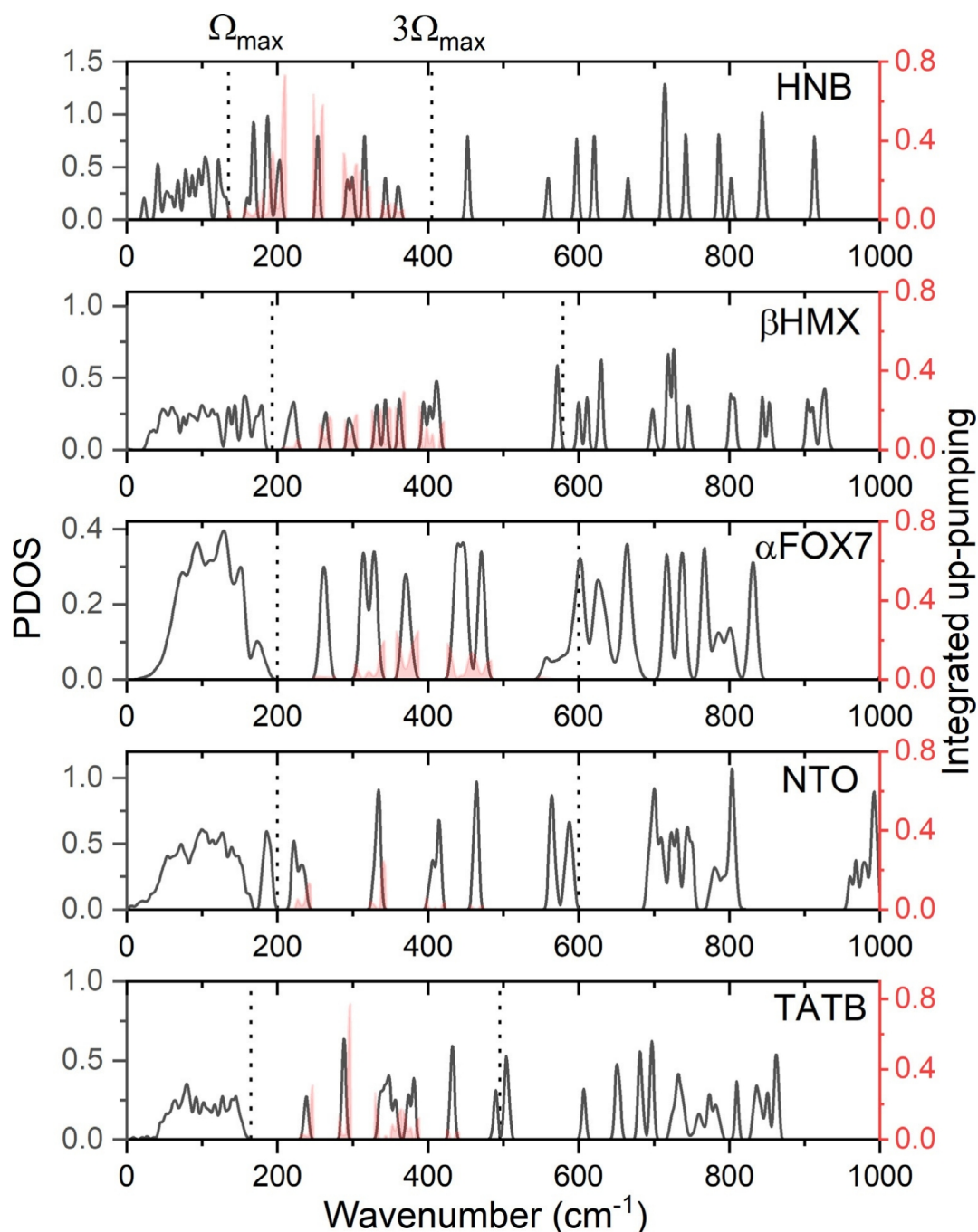


Figure 1.13. Figure provenant de [6]. Illustration de la densité de phonons calculée (en noir) et des modes « up-pumping » (en rouge) pour le HNB, β -HMX, α -FOX7, NTO et le TATB, ordonnés par ordre de sensibilité à l'impact décroissant. Les lignes en pointillés marquent la fenêtre des modes « up-pumping », c'est-à-dire entre Ω_{max} et $3\Omega_{\text{max}}$.

Finalement, soulignons que moins le gap énergétique entre les phonons de moyenne fréquence et de haute fréquence est important, plus le transfert est efficace [65][117]. Ce processus de transfert intervient généralement dans des conditions thermiques assez spécifiques, notamment dans les points chauds où l'agitation thermique est relativement importante. Analytiquement, le taux de transfert entre le bain de phonons et les modes de valence est donné par $\kappa := n\hbar\Omega/\tau\Theta_E$, avec n le nombre de modes de hautes fréquences, $\hbar := h/2\pi$ la constante de Planck réduite, τ le temps caractéristique des modes de hautes fréquences et Θ_E la température d'EINSTEIN. Une détermination précise de ce taux de transfert passe par la description de la dynamique des phonons en fonction de la pression appliquée.

Des corrélations ont été proposées entre la sensibilité à l'impact des matériaux énergétiques et la densité de phonons dans la zone de *up-pumping*. Cependant, l'approche n'a été appliquée qu'à peu de composés. Il est donc difficile de conclure quant à l'influence réel de ces modes de *up-pumping* sur la sensibilité des matériaux énergétiques.

1.3.3.5. Cinétique et sensibilité

Lorsque l'énergie apportée par la contrainte externe se retrouve disponible à l'échelle moléculaire, des mécanismes réactionnels peuvent avoir lieu. Dans le cadre des matériaux énergétiques, la réaction apparente de décomposition est hautement exothermique et contribue à l'établissement d'un régime de décomposition auto-entretenu. La cinétique associée à ce régime de décomposition a été l'objet de nombreux travaux et plusieurs corrélations avec la sensibilité ont été proposées.

Lorsque l'énergie se retrouve transférée sur les modes moléculaires, celle-ci va entraîner une excitation des modes propres vibrationnels associés aux liaisons. Si l'énergie est suffisante, elle peut permettre la rupture d'une liaison, ou n'importe quelle réaction chimique. Évidemment, l'induction d'une réaction chimique nécessite systématiquement l'introduction d'une certaine quantité d'énergie. Afin de décrire une vitesse de réaction, il est nécessaire d'avoir accès à deux informations : une probabilité de réaction et une fréquence de sollicitation du chemin réactionnel associé. Leur produit donne accès à la constante k . Naturellement, la probabilité est liée à la hauteur de la barrière de potentiel, c'est-à-dire à la différence d'énergie entre le minimum et l'état de transition adjacent. Cependant, l'identification de la fréquence de sollicitation, est beaucoup moins directe : elle traduit le nombre de tentatives d'emprunt du chemin réactionnel et désigne donc un effet purement dynamique,

contrairement à l'énergie d'activation qui est généralement considérée comme statique. La vitesse de réaction peut être déterminée à partir de l'équation de Gibbs-Helmoltz, aboutissant à l'équation d'Arrhenius [123] ou d'Eyring-Polanyi [124]. Ces deux descriptions se réfèrent à une unique théorie : la théorie de l'état de transition (généralement abrégée TST pour *Transition State Theory*). Une discussion complète de cette théorie [125] et de ses généralisations [126][127] a récemment été proposée.

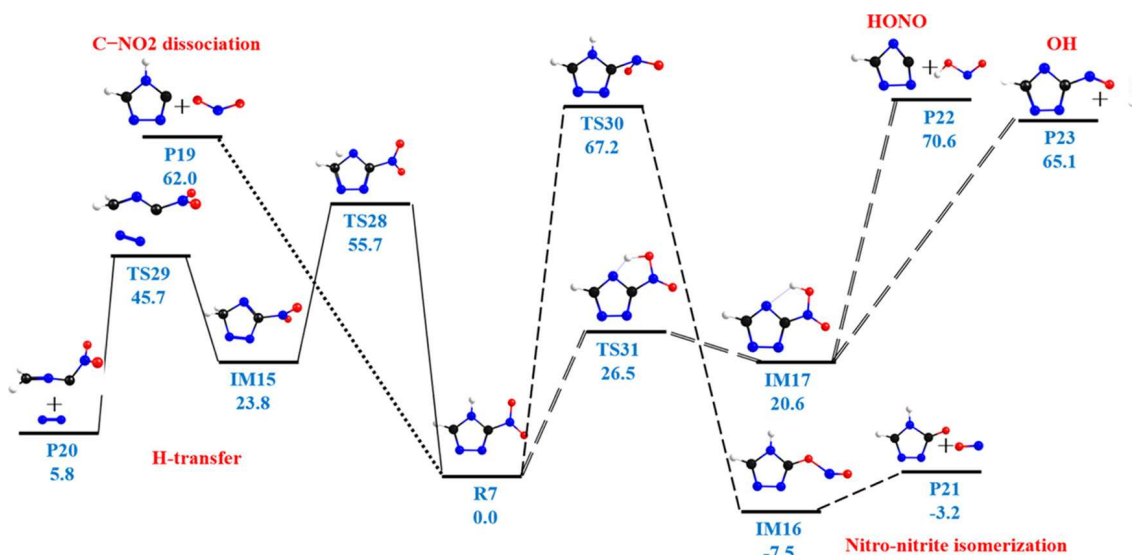


Figure 1.14. Figure provenant de [7]. Mécanismes réactionnels du 3-nitro-4H-1,2,4-triazole déterminés par chimie quantique.

Afin de décrire la décomposition d'un système moléculaire, il est nécessaire d'avoir accès à l'ensemble des mécanismes conduisant les réactifs initiaux aux produits finaux de décomposition. La prise en compte de l'ensemble des chemins de décomposition permet d'aboutir à une cinétique apparente de décomposition. A titre d'exemple, certains mécanismes réactionnels obtenus par des calculs de chimie quantique sont illustrés sur la Figure 1.14. La cinétique fera l'objet du prochain chapitre.

Comme mentionné précédemment, la cinétique de décomposition est généralement regardée par de plusieurs auteurs comme la source de sensibilité des matériaux énergétiques. En effet, la cinétique de décomposition peut être directement corrélée à la sensibilité [2][73][77][78]. Notons que la propagation de la décomposition au sein du système peut aussi être décrite grâce à une équation de propagation « classique ». Dans ce cadre, il est pertinent d'employer l'équation de la chaleur à laquelle un terme source est ajouté, décrivant la production interne d'énergie lors de la décomposition [128]. C'est notamment l'approche employée par la théorie de FRANK-KAMENETSKII décrivant l'emballage thermique.

Ainsi, si la cinétique de décomposition apparaît être essentielle à la description de la décomposition des matériaux énergétiques et à leur sensibilité, il semble nécessaire de décrire comment l'énergie apportée par la contrainte se retrouve sur les modes réactionnels.

1.4. CONCLUSION

La littérature, autant expérimentale que numérique, propose une grande diversité d'approches à la mesure et estimation des sensibilités des matériaux énergétiques. Particulièrement, la sensibilité se trouvant être une notion dépendante de la nature de la contrainte appliquée, il existe des protocoles et expressions pour chaque nature de contrainte. Nous avons noté dans la Section 1.2.2.1 que l'analyse statistique des mesures allait de pair avec le protocole expérimental, et qu'il existait une certaine ambiguïté sur la détermination de la contrainte « critique » identifiée comme la sensibilité. De plus, il a également été noté dans la Section 1.2.1.1 que des difficultés de reproductibilité (notamment des sensibilités de nature mécanique) avaient été constatées. Enfin, notons que l'application des protocoles expérimentaux entraîne la nécessité d'avoir accès à une certaine quantité de matière.

Dans la Section 1.3.2, nous avons montré que la littérature mettait en évidence un grand nombre de grandeurs corrélables aux sensibilités des matériaux énergétiques. Puis, dans la Section 1.3.3, nous avons détaillé l'ensemble des mécanismes intervenant, de l'application de la contrainte initiale, jusqu'à l'établissement du régime de décomposition auto-entretenu (emballement thermique). Particulièrement, nous avons montré qu'un grand nombre de grandeurs et mécanismes pouvaient être corrélés à la sensibilité. Soulignons que ces corrélations peuvent être fortuites car peu de données sont disponibles.

Il apparaît naturellement que dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules, lorsqu'aucune donnée de sensibilité ni quantité n'est disponible, il est nécessaire de prévoir leurs sensibilités *a priori*, évitant de coûteuses synthèses et montées en échelle ainsi que des risques vis-à-vis de la manipulation. Malgré cela, la modélisation des sensibilités peine à s'imposer comme un outil complémentaire aux protocoles expérimentaux, et ce même si la littérature sur le sujet s'avère abondante et diversifiée. Cependant, la complexité des phénomènes sous-jacents rend difficile voire impossible toute approche ayant vocation à être exhaustive. Toutefois, même si les modèles de la littérature ne fournissent pas de prévision très précise, il est possible d'obtenir une estimation de la sensibilité, notamment afin de classer un composé

comme « très sensible » (ETN), « sensible » (RDX), « insensible » (TNT) ou « très insensible » (TATB). La littérature apparaît donc satisfaisante de ce point de vue. Notre travail se résume ainsi à l'apport d'un éclairage physique grâce à un modèle analytique décrivant les sensibilités des matériaux énergétiques.

CHAPITRE 2

VERS UNE EXPLORATION EFFICACE ET AUTOMATISÉE DE L'ESPACE RÉACTIONNEL

2.1. INTRODUCTION

La chimie et les réactions associées aux composés énergétiques sont généralement admises comme étant très différentes de celles associées à des composés organiques plus conventionnels [129][130]. Ceci est particulièrement vrai lorsque l'on évoque la synthèse de tels composés. Cependant, la décomposition des matériaux énergétiques intervenant généralement dans des régimes associés à des températures extrêmes, les mécanismes et cinétiques restent difficiles d'accès [131]. Ceci est notamment dû au fait que ces matériaux libèrent une grande quantité d'énergie lors de leur décomposition, conduisant à l'établissement de régime d'emballement thermique, de déflagration voire de détonation [132]. Cette différence notable avec des composés jugés plus conventionnels est liée à l'existence de groupements dits « explosophores », qui une fois détachés de la structure principale, deviennent hautement radicalaires et contribuent à la catalysation des réactions de décomposition, libérant ainsi une grande quantité d'énergie.

D'après PLETZ, il est possible de distinguer jusqu'à huit catégories de groupements explosophores. Ces derniers sont généralement associés à une réactivité accrue des composés sur lesquels ils sont greffés.

Cependant, il a été constaté que ceux-ci pouvaient tout aussi bien contribuer à la stabilisation thermique de certaines structures, c'est-à-dire à une élévation de leur température de décomposition [133]. Par un jeu de partage électronique véhiculé par un cycle aromatique (*push-pull*) où un groupe cède ses électrons (typiquement $-\text{NH}_2$) et l'autre les attire (typiquement $-\text{NO}_2$), un phénomène de stabilisation thermique peut être constaté. Nous souhaitons illustrer ces comportements sur le Benzene-1,4-diamine et son dérivé nitré, ainsi que sur le 1H-1,2,3-triazole et son

dérivé nitré. A chaque fois, les deux structures diffèrent seulement par la substitution d'un unique groupe $-\text{NO}_2$. Les quatre composés sont représentés par la Figure 2.1.

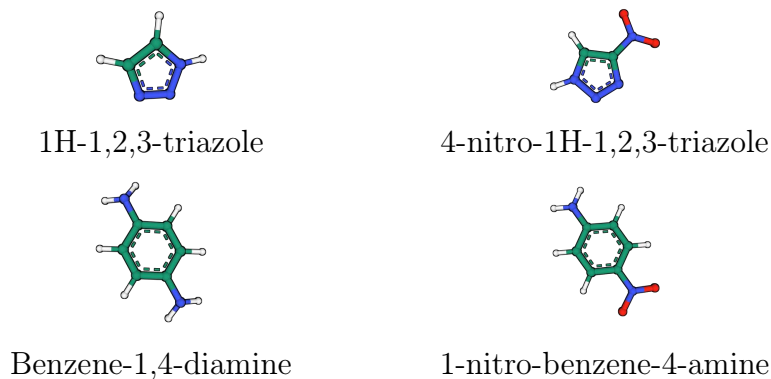


Figure 2.1. 1H-1,2,3-triazole, 4-nitro-1H-1,2,3-triazole, Benzene-1,4-diamine et 1-nitro-benzene-4-amine. Les structures et leur dérivé nitré diffèrent seulement par une substitution d'un unique groupe $-\text{NO}_2$.

Afin d'étudier les phénomènes de déstabilisation thermique (dans le cadre du 1H-1,2,3-triazole) et de stabilisation thermique (dans le cadre du Benzene-1,4-diamine), nous avons employé l'algorithme que nous allons décrire tout au long de ce chapitre et avons cherché l'ensemble des premières étapes réactionnels susceptibles d'avoir lieu. Nous aboutissons ainsi aux résultats présentés dans le Tableau 2.1.

Ainsi, bien que l'ajout de groupements explosophores soit associé à l'accroissement du contenu énergétique d'un composé, susceptible de conduire à une décomposition auto-entretenu, nous notons que ceci n'est pas systématiquement le cas. Afin de mieux comprendre ces phénomènes propres aux matériaux énergétiques, nous devons décrire plus précisément les nombreux mécanismes réactionnels associés aux groupements explosophores. Étant donné la grande quantité de structures à traiter, le développement d'un outil numérique automatisé s'impose naturellement.

Plusieurs publications mettent en évidence une nette corrélation entre la sensibilité des matériaux énergétiques et leur cinétique de décomposition [73][77][11]. Les moyens d'estimation de cette cinétique sont alors nombreux, allant de méthodes numériques empiriques à des méthodes expérimentales. Cependant, si nous souhaitons évaluer les sensibilités ou la stabilité thermique d'un composé non décrit dans la littérature, il est nécessaire de mettre en place une stratégie axée sur la modélisation. Cette modélisation doit alors permettre de décrire un ensemble de mécanismes réactionnels décrivant les transformations des réactifs initiaux en produits de décomposition.

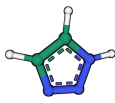
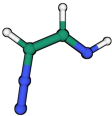
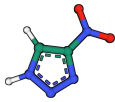
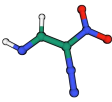
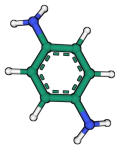
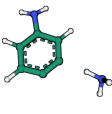
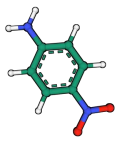
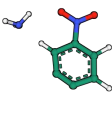
Réactifs	Produits	E^\ddagger (kJ/mol)
		96
		78
		345
		375

Tableau 2.1. Mécanismes réactionnels calculés pour le 1H-1,2,3-triazole, le 4-nitro-1H-1,2,3-triazole, le benzene-1,4-diamine et le 1-nitro-benzene-4-amine. Ces deux composés permettent d'illustrer les effets déstabilisant ou stabilisant du groupement explosophore $-\text{NO}_2$. A titre de comparaison, l'énergie de dissociation du $-\text{NO}_2$ du 4-nitro-1H-1,2,3-triazole et du 1-nitro-benzene-4-amine sont respectivement de 300 kJ/mol et 318 kJ/mol.

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté de l'ensemble des corrélations proposées par la littérature afin de prévoir les sensibilités des matériaux énergétiques. Nous avons aussi décrit l'ensemble des mécanismes intervenants dans le transfert de l'énergie de l'échelle macroscopique vers l'échelle microscopique. Dans cette description, une importance particulière est donnée à cette échelle microscopique. En effet, cette dernière est le siège des réactions moléculaires. Dans le contexte des matériaux énergétiques, celles-ci sont très exothermiques et peuvent ainsi conduire à l'emballement thermique du système. Cet emballement caractérise alors l'instant lors duquel les phénomènes dissipatifs ne sont plus assez importants pour compenser l'énergie libérée lors de la décomposition.

Ainsi, la recherche des mécanismes réactionnels conduisant à la formation des produits de décomposition est essentielle. Celle-ci permet de décrire la cinétique de décomposition, étape nécessaire à la description des sensibilités des matériaux énergétiques. En particulier, nous discuterons en détail de l'influence de la cinétique dans le Chapitre 4.

Comme mentionné, cette cinétique consiste ainsi en une multitude d'étapes réactionnelles qui peuvent alors être supposées ou alors recherchées automatiquement [134].

La littérature propose plusieurs approches [134][135][136] permettant d'estimer la cinétique de décomposition des matériaux énergétiques. Dans le premier cas, il existe un biais lié au recours à l'intuition. Dans le second cas, une recherche automatique peut entraîner une explosion des chemins réactionnels à explorer. Si initialement cette recherche était basée sur l'intuition, de nombreuses méthodes permettent de s'en affranchir [137]. Intuitivement, nous pouvons penser qu'une exploration incomplète de l'espace réactionnel peut entraîner d'importantes erreurs sur la prévision de la cinétique de décomposition. Ainsi, nous sommes particulièrement intéressés par des approches automatisées.

Parmi ces approches automatisées, il existe plusieurs familles distinctes. L'exploration de l'espace réactionnel est une procédure coûteuse numériquement. Ainsi, il existe de nombreuses stratégies différentes cherchant le meilleur compromis entre l'exhaustivité et le coût calculatoire de l'exploration. Cette exploration consiste principalement à rechercher des espèces dites « intermédiaires » interpolant le chemin réactionnel entre les réactifs initiaux et les produits de décomposition. Chaque stratégie est alors associée à une méthode particulière permettant l'obtention de ces espèces intermédiaires [138]. Nous distinguons deux grandes approches :

- i. Approche par dynamique moléculaire ;
- ii. Approche basée sur des mécanismes transférables.

La dynamique moléculaire consiste en la simulation (classique ou quantique) des mouvements atomiques dans un ensemble thermodynamique donné (NVT, NVE, ...). Celle-ci permet donc d'étudier directement le comportement d'un système soumis à certaines contraintes et notamment l'évolution chimique des réactifs initiaux vers les produits de décomposition. Lors de ces simulations, nous pouvons déduire deux informations : les chemins réactionnels [139] et la cinétique apparente [140]. Les cinétiques d'intérêt étant généralement associées à la phase condensée (solide ou liquide), il est nécessaire d'effectuer ces simulations sur des ensembles relativement grands, notamment afin de reproduire les interactions à longue distance au sein du milieu. En l'absence d'infrastructures adéquates (notamment des clusters), le coût numérique peut rapidement devenir exorbitant.

En revanche, le « transfert de réactions » repose sur l'hypothèse de transférabilité de réactions concernant des groupements spécifiques. Pour cela, il est supposé que les mécanismes réactionnels font intervenir seulement l'environnement proche du groupement en question. Cette approche doit ainsi reposer sur une base de données

conséquence de mécanismes réactionnels. L'algorithme RMG [141] (*Reaction Mechanisms Generator*), communément utilisé lors de l'étude de cinétique de combustion, repose notamment sur ce principe. A partir de ces mécanismes, il est alors possible d'en déduire la cinétique associée en résolvant les équations d'évolution chimique de l'ensemble des réactifs et espèces intermédiaires^{2.1}. La transférabilité étant une hypothèse forte, elle s'applique *de facto* bien plus difficilement à des systèmes aromatiques où les transferts électroniques se font sur des distances conséquentes. De plus, les matériaux énergétiques étant associés à une chimie particulière, la transférabilité peut amener de grossières approximations de la cinétique apparente. En effet, contrairement à la plupart des molécules organiques dont la réactivité fait surtout intervenir des réactions connues entre groupes fonctionnels, la décomposition des MEs met en jeu des réactions très variées et impliquent simultanément de nombreux atomes. De plus, ces réactions ne sont pas systématiquement spécifiques à des groupes fonctionnels bien identifiés. A titre d'exemple, nous pouvons citer le groupement nitro $-\text{NO}_2$ qui peut se comporter de bien des façons dont nous présentons quelques exemples ci-dessous :

- Attraction d'un proton labile : formation d'un acide nitreux $-\text{HONO}$
- Départ d'un oxygène : formation d'un nitroso
- Départ du groupement nitro : formation de dioxyde d'azote
- Rotation du groupement nitro : formation d'un nitrite d'alkyle

De façon général, ces groupements sont susceptibles d'attaquer de nombreux sites et il semble difficile de décrire leur réactivité uniquement à partir des groupes fonctionnels adjacents.

Dans ce chapitre, nous proposons la construction d'un algorithme reposant sur le suivi des modes réactionnels les plus pertinents auquel des règles supplémentaires de sélectivité sont ajoutées. Nous détaillons ici l'ensemble de son fonctionnement et discutons ses performances. Cet algorithme repose sur trois grands « points » : la génération d'espèces intermédiaires, le raffinement du graphe réactionnel puis la détermination du chemin de décomposition le plus favorable, en fonction du régime considéré. Ainsi, dans une première section, nous détaillons le fonctionnement du

2.1. A partir d'un graphe réactionnel, il est possible de construire un système d'équations couplées dites « d'évolution » dont la résolution permet d'accéder au temps de décomposition, et *in fine* à la cinétique apparente associée.

« bloc » permettant d’anticiper, de générer et de trier les espèces intermédiaires. Dans une seconde section, nous décrivons la procédure permettant de raffiner le graphe réactionnel puis dans une troisième section, nous discutons de la recherche des chemins de décomposition les plus favorables, en fonction du régime désiré. Finalement, nous dégageons dans une quatrième section, les principales perspectives ainsi que limites d’un algorithme tel que décrit tout au long de ce chapitre.

2.2. MODÈLES DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

Lors du développement de cet algorithme, nous avons très rapidement été confrontés à l’un des problèmes fondamentaux en chimie quantique, à savoir le compromis entre performance et la précision. L’exploration de l’espace réactionnel étant une tâche requérant énormément de calculs, notre choix se porte naturellement vers des fonctionnelles rapides, à savoir principalement semi-empiriques. Cependant, les principales fonctionnelles semi-empiriques (notamment AM-x [142] et PM-x [143]) présentent un rapport coût / précision peu intéressant^{2.2}. Nous nous sommes ainsi tourné vers des fonctionnelles semi-empiriques récemment développées par GRIMME ET AL. et notamment la fonctionnelle GFN2-xTB [145] basée sur le formalisme des liaisons fortes [146] (*tight binding model*). Cette fonctionnelle est notamment employée afin d’optimiser les géométries des différentes structures. Cependant, cette dernière n’est pas très fiable pour déterminer les énergies simple-points. Pour cela, nous employons la fonctionnelle semi-empirique B97-3c [147], dérivée de la fonctionnelle de DFT (*Density Functional Theory*), B97-D [148]. L’optimisation des géométries, l’étirement des liaisons et le calcul des fréquences sont effectués à l’aide du logiciel XTB [149]. La recherche des états de transition est effectuée avec Pysisyphus [150]. Les calculs des énergies « simple-point » sont effectués avec ORCA [151]. Finalement, soulignons que le couple GFN2-xTB / B97-3c est particulièrement pertinent car la première fonctionnelle (semi-empirique) est construite de sorte à reproduire des géométries obtenues par la seconde fonctionnelle (DFT). Nous soulignons que l’ensemble des méthodes choisies sont *benchmarkées* dans leurs articles respectifs [143][146][147]. La Figure 2.2 illustre l’ensemble de la procédure numérique permettant d’aboutir aux chemins de décomposition les plus probables. Dans la suite, l’algorithme sera désigné par l’acronyme aRLE (*autonomous Reaction Landscape Explorer*).

2.2. A ce titre, nous renvoyons vers l’article traitant du développement d’OrbNet [144] qui présente dans la Figure 4 une comparaison des compromis de différentes fonctionnelles.

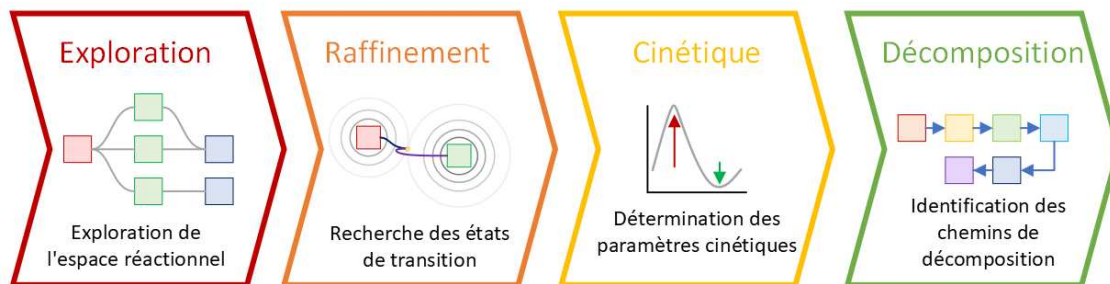


Figure 2.2. Illustration schématique du fonctionnement de l'algorithme. Nous spécifions l'espèce à étudier sous forme de SMILES.

2.3. GÉNÉRATION DES ESPÈCES INTERMÉDIAIRES

Dans cette section, nous discutons du « bloc » algorithmique associé à la génération des espèces intermédiaires. Comme mentionné précédemment, il existe deux difficultés majeures à l'utilisation des deux approches communément employées dans la littérature : le coût calculatoire rapidement exorbitant des méthodes *ab initio* (reposant principalement sur la dynamique moléculaire) et la faible transférabilité des mécanismes réactionnels pour les matériaux énergétiques. Comme souligné par DEWYER ET AL. [134], les coûts calculatoires des différentes méthodes employées pour l'exploration de l'espace réactionnel sont difficiles à estimer car les auteurs ne font généralement pas mention des ressources utilisées ainsi que des temps de calcul. Ils soulignent aussi que les procédures reposant sur la dynamique moléculaire doivent systématiquement employer des méthodes semi-empiriques à moins que des méthodes *ab initio* accélérées puissent être employées (parallélisées sur GPU comme TeraChem) [152].

De même, la construction d'espèces intermédiaires par « transférabilité » possède des limitations relativement importantes. Ainsi, plutôt que d'employer l'une de ces deux méthodes, nous proposons de générer un ensemble d'espèces intermédiaires en étirant les liaisons de la structure principale puis en la relaxant. A notre connaissance, cette approche n'a pas encore été employée de manière systématique dans la littérature, bien que ORCA dispose d'algorithmes spécialement dédiés à cette approche. De ce fait, nous sommes systématiquement sûrs de générer des réactions chimiques (qui ne sont pas simplement des rotations ou torsions de groupements ou de la structure) et limitons ainsi l'exploration de l'espace réactionnel. La Figure 2.3 illustre l'ensemble de cette procédure.

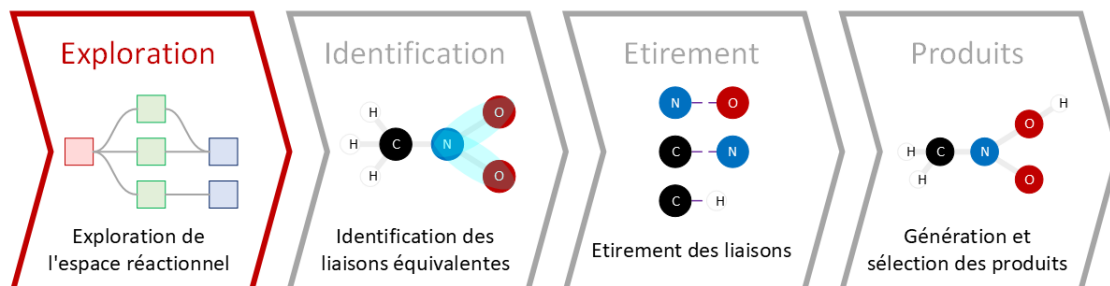


Figure 2.3. Procédure générale permettant la génération d'espèces intermédiaires.

Ainsi, en l'absence de règles de sélectivité, cette procédure conduit à la formation potentielle de N espèces intermédiaires (où N désigne le nombre de liaisons), et peut conduire très rapidement à une explosion du nombre d'espèces intermédiaires à suivre. En effet, en supposant que chaque espèce entraîne la génération de N espèces supplémentaires, alors la complexité associée est $\mathcal{O}(N^N)$. Cependant, en pratique, cette complexité doit « seulement » croître comme $\mathcal{O}(N!)$ car la recherche doit converger vers un nombre d'espèces fini. Afin de remédier à cela, diverses règles de sélectivité peuvent être introduites. Dans cette procédure, nous introduisons deux couches de sélectivité. La première couche permet de sélectionner les liaisons pertinentes et d'anticiper les produits. La seconde couche permet de trier (puis sélectionner) les produits générés.

2.3.1. Première couche de sélectivité

Une première couche de sélectivité permet d'éviter de suivre l'intégralité des chemins réactionnels associés à chacune des liaisons. Pour cela, nous partons de la structure optimisée et répertorions l'ensemble des liaisons susceptibles d'être étirées. Comme mentionné, ces dernières peuvent être redondantes. Afin d'identifier l'ensemble des liaisons équivalentes, nous avons besoin d'information sur l'environnement de chaque liaison. Cette prise d'information peut être effectuée directement sur la structure tridimensionnelle, c'est-à-dire en identifiant les atomes spatialement proches (et liés) ou à partir de descripteurs supposés refléter cet environnement, comme les charges partielles [153]. Par soucis de simplicité, nous avons sélectionné la seconde option, bien qu'à terme, la première option puisse s'imposer (voir Exemple 2.1). En effet, les phénomènes reflétés par les charges partielles sont généralement locaux mais constituent une approximation raisonnable pour le moment. La Figure 2.4 illustre le fonctionnement de ce premier « sous-bloc » fonctionnel.

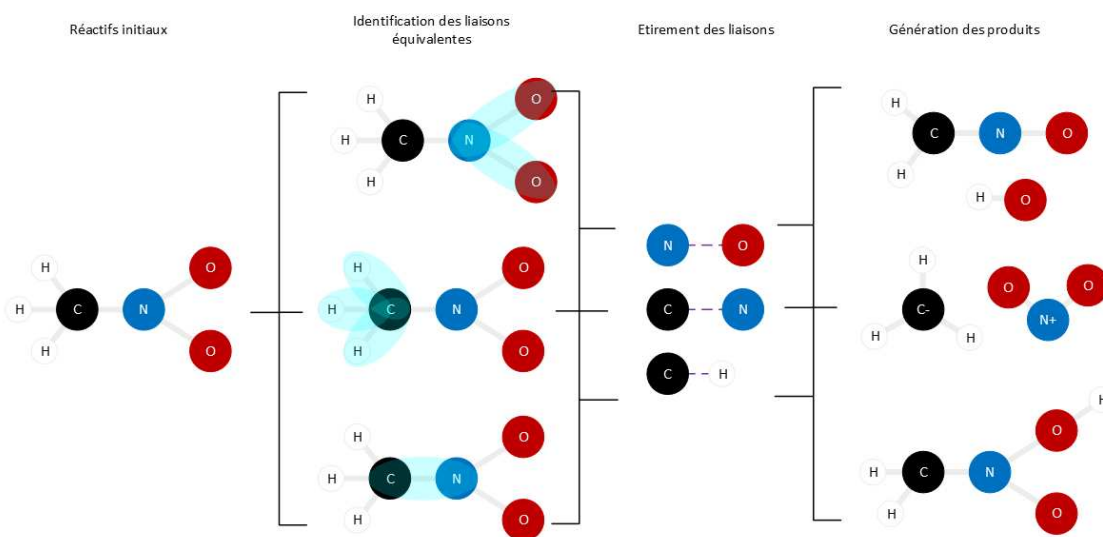


Figure 2.4. Illustration de la sélection des liaisons non-redondantes.

Le premier sous-bloc permet ainsi de réduire le nombre de liaisons à étirer. A ce premier sous-bloc fonctionnel vient se superposer un deuxième sous-bloc. Celui-ci doit permettre d'anticiper les produits associés à la suite des étirements de liaisons. Pour cela, il est possible d'employer une fonctionnelle moins coûteuse comme GFN0-xTB [154] qui contrairement à GFN2-xTB ne repose pas sur une résolution auto-cohérente de la fonction de distribution des charges. Ces calculs moins coûteux permettent ainsi d'éliminer certaines combinaisons donnant des résultats identiques. Naturellement, dans ce contexte, ce sous-bloc est à double tranchant et présente le risque de devenir plus coûteux numériquement que précédemment. En effet, il est tout à fait possible d'imaginer que la procédure d'étirement avec GFN0-xTB ne permette pas d'éliminer un nombre de structures suffisamment conséquent et qu'il faille effectuer tout de même un grand nombre de calculs avec GFN2-xTB. Dans ce cas, ce sous-bloc constitue un frein plutôt qu'un avantage. Nous avons remarqué qu'il était globalement plus intéressant de se passer de ce sous-bloc, notamment pour les espèces comportant beaucoup d'atomes.

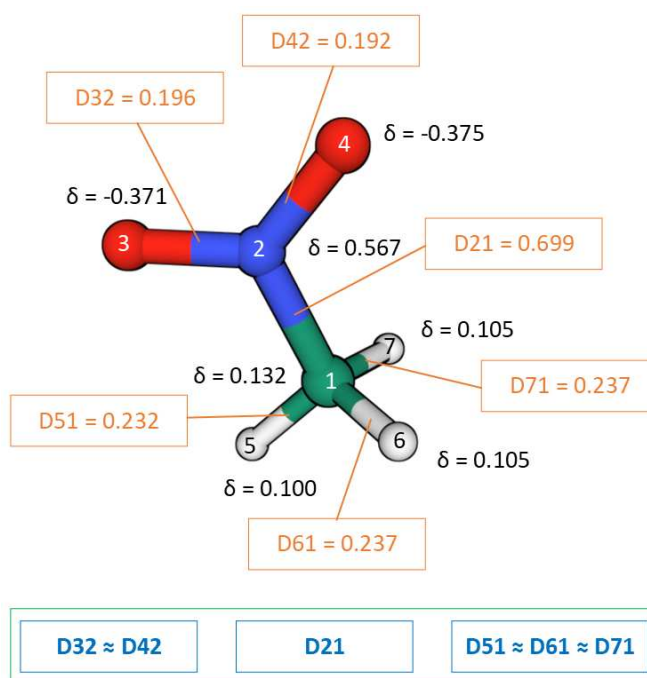
Ainsi, une alternative intéressante consisterait à décrire l'environnement tridimensionnel proche du fragment généré par l'étirement de la liaison et d'employer des règles permettant d'anticiper les recombinaisons. Ces règles peuvent être alors générées « à la volée » à partir des charges partielles atomiques : les éléments aux charges partielles opposées sont alors susceptibles de se combiner. Cependant, cette approche n'a pas encore été exploitée. Finalement, le couplage de ces deux sous-blocs permet-

trait de réduire drastiquement le nombre de combinaisons à explorer, et *in fine* le coût calculatoire du bloc fonctionnel.

Exemple 2.1. *Identification des liaisons redondantes*

Dans le cadre de la fonctionnelle semi-empirique GFN2-xTB, les charges partielles employées sont celles de MULLIKEN. La charge partielle de Mulliken est alors définie comme la différence entre le nombre d'électrons sur l'atome libre isolé et le nombre d'électrons effectifs obtenu grâce à la projection. Etant donné que cette définition des charges partielles fait apparaître explicitement la matrice de recouvrement, il est possible de mesurer l'influence de l'environnement atomique et inter-atomique sur chacun des atomes de l'édifice moléculaire.

En particulier, nous définissons D_{AB} la charge effective portée par chaque liaison à partir de la somme des charges partielles atomiques δ_A et δ_B . Ces charges effectives sont alors employées afin d'identifier les liaisons équivalentes. Nous illustrons cette procédure sur le Nitrométhane (NM) sur la Figure ci-contre. La molécule de Nitrométhane est caractérisée par une symétrie plan délimitée par les deux liaisons N=O.



L'un des hydrogènes du méthyle se trouve dans le plan tandis que les deux autres se retrouvent de part et d'autre du plan. Ainsi, il existe une légère différence dans la charge partielle de l'hydrogène plan avec celles des deux autres hydrogènes. Ainsi, l'interaction $O \cdots H$ est différente pour chacun des atomes d'oxygène, conduisant à une faible variation des charges partielles. En fonction du degré de troncation, il est possible de distinguer ces légères variations ou non. Dans l'objectif de maximiser le compromis performance / précision, il est possible de négliger ces faibles différences.

Une fois les liaisons non-redondantes identifiées, nous générons les espèces intermédiaires en étirant les liaisons sélectionnées.

2.3.2. Deuxième couche de sélectivité

Ensuite, une nouvelle couche de sélectivité vient s'ajouter à la première. Celle-ci vise à limiter l'existence d'espèces « indésirables », notamment celles dont la probabilité de formation est si faible qu'elle n'influenceraient pas la cinétique apparente. Ces espèces non-voulues sont généralement associées aux radicaux, mais plus spécifiquement aux poly-radicaux. Ces derniers désignent certaines espèces possédant plusieurs électrons non-appariés, c'est-à-dire plusieurs liaisons pendantes. Ces espèces sont alors très réactives et possèdent un temps de vie très court [155].

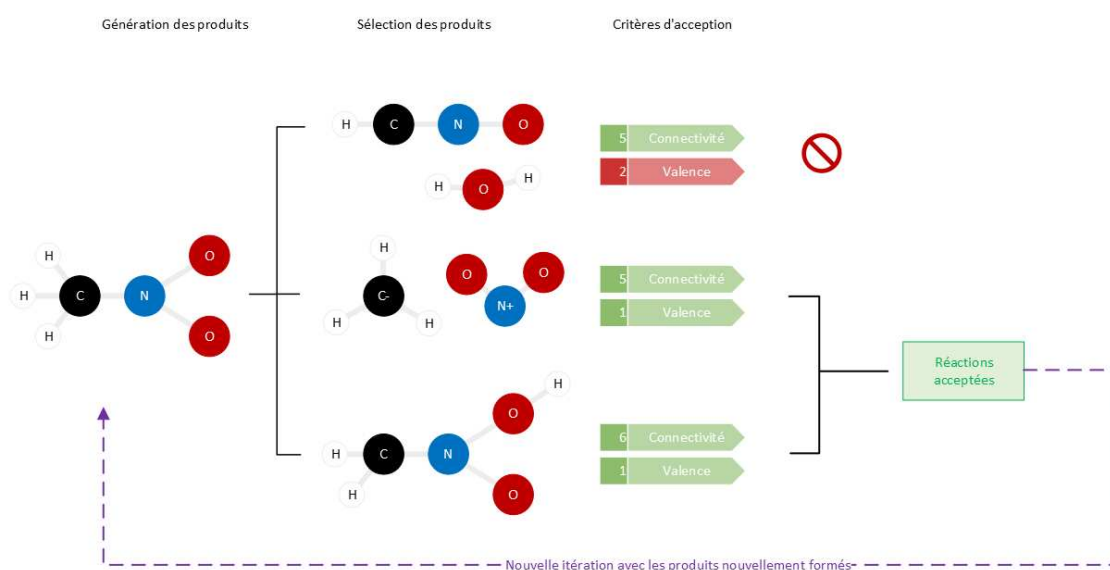


Figure 2.5. Illustration de la procédure de sélection des produits formés par le premier sous-bloc fonctionnel.

Des règles de connectivité peuvent aussi être employées afin de contraindre l'exploration vers des configurations atomiques présentant moins de liaisons covalentes, et donc plus susceptibles d'être « proches » des produits finaux de décomposition. Cependant, nous avons constaté que l'application de cette sélection biaise considérablement l'exploration de l'espace réactionnel et peut entraîner la détermination d'une cinétique apparente assez éloignée de la réalité. Par exemple, en cherchant à ne construire que des réactions n'augmentant pas le nombre de liaisons, l'ensemble de l'espace réactionnel associé à un nombre de liaisons plus important est passé sous silence, ce que nous souhaitons pas.

2.3.3. Bilan

Ainsi, bien que le nombre de combinaisons croît rapidement avec le nombre d'espèces à étudier du graphe réactionnel, plusieurs procédures permettent de limiter cet

accroissement. Pour cela, des critères de sélection sur les modes réactionnels et sur les espèces formées sont appliqués. Nous proposons de décrire l'influence de ces différents paramètres de l'algorithme sur la complétude du graphe réactionnel. Pour des raisons de simplicité évidente, nous étudions un monomère de Nitrométhane. Globalement, il existe deux paramètres physiquement tangibles sur lesquels nous pouvons réellement jouer : le nombre de liaisons étirées simultanément (L) afin de former les espèces intermédiaires et la valence maximale autorisée (V) pour chacune des espèces formées. Chaque espèce est alors repérée par un SMILES (*Simplified molecular-input line-entry system*), une chaîne de caractères unique décrivant la structure moléculaire^{2,3}.

Nous étudions l'influence de ces deux paramètres sur le nombre d'espèces uniques générées ainsi que celui de réactions uniques. L'ensemble des résultats est illustré par les Figures 2.6 et 2.7.

Nombre d'espèces générées

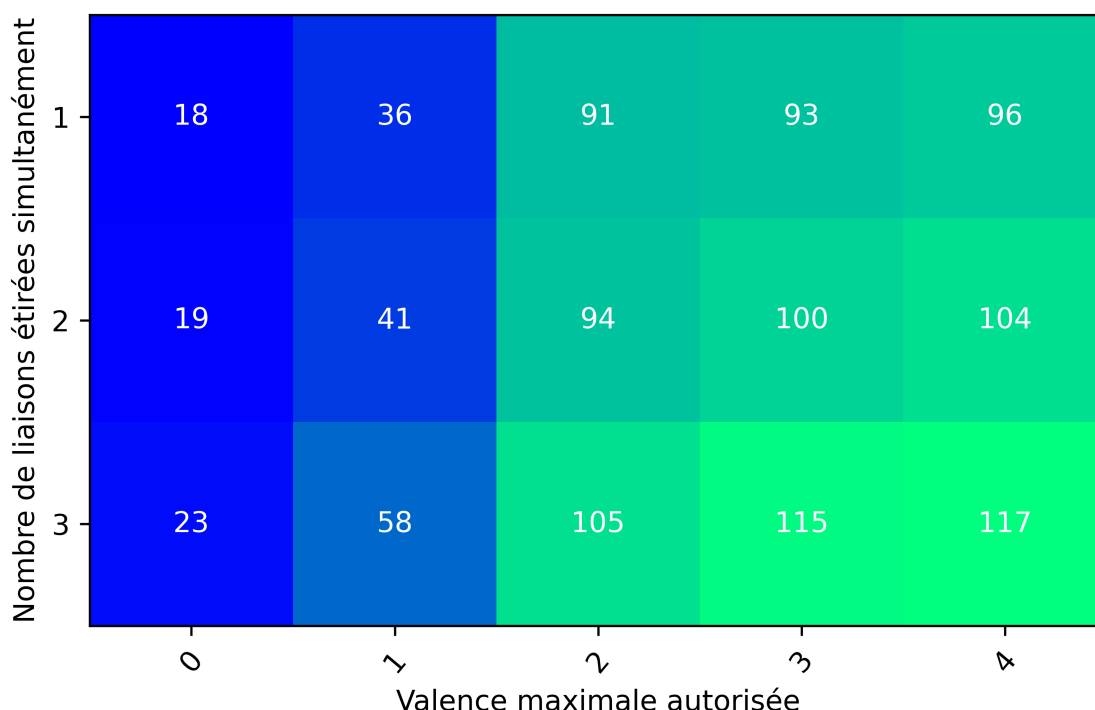


Figure 2.6. Influence du nombre de liaisons étirées simultanément et de la valence maximale autorisée sur le nombre d'espèces uniques générées pour le Nitrométhane (NM).

2.3. Pour plus d'informations, nous renvoyons le lecteur vers <http://opensmiles.org/opensmiles.html>.

Nombre de réactions générées

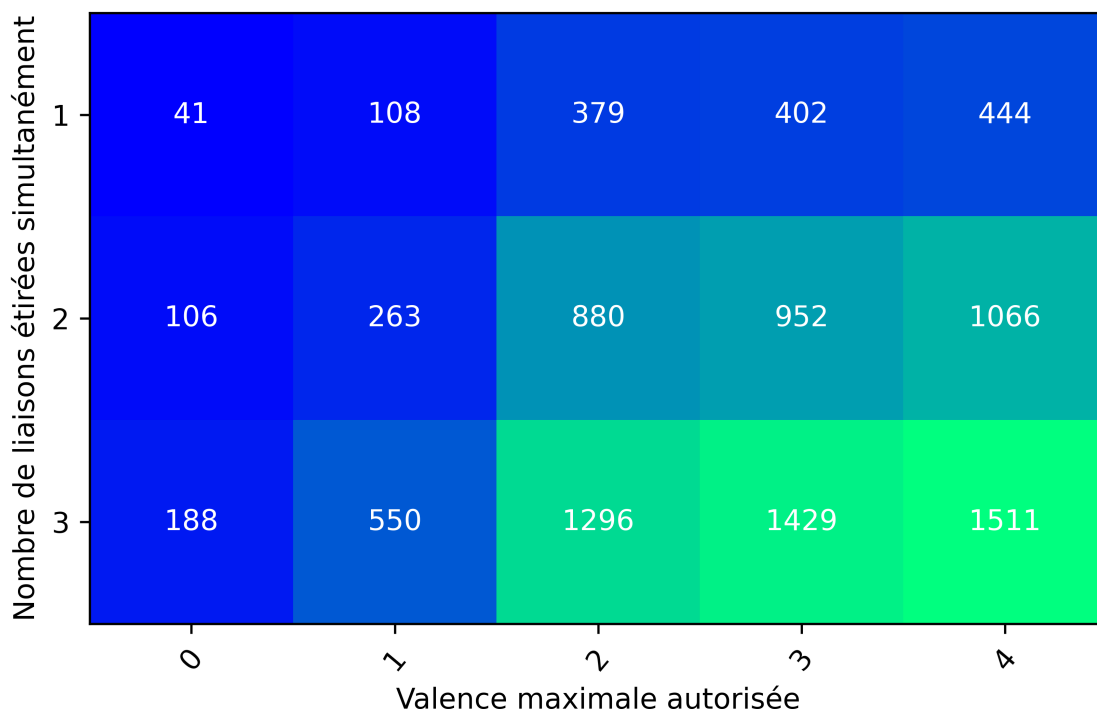


Figure 2.7. Influence du nombre de liaisons étirées simultanément et de la valence maximale autorisée sur le nombre de réactions uniques générées pour le Nitrométhane (NM).

Nous faisons varier le nombre de liaisons étirées de une à trois et la valence maximale autorisée de zéro à quatre. Nous constatons que l'augmentation de L ne change pas drastiquement le nombre d'espèces formées mais augmente drastiquement leur interconnectivité. En effet, l'étirement de plusieurs liaisons simultanément n'est pas considéré comme une étape réactionnelle élémentaire. Ainsi, des structures (réactifs et produits) se retrouvent connectées par des chemins réactionnels polyétapes. Ces chemins sont difficilement empruntables par l'algorithme avec une valeur de L plus faible car chaque étirement produit presque systématiquement une étape réactionnelle élémentaire.

Sa variation permet ainsi d'influencer la connectivité. Naturellement, l'augmentation de V entraîne une génération importante d'espèces supplémentaires ainsi qu'une connectivité accrue. Nous notons que même pour une espèce relativement simple

(7 atomes et 6 liaisons), nous obtenons un graphe réactionnel déjà très fourni (117 espèces pour 1511 réactions). Ainsi, cette approche exhaustive semble difficilement applicable à des édifices moléculaires plus importants. En effet, deux problèmes majeurs ressortent :

- L'étirement d'une multitude de liaisons entraînent beaucoup de calculs pour une pertinence relativement faible : de nombreuses combinaisons conduisent à des espèces déjà formées.
- Seulement une faible fraction du graphe réactionnel total (et de réactions) est employé afin de décrire la décomposition. Ainsi, la majorité des calculs ne sont pas utiles dans notre cas.

Ainsi, bien que l'on puisse trouver un compromis concernant les paramètres employés lors de la procédure numérique : $L = 1$ et $V = 2$, il est nécessaire de pouvoir anticiper les cinétiques associées à chacune des réactions envisagées afin d'en éliminer les moins favorables. Une option pourrait être d'inverser le processus et connaissant les réactifs et produits, de d'abord déterminer les chemins réactionnels et d'ensuite calculer uniquement les cinétiques réactionnelles associées. Ainsi, seulement la partie pertinente (dans notre cas) du graphe réactionnel serait calculée.

2.4. RAFFINEMENT DU GRAPHE RÉACTIONNEL

Dans cette section, nous discutons du « bloc » algorithmique associé au raffinement du graphe réactionnel. Le bloc précédent permettait de générer une population interconnectée d'espèces intermédiaires. Cependant, la connectivité de ce graphe n'est pas une information suffisante à la détermination de la cinétique de décomposition. Pour cela, il est nécessaire d'avoir accès à la cinétique à chacune des réactions du réseau. Par définition, les espèces intermédiaires correspondent à des minima sur la surface d'énergie potentielle. La transition chimique d'une espèce à une autre est généralement associée à un apport énergétique externe, bien que des réactions puissent se produire spontanément par effet tunnel. Ainsi, les espèces sont séparées par des barrières énergétiques : ce sont les états de transition. Ceux-ci correspondent ainsi à des points-selles le long du chemin réactionnel. Par définition, ces espèces

sont transitoires et ont une durée de vie quasiment nulle [155].

2.4.1. Recherche des états de transition

Ainsi, comme mentionné, il est nécessaire de décrire ces états afin d'accéder à la cinétique associée à la réaction. Pour cela, il existe une multitude de procédures numériques, implémentées dans de nombreux logiciels de chimie quantique. Les plus connues sont regroupées sous le terme de « Chaîne d'états » (*Chain-of-State methods*) [156]. Ces méthodes consistent en la création d'une série de vecteurs (communément dénommés « images ») interpolant les réactifs et les produits d'une réaction. Les positions de ces derniers sont alors optimisées de sorte à obtenir une description précise de la forme locale de la surface d'énergie potentielle. Cette procédure permet ainsi d'identifier l'image de plus haute énergie, supposée être (du moins proche de) l'état de transition. S'en suit alors une optimisation à proprement parler de l'état de transition préliminaire. Pour cela, et contrairement aux espèces correspondantes à des minima de la surface d'énergie potentielle, l'optimisation de la géométrie ne consiste pas simplement à minimiser l'énergie du système. En effet, cette minimisation conduirait à un glissement vers un minimum plutôt qu'un état de transition. Cependant, ces états possèdent une caractéristique commune, leur gradient énergétique est nul. Ainsi, l'algorithme de minimisation porte sur le gradient. Une autre information est nécessaire afin d'atteindre cet état de transition : la courbure de la surface d'énergie potentielle. En particulier, la courbure associée au mode réactionnel est dans ce cas négative. Cette information permet donc « l'ascension » de la surface d'énergie potentielle vers l'état de transition. Dans le cas présent, la localisation de l'état de transition est effectuée avec la procédure NEB (*Nudged Elastic Band*) [157][158].

2.4.2. Raffinement du graphe réactionnel

Une fois les états de transition localisés et optimisés, il est nécessaire de s'assurer qu'ils connectent effectivement les réactifs et produits supposés. En effet, lors de l'étirement des liaisons, des réorganisations moléculaires complexes peuvent être mises en jeu. Dans ce cas, la transformation des réactifs en produits n'est pas une réaction élémentaire et il n'existe pas un unique état de transition les séparant. Ainsi, dans certains cas, il est nécessaire de raffiner le chemin réactionnel entre les

deux espèces. Pour cela, nous employons une procédure nommée *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC) [159] permettant de se laisser « glisser » le long du mode réactionnel afin d'atteindre les deux minima connectés par l'état de transition. Ainsi, tant que les réactifs et produits initialement supposés ne sont pas connectés par le chemin réactionnel, nous procédons une nouvelle itération de cette procédure. La Figure 2.8 schématise ce fonctionnement.

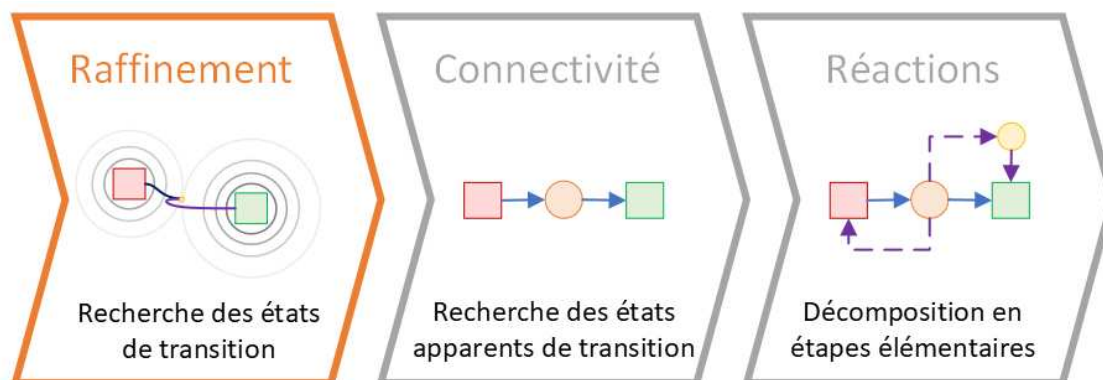


Figure 2.8. Schéma illustrant le raffinement d'un chemin réactionnel.

Afin d'illustrer le fonctionnement de ce bloc fonctionnel, nous souhaitons l'appliquer à un cas concret. Dans la section introductive, nous avons montré que le benzène-1,4-diamine était moins stable thermiquement que son dérivé nitré (au sens de la réactivité, estimée à partir des barrières de potentiel). Pour cela, nous avons déterminé les premières étapes réactionnelles possibles avec l'algorithme aRLE. Dans le cas du 1-nitro-benzène-4-amine et afin de décrire le départ de l'amine, l'algorithme a dû procéder à une itération de raffinement. Lors de l'étirement de la liaison C–NH₂, un transfert de proton C→NH₂ s'est d'abord fait puis le NH₃ s'est détaché de la structure principale. L'algorithme a d'abord proposé que tout soit effectué en une unique étape. Cependant, le raffinement du chemin réactionnel a montré qu'il existait deux étapes réactionnelles élémentaires : le transfert du proton puis l'homolyse. La Figure 2.9 illustre ces résultats.

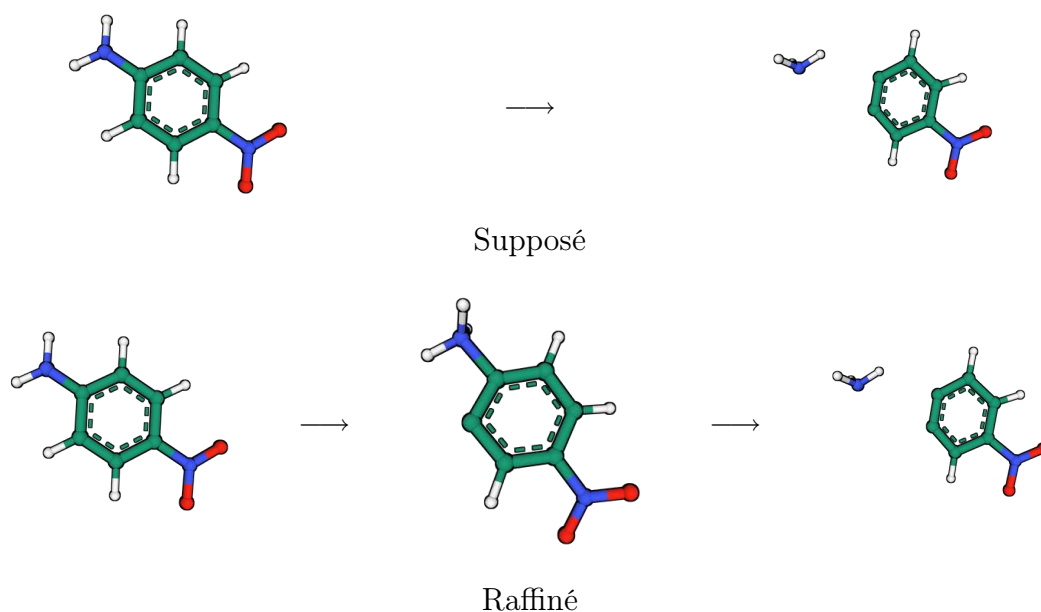


Figure 2.9. Illustration du raffinement du chemin réactionnel du 1-nitro-benzene-4-amine lors du départ du groupement $-NH_3$. Le raffinement permet d'identifier une première réaction consistant en un transfert d'hydrogène sur l'amine avant le départ de l'ammoniac, produit stable.

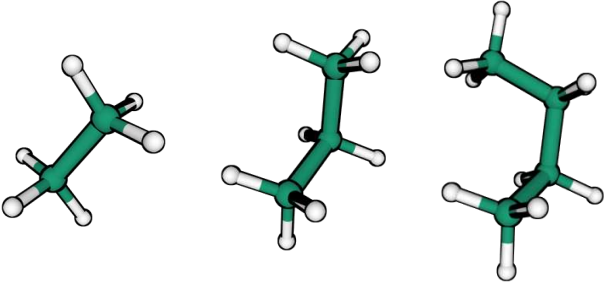
2.4.3. Bilan

Finalement, ce bloc fonctionnel repose sur l'emploi itératif des procédures NEB et IRC afin d'obtenir les chemins réactionnels entre chacune des espèces intermédiaires générées précédemment. Il s'agit sans aucun doute du bloc le plus coûteux numériquement parlant. Afin d'illustrer ce dernier point, nous proposons d'étudier la décomposition de certains hydrocarbures (éthane, propane, butane) et relevons les temps de calculs pour chacun des blocs fonctionnels de l'algorithme (génération des espèces intermédiaires, raffinement du graphe réactionnel, calcul des énergies simple-point et des fréquences) :

- a) Les liaisons sont étirées jusqu'à deux fois la longueur inter-atomique de Van der Waals avec un pas de 0.01 Å. Ainsi, la procédure d'étirement est coûteuse dans ce cas précis. Ceci permet de générer plus facilement des espèces radicalaires.
- b) La recherche d'états de transition se fait au moyen de la méthode CI-NEB (*Climbing Image Nudged Elastic Band*) avec 23 images générées par une interpolation en coordonnées internes. La procédure d'optimisation des états de transition recalcule explicitement la matrice Hessienne à chaque pas et travaille avec des coordonnées cartésiennes.

- c) Les fréquences sont calculées sur des géométries GFN2-xTB avec la même méthode. Les énergies simple-points sont calculées avec la fonctionnelle B97-3c.

Les temps sont reportés en secondes et nous précisons entre parenthèses la prépondérance calculatoire du bloc associé (en %). L'ensemble des calculs sont répartis sur 16 coeurs.



	8	11	14
Atomes	8	11	14
Espèces	3 (3)	9 (9)	78 (80)
Réactions	2 (2)	31 (21)	421 (282)
Graphe ^(a)	12 s (16%)	59 s (19%)	1172 s (39%)
Raffinement ^(b)	52 s (70%)	239 s (74%)	1634 s (55%)
Cinétique ^(c)	10 s (14%)	23 s (7%)	163 s (6%)
Total	74 s	321 s	2969 s

Tableau 2.2. Temps de calculs associés à chacun des blocs fonctionnels pour certains hydrocarbures.

Le Tableau 2.2 illustre les temps de calculs associés à chaque bloc fonctionnel pour trois hydrocarbures (éthane, propane et le butane). Nous notons que la procédure associée au raffinement du graphe réactionnel est la plus consommatrice. Contrairement à la génération du graphe réactionnel, il existe peu de paramètres sur lesquels nous pouvons agir afin de diminuer le coût numérique tout en conservant une haute fiabilité. Cependant, nous pouvons envisager quelques astuces qu'il serait pertinent d'ajouter à l'avenir. En particulier, et afin de court-circuiter le raffinement exhaustif du graphe réactionnel, nous pouvons spécifier les réactifs et produits d'intérêt et déterminer *a priori* les chemins réactionnels les plus courts. De ce fait, nous déterminons un ensemble de réactions, bien inférieur au nombre total de réactions, mais dont nous sommes sûrs qu'elles participent activement à la cinétique de décomposition. A titre d'exemple, nous pouvons citer le Nitrométhane dont le graphe réactionnel peut comporter près d'un millier de réactions (voir Sous-section 2.3.3) mais il est

très probable qu'une fraction seulement d'entre-elles participent activement à la cinétique de décomposition.

2.5. RECHERCHE DES CHEMINS DE DÉCOMPOSITION

Dans cette section, nous discutons du dernier bloc algorithmique associé à la recherche des chemins de décomposition les plus probables. Cette procédure est plutôt simple et consiste à effectuer une marche non-Markovienne sur le graphe réactionnel préalablement généré. Plus simplement, nous générons l'ensemble des chemins possibles entre les réactifs initiaux et les produits de décomposition (les plus exothermiques) et calculons les cinétiques associées. Chaque étape réactionnelle est supposée élémentaire. Au préalable de cette « marche », nous calculons l'ensemble des cinétiques associées à chacune des réactions du graphe. Chaque réaction est associée (ou non si elle implique une simple homolyse) à l'existence d'un état de transition entre les réactifs et produits. La cinétique est calculée à partir de la théorie de l'état de transition [126], donnée par l'expression 4.19.

$$\begin{cases} k_f = \frac{k_B T}{h} e^{-\beta \Delta G^\ddagger} \\ k_b = k_f / K \end{cases} \quad (2.1)$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck, $\beta := 1/k_B T$ le bêta thermodynamique et ΔG^\ddagger la différence d'enthalpie de Gibbs entre les réactifs et l'état de transition. Nous notons k_f la cinétique *forward* et k_b la cinétique *backward* avec K la constante d'équilibre. A chaque étape réactionnel, nous calculons la variation d'énergie. Nous supposons alors que la différence d'énergie potentielle est convertie en énergie cinétique. Cette énergie cinétique peut alors être reliée à une variation de température en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie. Ainsi, si l'étape est exothermique, la molécule se retrouve échauffée tandis que si elle est endothermique, la molécule est refroidie. La variation thermique à l'étape i est donnée par la relation 2.2.

$$T_i = T_{i-1} + \frac{\Delta H_i}{\eta R} \quad (2.2)$$

Ici, nous avons ΔH_i la différence d'enthalpie entre les espèces $i - 1$ et i , η le nombre de degré de liberté de l'espèce et R la constante des gaz parfaits. La prise en compte de la variation thermique lors de la détermination de la cinétique de décomposition

suppose que l'on parcourt le graphe réactionnel de façon non-Markovienne. Nous identifions la vitesse de réaction apparente du chemin à celle de l'étape limitante, c'est-à-dire que l'on pose $k_{\text{apparente}} \simeq \min(k_i)$ où k_i désigne la vitesse associée à l'étape i . De cette manière, ce sont les étapes principalement endothermiques qui limiteront la cinétique de décomposition. Nous illustrons cette recherche sur le Nitrométhane. Nous employons ainsi l'algorithme afin de chercher les chemins de décomposition. Afin d'être le plus exhaustif possible, nous fixons des critères peu stricts ($L = 1$, $V = 4$). Nous aboutissons au graphe réactionnel représenté dans l'annexe 213. A partir de ce graphe réactionnel, il est possible d'extraire les chemins connectant les réactifs initiaux et les produits finaux de décomposition. Pour cela, nous effectuons une « marche » non-Markovienne sur le graphe réactionnel. Nous aboutissons au chemin réactionnel le plus court, représenté sur la Figure 2.10.

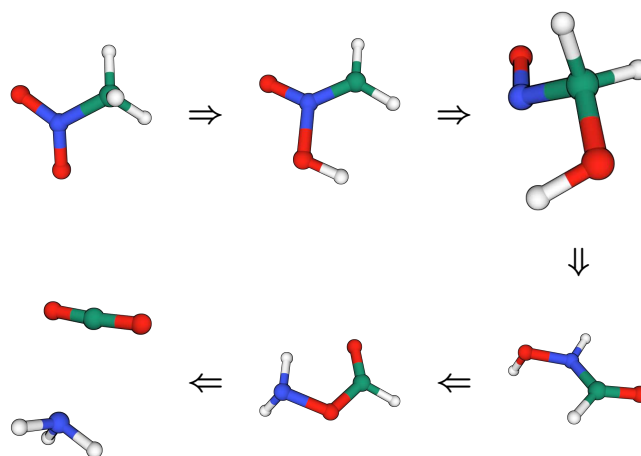


Figure 2.10. Chemin réactionnel le plus court connectant les réactifs initiaux (Nitrométhane) aux produits finaux de décomposition ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$).

En effectuant de la dynamique moléculaire réactive avec ReaxFF [160], FORD ET AL. révèlent deux chemins de décomposition. Le premier chemin consiste en la scission du groupement NO_2 et la formation de nitrite de méthyle (H_3CONO). Cette espèce intermédiaire (gazeuse) est particulièrement instable et entraîne la formation de monoxyde d'azote (très réactif à cause de sa nature radicalaire). Le second chemin se retrouve aussi lors de réaction inter-moléculaire et consiste en un transfert d'hydrogène vers l'oxygène du groupement NO_2 , pouvant ainsi former de l'acide nitreux ($-\text{HONO}$). Ils constatent que de l'hydroxyde (HO^-) peut aussi être formé, produisant de l'isonitrosométhane. Cependant, il convient de souligner que la formation de ces espèces ioniques semblent peu probables et qu'il puisse ici s'agir d'un artefact de ReaxFF.

D'autres auteurs [161] ont étudié la décomposition thermique du Nitrométhane lors d'expériences de pyrolyse (1336 – 1827 K). Ceux-ci ont noté que la décomposition était associée à deux réactions concurrentes : $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C} + \text{NO}_2$ et $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{CO} + \text{NO}$. Les résultats mettent en évidence que la décomposition est principalement associée à la rupture de la liaison C–N (avec un taux relatif de 96%) et donc à la réaction $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C} + \text{NO}_2$. Cette dernière entraîne finalement la formation de monoxyde d'azote (NO).

Comme dans le cadre des deux études comparatives mentionnées plus haut, nous avons utilisé l'algorithme aRLE et nous distinguons aussi deux chemins réactionnels :

- La rupture de la liaison C–N ;
- Le transfert d'hydrogène intramoléculaire.

Afin de déterminer les cinétiques, nous déterminons l'étape cinétique limitante puis nous calculons la constante de vitesse associée à partir de l'expression 2.1. De ce fait, nous considérons que la cinétique est décrite à une loi d'Arrhenius d'ordre un.

A basse température, les cinétiques entre ces deux mécanismes sont très différentes : à 25 °C la réaction $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C} + \text{NO}_2$ est associée à une fréquence de 10^{-10} réactions/s tandis que la réaction $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CNOOH}$ est associée à une fréquence de 10^{-22} réactions/s. Ainsi, la fission homolytique semble être le mécanisme le plus favorable.

Or, à haute température, l'ordre s'inverse : à 1200 °C, la réaction $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C} + \text{NO}_2$ est associée à une fréquence de 10^1 réactions/s tandis que la réaction $\text{H}_3\text{CNO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{CNOOH}$ est associée à une fréquence de 10^3 réactions/s. Ainsi, le transfert du proton semble le mécanisme le plus favorable. Ce mécanisme a notamment été observé lors de simulation [162] et certains auteurs montrent que l'abstraction d'un proton au carbone (en phase gaz) ou la protonisation du Nitrométhane (en phase condensée) entraînent une réactivité accrue et suggère que ce mécanisme est l'étape limitante de la décomposition dans des conditions extrêmes [163][164].

Cette inversion est notamment constatée lors des variations de densité ou de pression [165]. Notons que les cinétiques expérimentales [161] sont plus élevées (10^5 s^{-1} contre 10^2 s^{-1} calculée à 1500 K) que celles calculées. Ainsi, des progrès sont nécessaires dans ce domaine.

2.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit le fonctionnement d'un algorithme permettant d'explorer l'espace réactionnel associé à une espèce donnée. Contrairement à ce qui est fait dans la littérature, nous avons développé cet outil afin qu'il permette la reproductibilité des résultats et ne repose sur aucun aspect stochastique. L'algorithme repose sur trois blocs fonctionnels : la génération d'espèces intermédiaires peuplant le graphe réactionnel, le raffinement du graphe réactionnel et la détermination de la cinétique. Nous avons constaté que la procédure générale est relativement coûteuse numériquement mais que l'application de certains critères permet de le limiter. De plus, certaines astuces permettent de court-circuiter certaines tâches chronophages. L'outil est prévu pour s'exécuter en parallèle, en attribuant à chaque coeur une tâche spécifique. Ainsi, l'utilisation de cluster de calculs permettrait d'explorer efficacement les graphes réactionnels de certains édifices moléculaires (notamment des dimères et des trimères) plus conséquents. Dans l'ensemble, et bien que l'exploration de l'espace réactionnel soit une tâche particulièrement coûteuse, souvent jugée hors de portée, de nombreux outils sont maintenant disponibles permettant de s'attaquer avec efficacité à ce problème. L'outil développé a vocation à répondre à cette demande, en proposant une fiabilité ainsi qu'une reproductibilité intéressantes. Celui-ci sera utilisé dans le reste de ce mémoire afin d'étudier certaines étapes réactionnelles ou chemins de décomposition des matériaux énergétiques. Soulignons que son utilisation reste généralisable à l'étude de n'importe quel composé organique dans l'état électronique fondamental mais que des travaux supplémentaires visant à améliorer sa flexibilité, sa robustesse et ses performances sont nécessaires avant qu'il soit considéré comme suffisamment fonctionnel pour être employé plus intensivement dans des travaux de recherche.

CHAPITRE 3

SENSIBILITÉ À L'IMPACT DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES

3.1. INTRODUCTION

La sensibilité à l'impact d'un matériau énergétique (ME), notée h_{50} et mesurée en cm, est une grandeur mesurée grâce à un protocole expérimental pouvant être employé de façon presque systématique. Un marteau d'une masse M est lâché sur un échantillon confiné d'une hauteur h . La hauteur critique notée h_{50} correspond au seuil statistique d'une probabilité de 50% de décomposition. La décomposition est détectée comme entraînant une activité pyrotechnique. A l'époque, lors de la mise au point de ce protocole, la détection de l'activité pyrotechnique était à l'appréciation de l'opérateur. Ces mesures sont maintenant normalisées (STANAG 4489) [12] et utilisent des capteurs afin de s'affranchir des biais liés à l'opérateur. Statistiquement, ces mesures sont difficilement reproductibles car les résultats dépendent non seulement de la nature du matériau mais également de sa microstructure (morphologie, défauts, impuretés, répartition du liant, etc.). Ainsi, il n'est pas étonnant de constater d'importantes déviations certaines allant jusqu'à 200% entre différents laboratoires [1][20]. Notons qu'il est nécessaire d'avoir accès à une quantité de matière suffisante afin d'effectuer ces expériences. Il apparaît donc pertinent de chercher à modéliser la sensibilité à l'impact, et déterminer des valeurs de sensibilités inhérente au composé, indépendamment de la structure de l'échantillon étudié. Il apparaît souhaitable de concilier robustesse et facilité d'emploi du modèle. En particulier, la littérature empirique montre clairement que la sensibilité à l'impact peut être corrélée à un très grand nombre de grandeurs, microscopiques comme macroscopiques. Cependant, certaines grandeurs comme la cinétique d'initiation et de décomposition semblent être particulièrement liées à la notion de sensibilité (réactivité, instabilité et sensibilité désignant différentes facettes d'une même notion). A cet effet, le modèle *semi-empirique* proposé par MATHIEU ET ALAIME

[73] s'applique à une très large variété de matériaux énergétiques. L'approche met en exergue une relation explicite entre la propagation de la décomposition et la sensibilité à l'impact. Malgré un comportement général satisfaisant, il demeure certaines zones d'ombre qui seront détaillées dans la suite. Reposant sur sept paramètres ajustables, l'idée est de réduire le recours à l'empirisme et à l'ajustement du modèle. Pour cela, une recherche approfondie des mécanismes de décomposition, notamment pour les hétérocycles azotés, et l'introduction de grandeurs thermodynamiques supplémentaires seront étudiées. Les limites inhérentes du modèle nouvellement dérivé seront soulignées et discutées.

3.2. ÉTAT DE L'ART

La littérature sur le sujet est très riche. Il est possible de distinguer et classer les différentes approches en fonction du degré d'empirisme employé.

3.2.1. Synthèse des différentes approches

Les besoins des concepteurs de matériaux énergétiques conduisant à privilégier des modèles à la fois rapides et fiables, la majorité des approches [166] reposent sur la construction de *Quantitative Structure-Properties Relationships* (QSPR) [167]. Il s'agit alors d'une identification de *descripteurs* moléculaires (structuraux, géométriques, chimiques, physiques, ...) pouvant directement être corrélés au critère de sensibilité à l'impact au moyen de régressions (multi- ou non-)linéaires. Plus récemment, l'essor des méthodes d'apprentissage automatique, notamment l'apprentissage dit « profond » (*deep learning*) permet de chercher les descripteurs statistiquement les plus pertinents [168]. Une fois obtenues, ces expressions sont alors aisément utilisables, pourvu qu'elles ne reposent que sur des grandeurs facilement estimables. Cependant, les relations dérivées ne reposent sur aucune base physique et ne respectent généralement pas la dimensionnalité de la grandeur modélisée [169][170]. Ainsi, ces modèles, peu robustes, ne doivent être appliqués qu'à des structures très proches de celles ayant servi à l'ajustement du modèle [171]. En parallèle, il existe des modèles cherchant à décrire d'une manière plus physique les phénomènes physico-chimiques sous-jacents [172][42][46]. C'est notamment le cas des approches *semi-*

empiriques [173] et *ab initio* [174]. Dans les deux cas, une loi reliant le critère de sensibilité expérimental à une ou plusieurs grandeurs théoriques est établie ou supposée. Contrairement aux approches empiriques, ces méthodes sont naturellement bien plus transférables à des structures plus exotiques. Cependant, l'identification d'une relation pertinente est un enjeu de taille. Finalement, la littérature présente aussi des approches ayant vocation à directement modéliser des expériences [175]. A cet effet, des approches multi-échelles sont développées et des lois de comportement mécaniques sont généralement employées [176]. La localisation de l'énergie (point chaud) est souvent décrite à partir de l'existence d'hétérogénéités structurales (pores, dislocations, plans) [177] et la décomposition est associée à des grandeurs cinétiques mesurées expérimentalement [178]. Bien qu'elles permettent de décrire fidèlement le comportement du matériau, ces approches reposent sur un grand nombre de données expérimentales difficilement estimables ou calculables comme la cinétique de décomposition ou tout autre grandeur inhérente au matériau [179][180][181][108].

Ainsi, la littérature laisse transparaître deux besoins : mieux comprendre le comportement des MEs et décrire plus précisément leurs sensibilités.

3.2.2. Relation initiale du modèle étudié

Le modèle proposé par MATHIEU et ALAIME [73] repose sur l'hypothèse que le critère de sensibilité à l'impact h_{50} et la cinétique de décomposition k sont connectés par une loi de puissance inverse, donnée par l'expression 3.1. Ici, nous introduisons la hauteur de chute critique h_{50} (en cm), la hauteur de chute caractéristique $h_0 = 1$ cm, la constante de vitesse caractéristique k_0 (en s^{-1}) et la constante de vitesse dans le régime de décomposition k (en s^{-1}).

$$\frac{h_{50}(\text{cm})}{h_0} = \left(\frac{k_0}{k} \right)^4 \quad (3.1)$$

Dans la théorie des points chauds [182], il est supposé que l'impact permet la localisation d'une grande quantité d'énergie, suffisante pour initier localement le matériau. Partant de cette hypothèse, il est peut être supposé que c'est la propagation de cette décomposition qui est l'étape limitante. Ainsi, le modèle décrit un volume moléculaire se décomposant et soumettant un volume moléculaire adjacent, intact, à un échauffement soudain. La cinétique de décomposition, notée k , décrit la vitesse

avec laquelle grandit le « point chaud » jusqu'à éventuellement atteindre un diamètre critique. Cette vitesse est décrite à partir de l'ensemble des mécanismes permettant au système de se décomposer. En particulier, les MEs sont généralement composés de groupement $-\text{NO}_2$ dont le départ permet la formation de radicaux NO_2^\bullet hautement réactifs. Ainsi, les réactions $\text{R}-\text{NO}_2 \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{NO}_2^\bullet$ sont identifiées comme les étapes cinétiquement déterminantes. Afin de déterminer des énergies de dissociation transférables, nous pouvons supposer qu'en première approximation, elles dépendent uniquement de l'environnement moléculaire proche.

Cependant, il a été remarqué que certains composés énergétiques ne comportent aucun groupement $-\text{NO}_2$. Ainsi, certains mécanismes réactionnels impliquant des hétérocycles azotés à cinq membres ($\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$, C_2N_3 , CN_4) sont introduits. En particulier, les formations de diazote (N_2) dans les cycles présentant trois azotes consécutifs (triazoles, tétrazoles) et de nitrosos ($-\text{NO}$) dans les cycles présentant une liaison $\text{O}-\text{N}$ (oxadiazole, isoxazole) sont prises en compte. Elles sont représentées à l'aide de deux énergies d'activation ajustées car les mécanismes sont potentiellement plus complexe que la simple rupture homolytique. Chaque groupe explosophore G_i est supposé participer à la cinétique de décomposition et un terme d'ARRHENIUS k_i est associé à chacun d'entre-eux. La constante de vitesse dans le régime de décomposition est déterminée à partir de l'expression 3.2.

$$k := \frac{1}{N} \sum_{i \in \{G\}} Z_i \exp\left(-\frac{E_i^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Chacun de ces termes fait apparaître un préfacteur Z_i (fréquence de sollicitation de la liaison en s^{-1}), une énergie d'activation E_i^\ddagger (hauteur de la barrière de potentiel en kJ/mol) et l'énergie thermique RT où R désigne la constante des gaz parfaits et T la température. La grandeur N désigne le nombre d'atomes de la molécule.

Dans l'hypothèse d'un échauffement soudain suite à la décomposition d'un volume adjacent, l'énergie thermique peut directement être reliée à l'énergie libérée lors de la décomposition, notée ΔH . Pour cela, nous supposons que la différence d'énergie potentielle est d'abord convertie en énergie cinétique. Celle-ci peut alors être reliée à la température locale à partir du théorème d'équipartition de l'énergie (TEPE),

aboutissant à l'expression 3.3.

$$\Delta H = \frac{3}{2} N R T \quad (3.3)$$

Notons qu'en toute rigueur, nous devons introduire la capacité thermique C_p décrivant la résistance d'un système à un échauffement. Cependant, à haute température, la capacité thermique sature $C_p \sim 3 N R$ selon la loi de DULONG-PETIT. Ainsi, nous retrouvons un comportement analogue au TEPE. De plus, il est supposé que seulement une fraction $\eta < 1$ de cette énergie est dissipée sous forme thermique. Nous aboutissons ainsi à l'expression 3.4 de la température T dans le régime de décomposition.

$$T_{\text{décomposition}} = \frac{2\eta}{3 N R} \quad (3.4)$$

L'expression 3.5 repose finalement sur six paramètres ajustables et de l'exposant fixé à 4 : k_0 (la vitesse caractéristique de décomposition), Z_i (fréquences de sollicitation des liaisons C – NO₂, N – NO₂ et O – NO₂), η (la fraction d'énergie libérée permettant l'échauffement) et deux énergies d'activation $E_{\text{N}_2}^\ddagger$ et E_{NO}^\ddagger (description de mécanismes autres que le départ du groupement –NO₂). Dans la suite, nous désignerons ce modèle par l'acronyme Mod-7P (parfois écourté 7P).

$$\frac{h_{50}}{h_0} (\text{cm}) = \left(\frac{k_0}{\frac{1}{N} \sum_{i \in \{G\}} Z_i \exp\left(-\frac{2\eta E_i^\ddagger}{3 N}\right)} \right)^4 \quad (3.5)$$

Le modèle est ajusté sur un panel d'entraînement de 212 molécules et testé sur un panel de test de 96 molécules. Comme mentionné plus haut, il peut exister des disparités entre différentes mesures de sensibilités à l'impact [1], les statistiques sont appliquées sur le logarithme des grandeurs calculées et mesurées. Dans ce contexte, le modèle présente un coefficient $R^2 = 0.72$ sur le panel d'entraînement et $R^2 = 0.53$ sur le panel de test.

Sur la Figure 3.1, nous avons distingué le panel d'entraînement (gris) du panel de test (bleu). Cependant, les déviations sont relativement similaires et il est plus pertinent de distinguer les différentes familles chimiques. En particulier, le modèle représenté par l'expression 3.5 décrit convenablement les composés non-aromatiques et nitro-aromatiques (il n'y a que très peu de déviations entre les valeurs calculées et

mesurées) mais peine à décrire les composés présentant d'autres cycles aromatiques (de fortes déviations sont constatées).

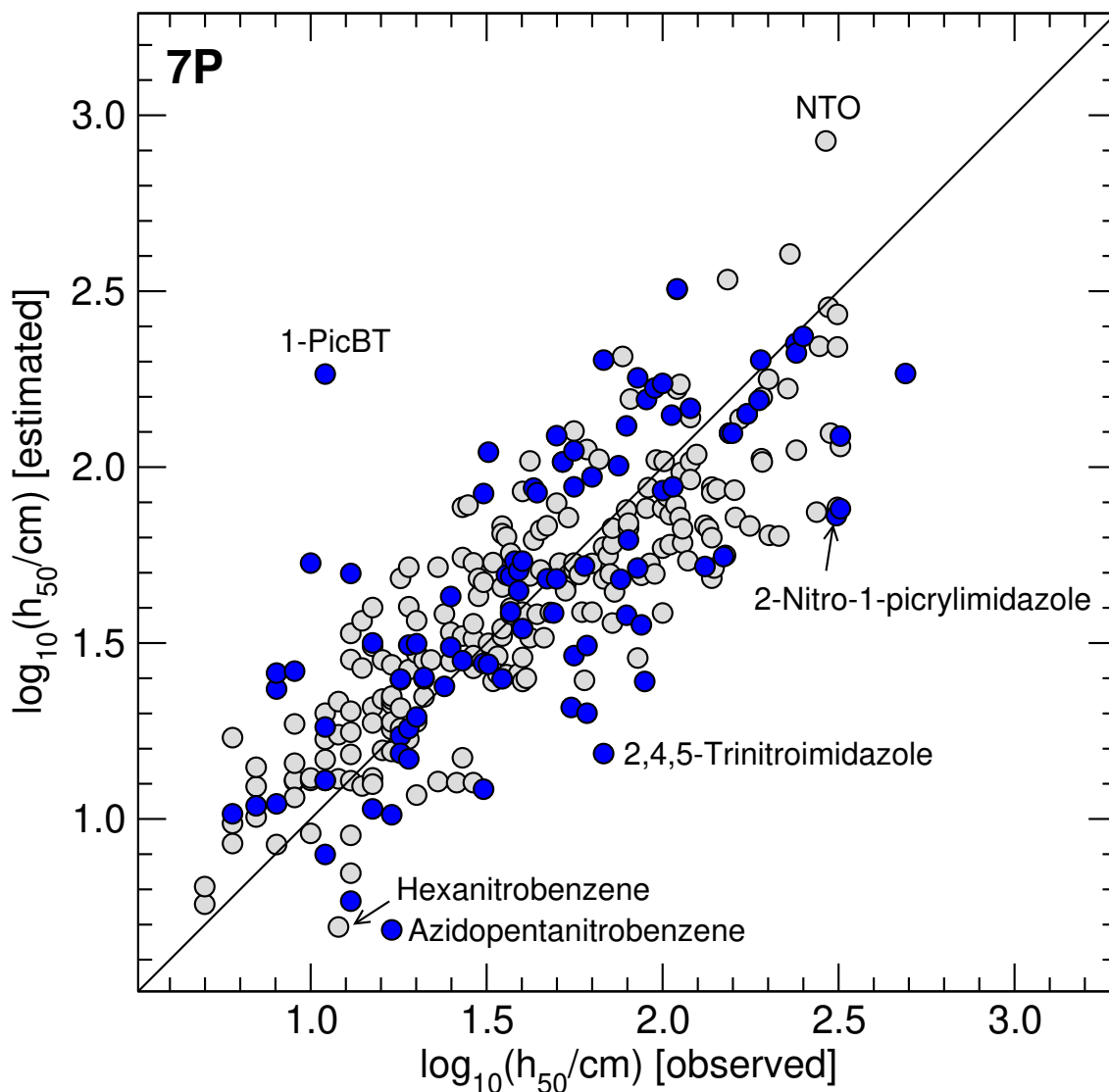
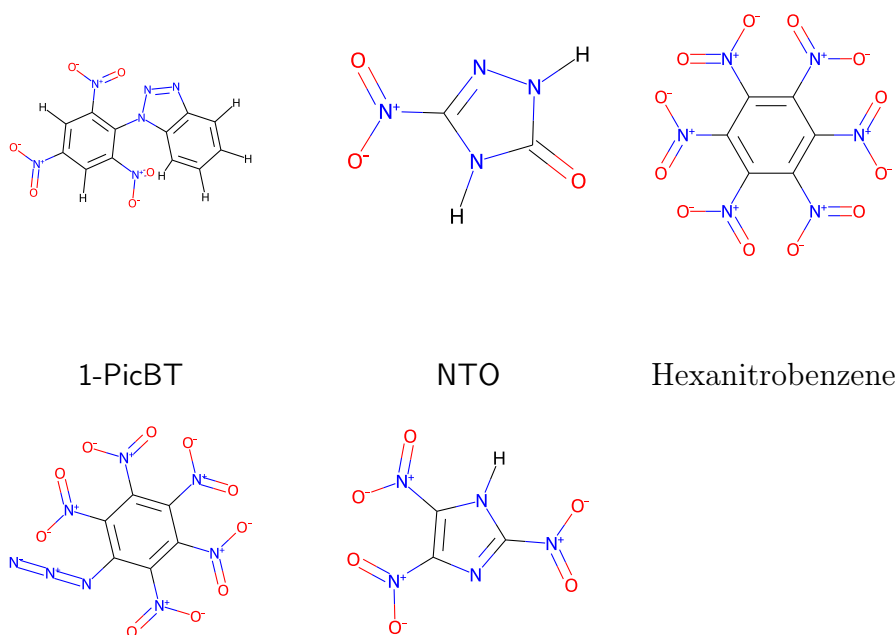


Figure 3.1. Modèle initial proposé par MATHIEU ET ALAIME (6 paramètres ajustables). Le logarithme de la sensibilité à l'impact calculée est tracé en fonction du logarithme de la sensibilité à l'impact expérimentale. Les molécules ayant servi à l'entraînement sont représentées par des cercles gris tandis que celles ayant servi au test sont représentées par des cercles bleus.

Ces derniers sont typiquement des hétérocycles azotés à cinq membres (triazoles, tétrazoles, oxadiazoles). Toutefois, certains nitro-aromatiques (typiquement l'Hexanitrobenzene et l'Azidopentanitrobenzene) restent mal-prédits. En effet, ces composés présentent un encombrement inhabituel des groupements nitros alors même que les énergies transférées proviennent de composés parfaitement plans (comme le TATB)

possédant une liaison π délocalisée. Quelques composés déviant plus fortement de la tendance sont représentés sur la Figure 3.2.



Azidopentanitrobenzene 2,4,5-trinitroimidazole

Figure 3.2. Points pathologiques du modèle Mod-7P.

D'autres composés, dont les énergies d'activation ont été arbitrairement fixées égales à zéro, présentent également des sensibilités largement sur-estimées. Ceux-ci présentent des groupements $-\text{NF}_2$ et $-\text{N}_3$. Initialement, des énergies d'activation ajustables avaient été introduites pour ces composés, mais la régression donnait des valeurs très légèrement négatives. Supposant qu'il s'agissait de groupements très réactifs, il a été fait le choix de les fixer à zéro. De ce fait, il est attendu que la sensibilité des composés associés soit sous-estimée et que, par conséquent, le critère de sensibilité à l'impact soit sur-estimé.

3.2.3. Déroulement du travail

Précisons maintenant les objectifs et le déroulement du travail dans ce chapitre. Nous partons du modèle Mod-7P comportant six paramètres ajustables :

- Cinq paramètres nécessaires au calcul de la constante de vitesse k : deux énergies d'activation E^\ddagger , deux préfacteurs Z (relatifs à la fréquence de la

liaison C–NO₂) et la fraction η qui traduit la proportion d'énergie absorbée et convertie en chaleur.

- Un paramètre inhérent à la loi en puissance supposée entre le critère de sensibilité à l'impact h_{50} et la constante de vitesse k : la constante de vitesse critique k_0 .

L'exposant est lui fixé à 4. Nous allons éliminer en deux étapes (deux sections distinctes) les paramètres de Mod-7P impliqués dans l'expression de k , afin de ne conserver d'empirisme seulement pour la relation en puissance $h_{50} \propto k^{-4}$. Pour cela, nous commençons par décrire plus précisément les mécanismes cinétiques, aboutissant au modèle Mod-5P (quatre paramètres ajustables). Finalement, nous déterminons des préfacteurs transférables et fixons arbitrairement le paramètre $\eta = 1$, aboutissant au modèle Mod-2P (un paramètre ajustable).

3.3. MÉCANISMES CINÉTIQUES SUPPLÉMENTAIRES

La recherche d'une expression *ab initio* de la constante de vitesse k permettrait de s'affranchir de la « slopiness » du modèle, entraînée par l'ajustement de nombreux paramètres. Cette description plus physique permettrait aussi de préciser les limites de la relation $h_{50} \propto k^{-4}$ proposée par MATHIEU ET ALAIME. Pour cela, une première étape consiste à mieux décrire les mécanismes réactionnels entraînant la décomposition. Comme illustré plus haut sur les Figures 3.1 et 3.2, les composés comportant des hétérocycles azotés sont moins bien décrits que les autres. Il a été noté que certains composés ne possédaient pas de groupements nitros et qu'il était nécessaire d'introduire d'autres mécanismes entraînant la décomposition. C'est notamment le cas pour certains hétérocycles azotés à cinq membres. Ainsi, certains composés comme les triazoles ou les tétrazoles présentant une succession de 3 voire 4 azotes consécutifs sont susceptibles de former du diazote (N₂, réaction hautement exothermique). D'autres composés comme les isoxazoles ou les oxadiazoles présentent des liaisons N—O et peuvent former du carbonyle (–C=O), du cyanide (–C≡N) et du nitroso (–N=O). La Figure 3.3 illustre l'ensemble des structures modèles desquelles sont tirées les mécanismes supplémentaires. Pour chaque structure, nous tirons un jeu de paramètres (Z, E^\ddagger).

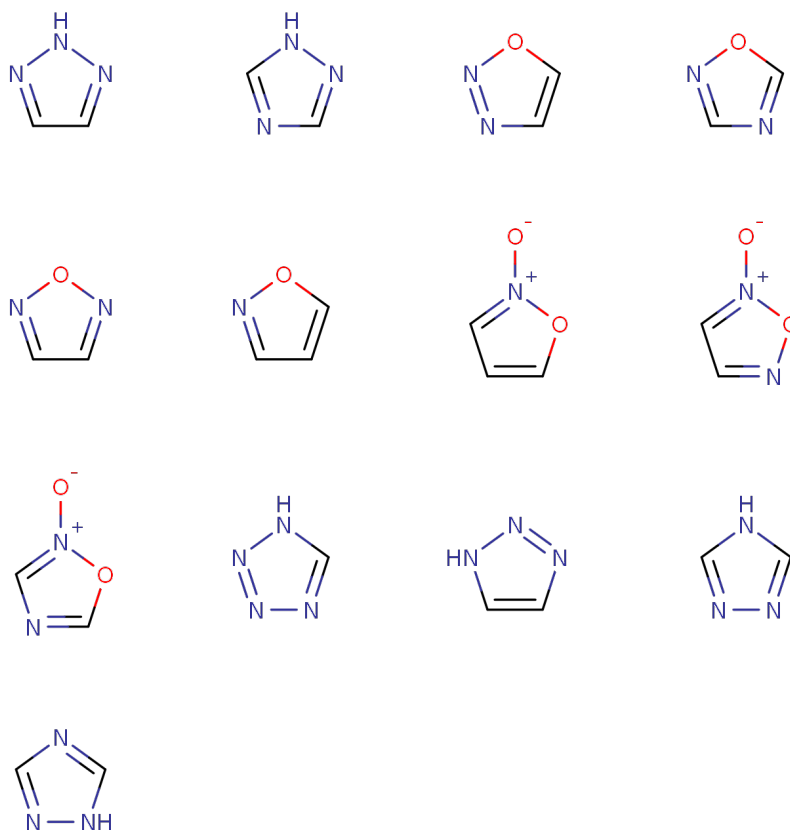


Figure 3.3. Structures modèles desquelles sont tirées certains mécanismes susceptibles d'être plus favorables que l'homolyse $R-NO_2$. La formation de diazote, de groupements $-C=O$, $-C\equiv N$ et $-N=O$ sont les mécanismes recherchés. Pour chacune des structures, nous tirons un jeu de paramètre (Z, E^\ddagger) supposé transférable.

La difficulté est double. Il convient en effet non seulement de recenser les réactions auxquelles peut donner lieu le composé, mais également de distinguer parmi celles-ci, les mécanismes qui vont conduire à la décomposition des molécules et à la libération de son énergie chimique. En effet, nous ne pouvons pas nous contenter de décrire la cinétique de décomposition uniquement à partir des réactions les plus favorables. En particulier, il existe des réactions très favorables d'un point de vue énergétique mais qui en réalité freinent la cinétique de décomposition. Citons notamment les transferts d'hydrogènes réversibles, intervenant entre deux atomes électronégatifs (azote ou oxygène par exemple). Dans ce contexte, la réaction est endothermique et « consomme » l'énergie disponible localement, participant ainsi à freiner la cinétique plutôt qu'à l'accélérer [76]. Cependant, il est important de noter que, au contraire, certains mécanismes impliquant des protons labiles contribuent à cette cinétique [75]. Citons notamment le transfert d'un proton labile (provenant d'une amine par exemple) adjacent à un groupement $-NO_2$ qui permet la formation de l'acide nitreux ($-HONO$), très instable. La Figure 3.4 illustre ces deux cas de figure.

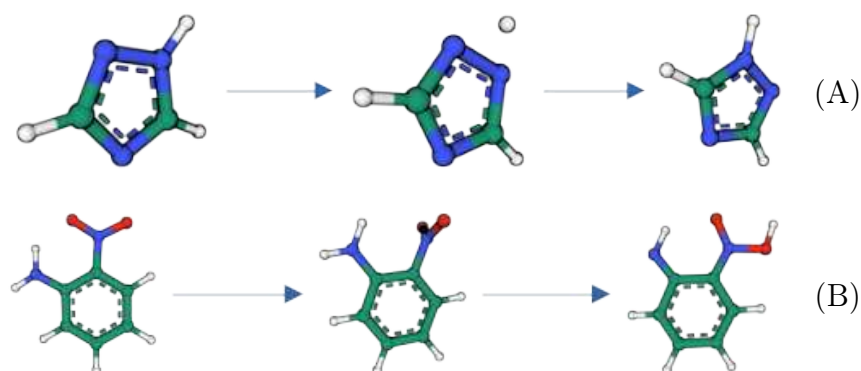


Figure 3.4. Illustration de deux scénarios de transferts d'hydrogène. Dans les deux cas, le proton est considéré comme labile : la liaison covalente qui le relie à un atome d'azote est facilement sujette à une rupture hétérolytique. Le transfert de proton s'opère donc aisément entre deux atomes électronegatifs adjacents comme l'azote et l'oxygène. Dans le contexte (A), le transfert réversible stabilise la structure car il n'engendre aucune formation de structure potentiellement radicalaire. Au contraire, dans le contexte (B), le transfert crée un groupement hautement réactif -HNO_2 , et l'on peut imaginer un double transfert permettant la création d'une molécule d'eau (réaction exothermique).

3.3.1. Recherche des mécanismes

La principale difficulté consiste à la fois à identifier les mécanismes pertinents (contribuant à la cinétique de décomposition) mais aussi à identifier les différents états de transition impliqués dans ces réactions. Pour cela, nous utilisons une procédure automatisée travaillant sur des molécules isolées. L'algorithme suit un schéma relativement classique : un ensemble d'espèces intermédiaires est généré puis des états de transition sont recherchés entre chacune des structures connectées. Son fonctionnement est schématisé sur la Figure 3.5. L'ensemble de ces informations sont détaillées dans le Chapitre 2.

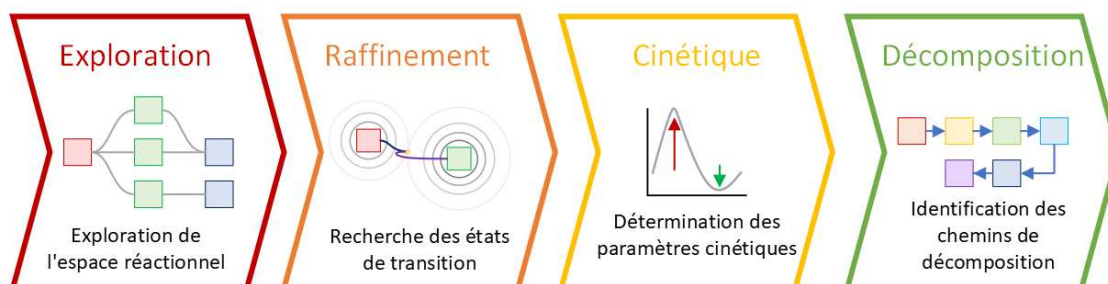


Figure 3.5. Schéma illustrant le fonctionnement de l'algorithme développé dans le Chapitre 2.

3.3.2. Formation de diazote et de cyanure d'hydrogène

Le modèle initial comporte une première énergie d'activation ajustable $E_{N_2}^\ddagger = 120 \text{ kJ/mol}$ afin de décrire le départ d'une molécule N_2 d'un hétérocycle comportant deux azotes adjacents. Ces mécanismes impliquent des hétérocycles azotés à cinq membres, composés de 3 ($C_2H_3N_3$, triazoles) voire 4 (CH_2N_4 , tétrazoles) azotes. Initialement, cet ajustement concernait uniquement le tautomère du triazole avec les azotes en position 1,2,3 ainsi qu'en position 1,2,3,4 pour les tétrazoles. Afin de déterminer les mécanismes de décomposition les plus favorables, nous avons employé l'algorithme décrit dans le Chapitre 2. Le Tableau 3.1 récapitule l'ensemble des mécanismes recensés pour différents tautomères du triazole et du tétrazole.

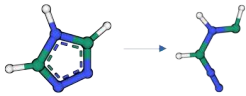
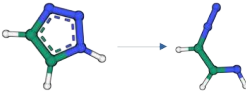
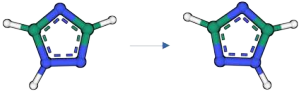
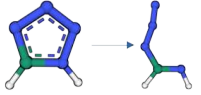
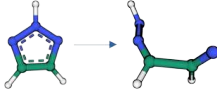
Molécule	Mécanisme	Cinétique E^\ddagger (kJ/mol)
1H – 1, 2, 4 – triazole		243
2H – 1, 2, 3 – triazole		96
2H – 1, 2, 4 – triazole		227
1H – tétrazole		93
1H – 1, 2, 3 – triazole		348

Tableau 3.1. Mécanismes calculés les plus favorables pour les tautomères du triazole et du tétrazole.

Nous remarquons que bien que les triazoles soient considérés comme des composés aromatiques, cette aromaticité n'est pas systématiquement associée à une augmentation drastique de l'énergie des liaisons inter-azotes. En effet, une liaison simple N–N d'un composé aliphatique est associée à une énergie de l'ordre de 240 kJ/mol. A titre de comparaison, nous avons déterminé que l'énergie de la liaison aromatique $N \approx N$ du 1H – 1, 2, 3 – triazole est de l'ordre de 348 kJ/mol. Dans ce cadre, l'aromaticité permet effectivement une stabilisation drastique de la liaison. Cependant, pour le 2H – 1, 2, 3 – triazole, la rupture homolytique semble bien plus aisée car nous avons calculé une énergie de liaison de l'ordre de 100 kJ/mol. A ce stade, notons que Mod-

7P ne fait pas la distinction entre ces différents cas de figure, pouvant expliquer l'existence de certains points pathologiques comme le 1-picrylbenzotriazole (1-PicBT sur la Figure 3.2), et considère que chaque succession d'azote est susceptible de former une molécule N_2 , associée à une énergie d'activation de 120 kJ/mol.

La rupture homolytique conduit à la formation d'un bi-radical qui, en théorie, doit relaxer rapidement vers une structure à couche fermée (état électronique singulet) voire à couche ouverte (état électronique triplet). Ainsi, cette relaxation s'accompagne d'une réorganisation électronique plus ou moins favorable. Dans le cas du 2H-1,2,3-triazole (voir Tableau 3.1), cette réorganisation permet de former un diazonium $-N^+\equiv N$ et une amine $=NH$. L'espèce finale est donc à couche fermée. Cependant, dans le cas du 1H-1,2,3-triazole, la réorganisation produit deux amines radicalaires $=N^\bullet$ ainsi que $-NH^\bullet$. Par conséquent, l'espèce formée est à couche ouverte, dans un état de spin triplet. Cette différence de réorganisation électronique permet d'expliquer la grande différence entre les deux énergies d'activation du 2H-1,2,3-triazole et du 1H-1,2,3-triazole.

Finalement, soulignons que le 1,2,4-triazole apparaît bien plus stable que le 1,2,3-triazole. En effet, nous remarquons que c'est rupture de la liaison C-N plutôt que la liaison N-N. Ceci s'explique par le fait que le proton greffé sur l'atome de carbone n'est pas labile et nécessiterait un transfert sur l'azote adjacent, moins favorable énergétiquement que la rupture C-N.

Notons qu'ici, les hydrogènes sont assimilés à des substituants quelconques de sorte à pouvoir transférer les énergies d'activation à d'autres cycles. Ainsi, les mécanismes de tautomérisation notamment du 1H-1,2,3-triazole vers le 2H-1,2,3-triazole ne sont pas considérés.

3.3.3. Formation de carbonyle, de cyanide et de nitroso

Le modèle initial comporte une seconde énergie d'activation ajustable $E_{NO}^\ddagger = 208$ kJ/mol afin de décrire des mécanismes réactionnels impliquant des hétérocycles comme les oxadiazoles ($C_2H_2N_2O$) et les isoxazoles (C_3H_3NO). Comme les triazoles, les oxadiazoles sont des cycles aromatiques dont la délocalisation électronique est susceptible de drastiquement renforcer les liaisons N-O, réputées fragiles. A titre indicatif, l'énergie de dissociation d'une liaison simple aliphatique N-O est de l'ordre de 200 kJ/mol. Cette valeur est globalement bien supérieure aux résultats de nos calculs. L'ensemble des énergies d'activations calculées sont répertoriées dans le Tableau 3.2.

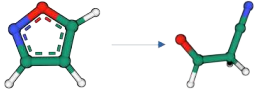
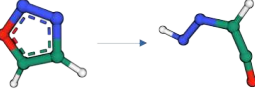

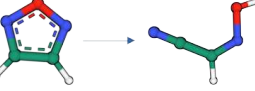
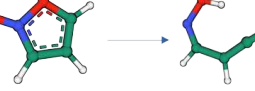


Molécule	Mécanisme	Cinétique E^\ddagger (kJ/mol)
1, 2 – oxazole		233
1, 2, 3 – oxadiazole		103
1, 2, 4 – oxadiazole		186
Furazan		139
1, 2λ ⁵ – oxazol – 2 – one		130
Furoxan		121
1λ ⁵ , 2, 4 – oxadiazole – 1 – one		116

Tableau 3.2. Mécanismes calculés les plus favorables pour les isomères de certains oxazoles.

Tout d'abord, nous notons que la littérature présente le 1, 2, 3 – oxadiazole comme un composé hautement instable [183], dont le cycle s'ouvre pour former un tautomère du diazoketone. C'est un phénomène reproduit par nos calculs. Le modèle Mod-7P ne faisait pas de distinction particulière et considérait tous les cycles C_2N_2O comme décrit par une unique énergie d'activation. Nous remarquons que ces composés ne sont pas des points pathologiques de Mod-7P. En effet, bien que les énergies calculées soient différentes, elles restent comprises dans un intervalle relativement restreint. Dans l'ensemble, nous remarquons que les espèces formées sont systématiquement à couche fermée, pouvant expliquer en partie les basses énergies associées aux mécanismes de rupture.

Cependant, nous notons tout de même que certains mécanismes, concernant le 1, 2 – oxazole et le 1, 2, 4 – oxadiazole sont associés à des énergies d'activation plus hautes, respectivement 233 kJ/mol et 186 kJ/mol (voir Tableau 3.2). Ceci peut s'expliquer par la réorganisation suivant la rupture, nous constatons qu'un proton non-labile effectue une transition $C \rightarrow C$ (1, 2 – oxazole) et $C \rightarrow N$ (1, 2, 4 – oxadiazole),

respectivement. De même, nous constatons que certains mécanismes entraînant des transferts de protons non-labiles C→O sont associés à des énergies légèrement plus hautes que ceux ne reposant pas sur ces transferts. C'est notamment le cas du furazan et du 1,2λ⁵-oxazol-2-one. Dans l'ensemble, nous concluons que les mécanismes deviennent défavorables à mesure qu'ils soient associés à des transferts de protons non-labiles sur des longues distances ou sur des atomes moins électro-négatifs (typiquement le carbone).

La transférabilité de ces mécanismes pose question tant ils font intervenir des transferts de protons, censés uniquement être des substituants quelconques, et seule la rupture homolytique N–O du furoxan ne comporte aucun transfert protonique. Devant les faibles écarts pris par les différentes énergies d'activation, nous faisons le choix de ne conserver qu'une seule énergie d'activation afin de décrire ces oxazoles et ces oxadiazoles, respectivement $E^\ddagger \simeq 121$ kJ/mol.

3.3.4. Mod-5P : application des améliorations à Mod-7P

Appliquons l'ensemble de ces corrections au modèle Mod-7P. En plus d'ajouter de nouveaux mécanismes pour les hétérocycles, nous avons distingué plus finement les environnements des groupements nitros, afin notamment de rendre compte de la sensibilité de certains composés encombrés mal décrits par Mod-7P comme l'hexanitrobenzene (voir Figure 3.2). Par soucis d'homogénéisation, nous recalculons l'ensemble des énergies d'activation avec une fonctionnelle plus moderne, respectivement B97-3c. Ceci concerne notamment les homolyses dont les énergies d'activation associées avaient été fixées à zéro dans le modèle Mod-7P : nous avons ainsi calculé $E^\ddagger = 125$ kJ/mol pour l'homolyse R – NF₂ et $E^\ddagger = 175$ kJ/mol pour l'homolyse R – N₃. Les paramètres ajustables, au nombre de cinq, sont présentés dans le Tableau 3.3 ci-dessous. L'exposant de la loi en puissance reste fixé à 4. Dans la suite, ce modèle sera désigné par l'acronyme Mod-5P (aussi écourté 5P).

Grandeur	Valeur ajustée	Déviations
η	14.156	±4.6
k_c	0.322	±0.03
Z_{N-N}	1.620	±0.1
Z_{O-N}	1.126	±0.1
Z_{C-N}	1*	–

Tableau 3.3. Paramètres ajustés du modèle Mod-5P. (*) La fréquence relative Z_{C-C} est fixée à l'unité.

Dans ce contexte, le modèle Mod-5P présente un coefficient $R^2 = 0.69$ sur le panel d'entraînement et $R^2 = 0.48$ sur le panel de test.

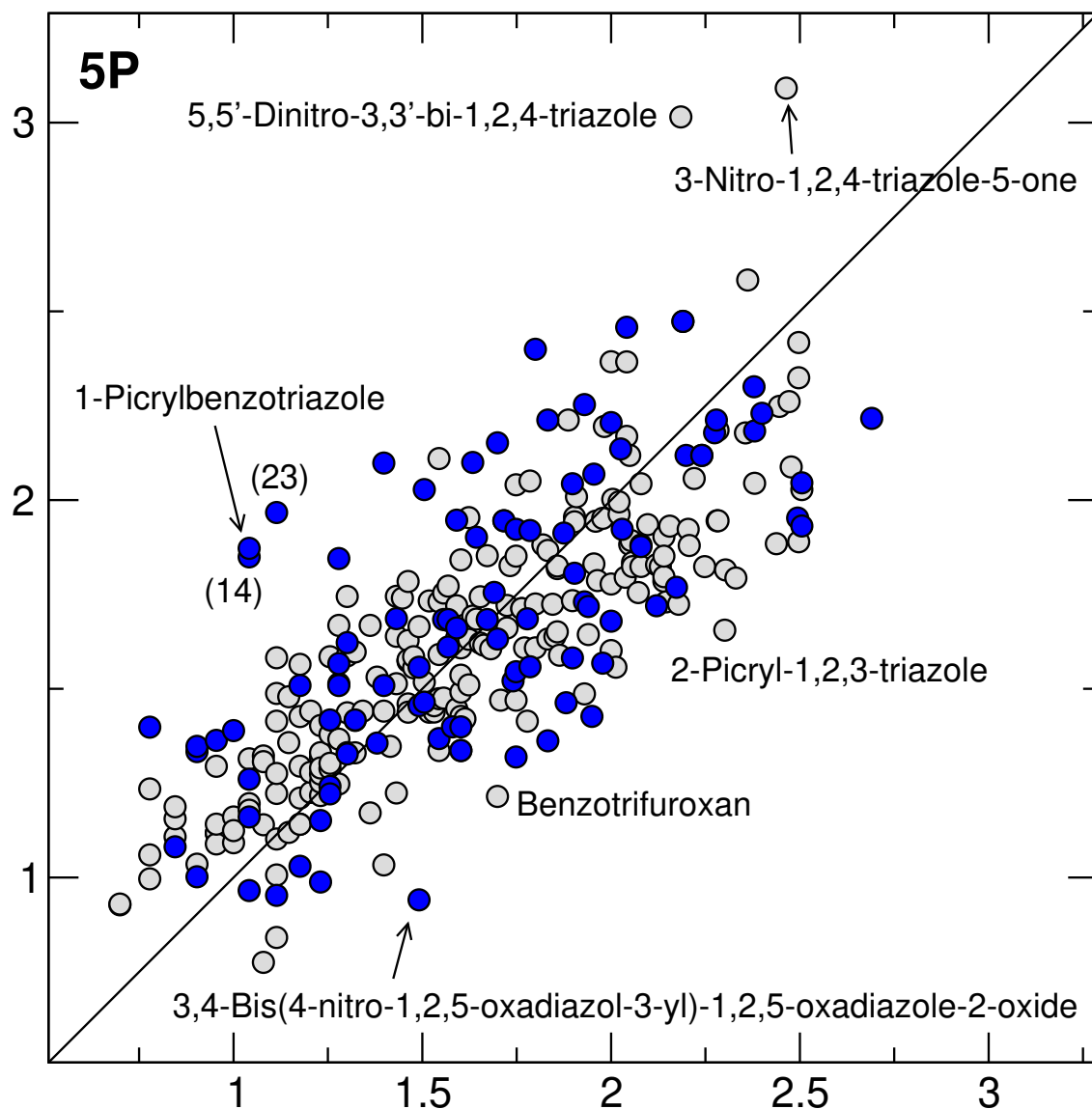


Figure 3.6. Modèle Mod-5P (5 paramètres ajustables). Le logarithme de la sensibilité à l'impact calculée est tracé en fonction du logarithme de la sensibilité à l'impact expérimentale. Les molécules ayant servies à l'entraînement sont représentées par des cercles gris tandis que celles ayant servies au test sont représentées par des cercles bleu.

3.4. ÉLIMINATION DES PARAMÈTRES SUPERFLUS

Maintenant délesté de deux paramètres ajustables, le présent modèle n'en comporte plus que quatre : la fraction d'énergie η absorbée, la vitesse de décomposition critique k_c , et les deux préfacteurs Z_{O-N} et Z_{N-N} . L'exposant 4 de la loi en puissance est difficilement exprimable en terme de grandeur physique tant il dépend de la relation choisie par MATHIEU ET ALAIME. Cependant, le paramètre η et plus particulièrement les préfacteurs $Z_{\alpha-\beta}$ peuvent être exprimés à partir de plusieurs expressions

théoriques.

3.4.1. Préfacteurs

Les préfacteurs, dénotés $Z_{\alpha-\beta}$, désignent la fréquence de sollicitation du mécanisme réactionnel de la liaison $\alpha - \beta$. Dans le modèle initial, ceux-ci désignaient des fréquences relatives à la liaison C – NO₂ et étaient ajustés. Nous cherchons maintenant à s’affranchir de cet ajustement. La détermination de ces préfacteurs est réputée être une tâche complexe tant ceux-ci peuvent varier sur des ordres de grandeurs importants. Comme mentionné plus haut, il existe plusieurs façons de déterminer ces préfacteurs : les vibrations peuvent être traitées de façon classique (comme dans la Théorie de Veynard par exemple) ou quantique (comme dans la Théorie harmonique de l’état de transition par exemple). Cependant, lorsque l’on décrit seulement le mode réactionnel lié à une homolyse, ces deux expressions sont identiques [126], et le préfacteur est simplement identifié à la fréquence de la liaison. Ainsi, afin d’éviter le recours à un calcul fréquentiel pour chaque composé, nous cherchons à déterminer des préfacteurs transférables. Pour cela, nous effectuons des calculs fréquentiels sur les structures diatomiques C~N, N~N et O~N. Usuellement, des molécules à couches fermées sont utilisées, requérant l’ajout d’atomes d’hydrogènes. Cependant, l’ajout de ces atomes entraîne des difficultés dans l’interprétation des fréquences. En effet, les modes normaux sont alors des couplages de plusieurs modes vibrationnels locaux. Ainsi, nous relaxons les géométries avec différentes multiplicités afin de faire varier l’ordre de liaison et éviter l’introduction d’autres atomes. Nous aboutissons à une relation explicite entre $Z(l)$ la fréquence et l la longueur de la liaison. Le Tableau 3.4 met en évidence la relation entre la longueur de la liaison et sa fréquence.

Liaison	Fréquence	Distance	Nature	Relation
O – N	1928 cm ⁻¹	0.115nm	Double	$Z(l) = 53884.3 \times e^{-28.9577 \times l}$
	1363 cm ⁻¹	0.127nm	Simple	
	2394 cm ⁻¹	0.109nm	Triple	
N – N	1822 cm ⁻¹	0.120nm	Double	$Z(l) = 24412.3 \times e^{-21.4122 \times l}$
	823 cm ⁻¹	0.160nm	Simple	
	2119 cm ⁻¹	0.117nm	Triple	
C – N	1357 cm ⁻¹	0.135nm	Double	$Z(l) = 36110.8 \times e^{-24.2524 \times l}$
	580 cm ⁻¹	0.171nm	Simple	

Tableau 3.4. Relations entre la longueur d’une liaison O – N, N – N et C – N et leur fréquence respective.

Afin d'étudier la transférabilité des préfacteurs, nous devons vérifier que les groupes fonctionnels impliqués dans les mécanismes de décomposition sont caractérisés par des longueurs de liaisons relativement invariables. Dans le cas contraire, les préfacteurs ne seraient pas transférables d'une molécule à une autre car la fréquence associée serait trop variable. Pour l'ensemble du panel d'entraînement et de test, nous déterminons les longueurs des liaisons concernés par les mécanismes réactionnels et en déduisons les fréquences à partir des expressions déterminées dans le Tableau 3.4.

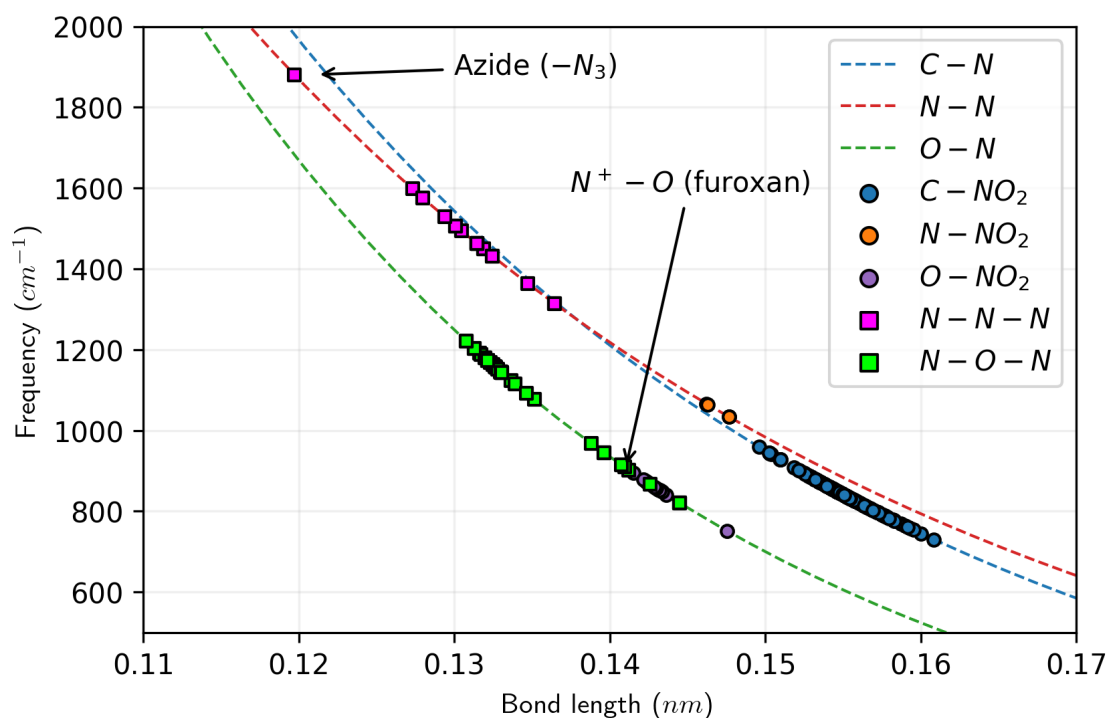


Figure 3.7. Fréquences des liaisons C — N, N — N et O — N en fonction de leur longueur. Les expressions analytiques de $Z(l)$ sont représentées par des tirets. Nous distinguons les mécanismes d'homolyse R — NO₂ (cercles) des mécanismes supplémentaires concernant les hétérocycles (carrés).

La Figure 3.7 met en évidence cinq groupes auxquels nous pouvons associer une fréquence caractéristique moyenne. En particulier, nous remarquons que la plupart des groupes sont plutôt compacts, suggérant une bonne transférabilité. Notons cependant l'exception des liaisons C — NO₂ dont le groupe semble plus étalé. Remarquons aussi que les liaisons N⁺ — O au sein des cycles furoxan semblent se comporter comme les liaisons O — NO₂. Ainsi, cinq préfacteurs transférables sont identifiés et correspondent aux valeurs moyennes de chaque groupement de points. Ceci est illustré par la Figure 3.8.

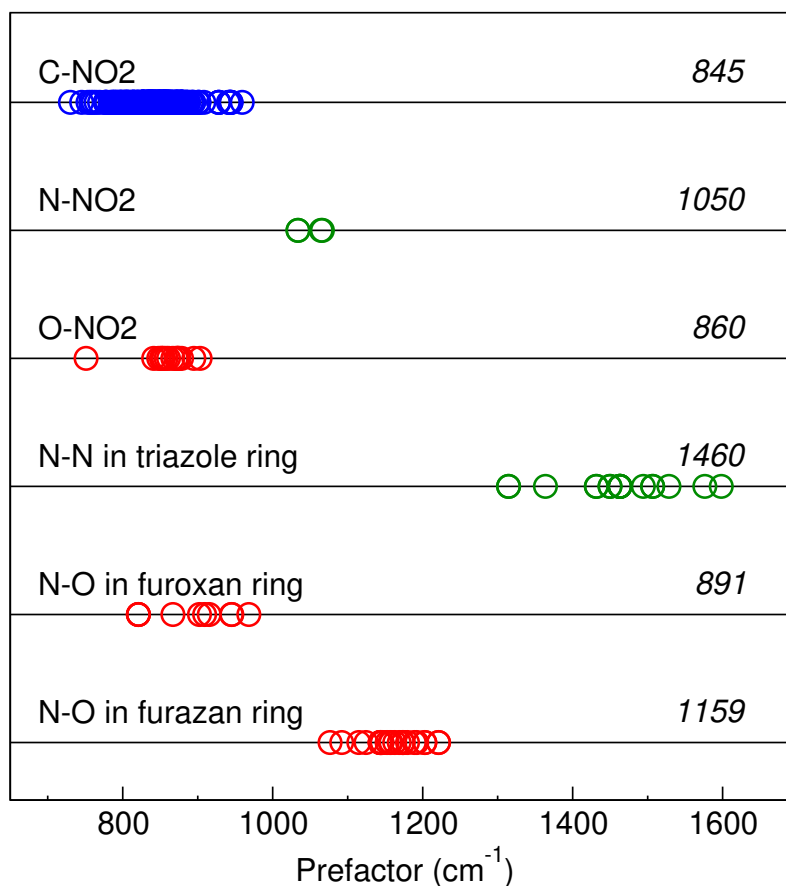


Figure 3.8. Répartition des fréquences de liaisons de l'ensemble des composés. Les fréquences (préfacteurs) transférables sont assimilées aux valeurs moyennes des groupements de points.

3.4.2. Paramètre η

Hormis les deux paramètres k_0 et n de la loi en puissance inverse supposée, la seule grandeur ajustable subsistant à ce stade dans l'expression de k est le paramètre η . En étudiant les valeurs ajustées de ce paramètre pour les modèles Mod-7P et Mod-5P, qui sont respectivement $\eta \simeq 17$ et $\eta \simeq 14$, nous constatons qu'elles sont très éloignées de celle supposée d'une fraction inférieure l'unité. Nous pouvons avancer plusieurs phénomènes, pas nécessairement concurrents, pouvant rendre compte de ces valeurs :

- i. Tout d'abord, la relation connectant la température effective locale à l'énergie dégagée lors de la décomposition repose sur le théorème d'équipartition de l'énergie. Implicitement, il est supposé qu'un équilibre thermique s'opère et que l'énergie se répartie de façon homogène sur l'ensemble des modes. Or, étant donné la brièveté d'application de la contrainte lors d'une mesure de sensibilité à l'impact, il est très probable que le système soit hors de l'équilibre lors de sa décomposition. Dans ce cadre, seuls certains modes pourraient être

excités thermiquement, conduisant à une localisation énergétique très forte sur ces derniers. Cette localisation sur certains modes pourrait alors être décrite par un coefficient $\eta \gg 1$.

- ii. La localisation de l'énergie au sein du système peut aussi être comprise à partir de la théorie des points chauds. Cette dernière suppose que l'énergie n'est pas répartie de façon homogène dans un système et qu'elle va s'accumuler près de défauts structuraux (notamment des pores). Ces derniers vont alors se trouver très échauffés par rapport au reste du système. De manière analogue au point précédent, une manière de décrire la différence entre la température locale et la température globale peut passer par la définition d'un coefficient $\eta \gg 1$.
- iii. Dans l'ensemble des cas, le coefficient η pourrait être défini à partir du ratio de l'énergie volumique disponible localement et l'énergie volumique disponible globalement $\eta \simeq \bar{E}_{\text{local}} / \bar{E}_{\text{global}}$. Ainsi, plus la localisation serait important et plus le coefficient η prendrait des valeurs très supérieures à l'unité.

En supposant que l'énergie disponible localement est répartie sur f degrés de liberté, la relation entre énergie et température est donnée par la relation 3.6.

$$T \simeq \frac{E_c}{Rf} \quad (3.6)$$

Pour simplifier, nous posons arbitrairement que l'énergie doit être répartie sur un degré de liberté (associé au mode réactionnel), c'est-à-dire que $f = 1$. Ceci revient donc à poser $\eta = 3N$ où N désigne le nombre d'atomes.

3.4.3. Mod-2P : application des améliorations à Mod-5P

Nous remarquons que l'ensemble des composés sont bien prédits et que seulement quelques exceptions viennent le dégrader. Il reste statistiquement comparable (bien que légèrement moins performant) aux modèles Mod-7P et Mod-5P, comportant sept paramètres ajustables, avec un RMSE = 0.34 contre un RMSE = 0.3. Les valeurs ajustées sont présentées dans le Tableau 3.5. Dans la suite, ce modèle sera désigné par l'acronyme Mod-2P (aussi écourté 2P).

Grandeur	Valeur ajustée	Déviaton
k_c	1.08×10^{12}	$\pm 6 \times 10^{10}$

Tableau 3.5. Paramètre ajusté de Mod-2P.

3.5. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette section, nous discutons de l'ensemble des résultats. Rappelons que nous désignons le modèle initial à sept paramètres par l'acronyme Mod-7P, le modèle intermédiaire à cinq paramètres Mod-5P et le modèle final à deux paramètres Mod-2P. Les paramètres optimisés pour l'ensemble des trois modèles sont représentés dans le Tableau 4.1. Les statistiques (RMSE et R^2) sont calculées sur le panel de test.

–	Modèles	Mod-7P	Mod-5P	Mod-2P
Statistiques	RMSE	0.3	0.33	0.34
	R^2	0.53	0.48	0.44
Paramètres	k_c	0.342	0.322	1.08×10^{12}
	Z_{C-N}	1*	1*	–
	Z_{N-N}	1.42	1.620	–
	Z_{O-N}	1.36	1.126	–
	η	16.5	14.156	–
	$E_{N_2}^\ddagger$	120	–	–
	E_{NO}^\ddagger	208	–	–

Tableau 3.6. Récapitulatifs des grandeurs statistiques et des paramètres ajustés associés à chaque modèle (Mod-7P, Mod-5P et Mod-2P). En outre, l'exposant n est fixé à 4 pour l'ensemble des modèles.

Nous focalisons principalement la discussion sur le modèle Mod-2P pour lequel nous avons simplement $k_0 = 36 \text{ cm}^{-1}$ ($1.08 \times 10^{12} \text{ Hz}$) et $n = 4$, conduisant à l'expression 3.7.

$$\log(h_{50}/\text{cm}) = 110.8 - 4 \times \log(k) \quad (3.7)$$

Les prévisions des valeurs h_{50} pour l'ensemble des composés sont représentées sur la Figure 3.10. Initialement, le modèle Mod-7P (Figure 3.1) présentait quelques points pathologiques (notamment le 1-picryl-1,2,3-triazole dont la sensibilité à l'impact était estimée à 188cm alors qu'elle est de 11cm) qui contribuait à la forte dégradation de sa robustesse statistique. Cependant, ce modèle donnait de très bonnes prévisions sur les composés nitrés. Afin d'expliquer les fortes déviations obtenues pour certains composés présentant des hétérocycles azotés, nous avons cherché l'ensemble des mécanismes réactionnels possibles. En particulier, nous avons montré que certains cycles comme les triazoles présentaient des mécanismes, comme l'ouverture du cycle, beaucoup plus favorables que le départ du $-\text{NO}_2$. L'inclusion de ces nouveaux mécanismes permirent d'aboutir au modèle Mod-5P (Figure 3.6), dénué d'énergies d'activation ajustées. Ces corrections permirent notamment d'abaisser drastiquement les sensibilités calculées de certains composés énergétiques dont la sensibilité

était largement sous-estimée. Statistiquement, il présente une déviation légèrement supérieure au modèle Mod-7P, comme illustré sur la Figure 3.9.



Figure 3.9. RMSE (Root Mean Square Error) des différents modèles (Mod-7P, Mod-5P et Mod-2P) sur les panels d'entraînement et de test. Naturellement, les déviations sur le panel d'entraînement sont moins grandes que sur le panel de test. La transition du modèle Mod-7P au modèle Mod-2P est accompagnée d'une légèrement augmentation des RMSE sur les panels, passant de 0.3 à 0.34.

Comme le modèle Mod-7P, le modèle Mod-5P repose sur de nombreux paramètres d'ajustement, possiblement *sloppy*, rendant difficile l'interprétation des résultats et des valeurs des différents paramètres. En effet, l'ajustement de ces paramètres ne suit pas réellement de logique physique et seule la minimisation d'une erreur statistique est recherchée. Dans les modèles Mod-7P et Mod-5P, les préfacteurs étaient ajustés. Cependant, nous avons remarqué (voir Figure 3.8) qu'il était possible de dériver une expression reliant la fréquence d'une liaison à sa longueur (voir Tableau 3.4). Ceci nous a permis de montrer que les liaisons des différents composés se répartissaient autour de longueurs caractéristiques que nous pûmes ensuite convertir en fréquences caractéristiques. Nous avons ainsi abouti à la définition de six préfacteurs transférables, permettant de nous affranchir de deux paramètres ajustables. Le troisième paramètre ajustable permettait de décrire l'abaissement de la barrière d'énergie potentielle dans le régime de décomposition. Nous avons montré que nous pouvions le fixer à l'unité sans drastiquement dégrader la robustesse statistique du modèle.

Toutes ces considérations conduisent à l'établissement du modèle Mod-2P, dont les prévisions sont représentées sur la Figure 3.10 et où le panel d'entraînement est représenté par les cercles gris tandis que le panel de test est représenté par les cercles bleu. Nous y introduisons les abréviations suivantes : 1-PicBT = 1-Picryl ben-

zotriazole; 2-Pic-1,2,3-T = 2-Picryl-1,2,3-triazole; BNOOO = 3,4-Bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide, NTO = 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one, ETN = Erythritol tetranitrate. Les structures des composés (14), (15), (16) and (23) sont illustrées sur la Figure 3.11.

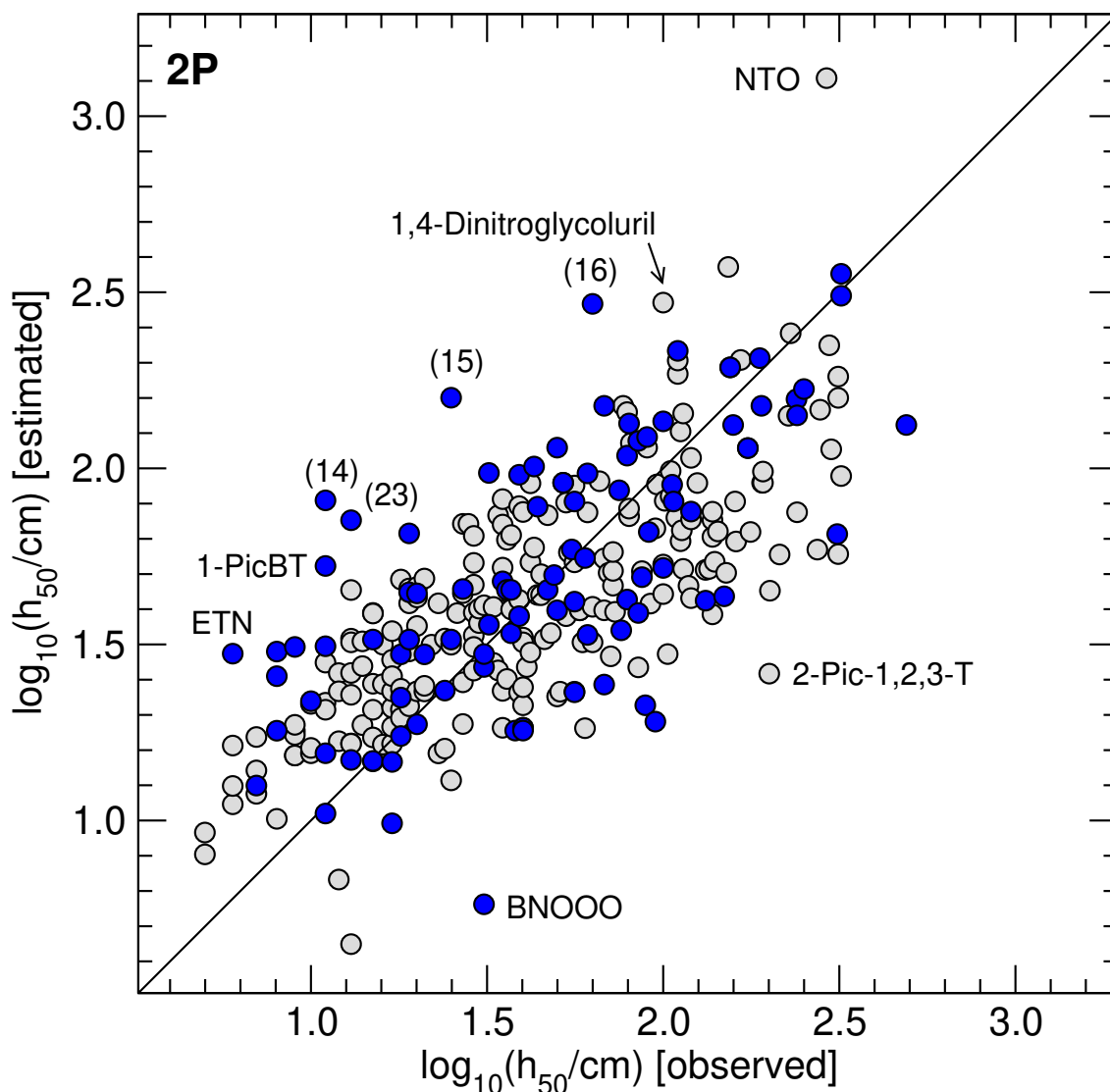


Figure 3.10. Sensibilités à l'impact calculées avec Mod-2P en fonction des sensibilités expérimentales.

Partant du modèle Mod-7P vers le modèle Mod-2P, nous constatons une légère augmentation du RMSE (*Root Mean Square Error*). En effet, celle-ci passe de 0.316 à 0.339 sur le panel de test. Ceci caractérise une déviation typique d'un facteur deux entre les sensibilités calculées et les sensibilités expérimentales. Après une étude plus approfondie des résultats, nous notons que le modèle Mod-2P échoue de manière similaire à Mod-7P, à prévoir la sensibilité de certaines structures. En particulier, les sous-estimations les plus importantes dans les prévisions de Mod-2P sont dues

à des dérivés de triazoles et de glycoluriles (composés (14), (15) et (16) provenant de [184]). Les structures dont la sensibilité expérimentale est plus importante sont représentées par sur la Figure 3.11.

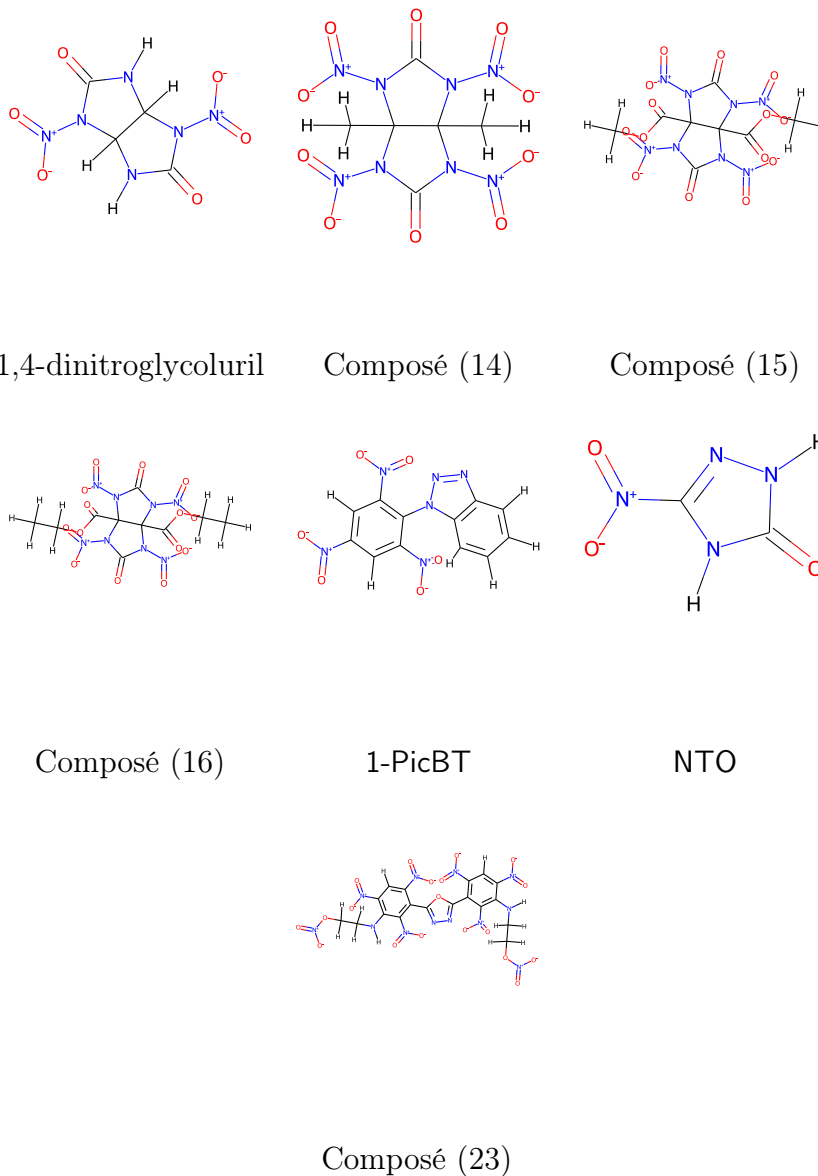


Figure 3.11. Composés dont la sensibilité expérimentale est bien plus importante que celle prédite par le modèle Mod-2P.

La sensibilité des composés dérivés du glycolurile peut en partie s'expliquer par le départ des substituants attachés aux deux carbones centraux. Ces composés comportant des protons labiles, des mécanismes intra-moléculaires ou inter-moléculaires dans les phases condensées peuvent faire intervenir des transferts de protons et former de l'acide nitreux (départ du groupement $-HONO$). Ces transferts de protons sont généralement peu favorisés lorsque nous effectuons des calculs de chimie

quantique dans la phase gaz. Cependant, dans des phases condensées, de nombreux résultats [139] montrent que ces réactions sont bien favorisées.

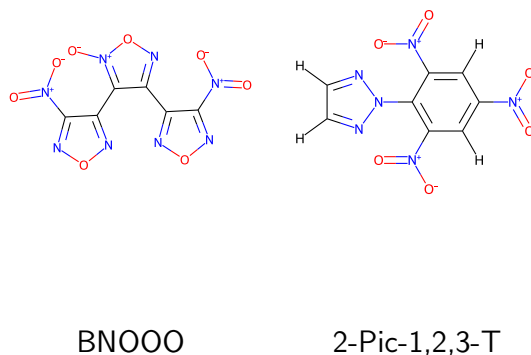


Figure 3.12. Composés dont la sensibilité expérimentale est bien moins importante que celle prédite par le modèle Mod-2P.

En revanche, les composés dont la sensibilité expérimentale est bien moins importante que calculée (représentés sur la Figure 3.12) ne présentent généralement pas de déficit en protons labiles (hydrogènes susceptibles d'être transférés). Les derniers points évoqués mettent en évidence la nécessité d'explorer l'espace réactionnel associé à la phase condensée. En plus de cela, l'une des principales limitations du modèle Mod-2P repose notamment sur le calcul de la cinétique, et de la constante de vitesse associée. En effet, il est supposé que les mécanismes réactionnels limitant la décomposition sont systématiquement associés à la première étape réactionnelle, généralement assimilée à une homolyse. Or, des observations récentes lors de simulations de dynamique moléculaire [139] viennent contredire l'hypothèse de l'existence d'une liaison « gâchette » (*trigger bond*). Ainsi, une meilleure description de la cinétique de décomposition apporterait des éléments décisifs aux voies permettant l'amélioration de la prévision des sensibilités.

3.6. CONCLUSION

La sensibilité à l'impact étant une grandeur représentant un enchevêtrement de mécanismes complexes, sa prévision par des moyens autres que l'expérience est un défi de taille. Nous sommes partis d'un modèle semi-empirique développé par MATHIEU et ALAIME, s'appliquant à une large gamme de matériaux énergétiques, pouvant être considéré comme l'un des plus généraux de la littérature. Reposant sur sept paramètres ajustables, l'idée était de s'affranchir peu à peu de cet empirisme par le calcul de ces paramètres à partir de grandeurs cinétiques et thermodynamiques, afin d'aboutir à une expression *ab initio* de la sensibilité à l'impact. Nous avons

montré qu'en conservant la loi de comportement initiale supposée, il était possible de se ramener à une expression reposant que sur un unique paramètre d'ajustement. Statistiquement, les déviations calculées étaient légèrement plus importantes pour Mod-2P que Mod-5P et Mod-7P sur le panel de test. Cependant, l'expression 3.8 apparaît comme robuste compte-tenu de son faible recours à l'empirisme.

$$\log(h_{50,cm}) = 110.8 - 4 \times \log(k) \quad (3.8)$$

Finalement, soulignons les deux points importants de ce chapitre :

- i. Les erreurs importantes commises par Mod-7P s'expliquent par des hypothèses trop simplistes concernant les mécanismes ;
- ii. La constante de vitesse k estimée de manière *ab initio* suffit à l'estimation de la sensibilité à l'impact (dans le cadre de l'expression 3.8).

3.7. PERSPECTIVES

Nous tenons à souligner le fait que l'ensemble des modèles, allant de Mod-7P à Mod-2P, ne font aucune hypothèse sur la nature de la contrainte appliquée. De ce fait, il est tentant de chercher à l'appliquer à d'autres critères de sensibilité. Nous supposons que les relations entre les critères χ_{50} et la constante de vitesse k sont analogues à Mod-2P, données par 3.9.

$$\frac{\chi_{50}(\text{unité})}{\chi_0} = \left(\frac{k_0}{k} \right)^4 \quad (3.9)$$

Malheureusement, les bases de données ne sont pas aussi fournies et homogènes que celle de sensibilités à l'impact collectée par MATHIEU ET ALAIME. Cependant, il est possible de tirer des tendances, dont les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3.7.

Sensibilité	RMSE	$k_0 \pm \sigma_{k_0}$	N_{tot}	N_{outside}^b	r_{Pearson}	p-valeur
Chaleur	0.88	$1.5 \times 10^{12} \pm 3.8 \times 10^{10}$	544	96 (17%)	-0.06	22%
Impact ^a	0.76	$8.4 \times 10^{11} \pm 2.3 \times 10^{10}$	325	49 (15%)	0.22	<1%
Friction	0.79	$1.5 \times 10^{12} \pm 4.7 \times 10^{10}$	266	34 (13%)	0.23	<1%
Décharge	0.71	$3.9 \times 10^{11} \pm 2.7 \times 10^{10}$	45	9 (20%)	0.22	19%

Tableau 3.7. Application de Mod-2P à d'autres critères de sensibilité.

Ici, nous précisons que :

- a) Les sensibilités à l'impact proviennent d'une base de données hétérogènes (ERL Type 12 et BAM) et ont été converties en énergie critique E_{50} (en joules).
- b) Les composés en dehors de l'enveloppe convexe est été sciemment écartés.

3.7.1. Interprétations statistiques

La difficulté consiste à interpréter ces résultats. Ces interprétations seront à prendre avec précaution étant donné les déviations (RMSE) relativement importantes.

En plus des déviations, nous effectuons quelques calculs statistiques afin de caractériser les qualités de chacune des corrélations. Pour cela, nous introduisons le coefficient de PEARSON et la p-valeur associée :

- La première permet de quantifier la qualité de la corrélation, c'est-à-dire la concordance entre les estimations et les expériences et sera notée r_{Pearson} .
- La seconde permet de quantifier la significativité statistique associée et sera désignée par le terme « p-valeur ».

Ainsi, une corrélation peut présenter une qualité importante, c'est-à-dire que son coefficient de PEARSON est élevé mais ne présente aucune significativité statistique. De ce cadre, la corrélation apparaît comme fortuite : les phénomènes décrits afin de procéder aux estimations ne sont pas suffisamment significatifs pour espérer représenter les phénomènes expérimentaux. Ainsi, lorsque la p-valeur est inférieure à 5%, alors il y a une forte présomption envers les hypothèses avancées. Dans le cas contraire, nous ne pouvons conclure quant à la pertinence des hypothèses faites.

Dans notre cas, nous notons que les hypothèses de Mod-2P décrivent partiellement les sensibilités à l'impact et à la friction (p-valeur < 1%) mais ne s'appliquent aux sensibilités à la décharge électrostatique et à la chaleur (p-valeur > 10%).

3.7.2. Interprétations phénoménologiques

Comme le critère χ_{50} est pondéré par un facteur d'échelle χ_0 , nous supposons que les critères varient sur une échelle équivalente et que seul le rapport k_0/k contient l'information de la contrainte et de l'aisance de décomposition.

A partir des valeurs prises par k_0 , nous pouvons supposer qu'il existe plusieurs régimes de contraintes. Ainsi, nous distinguons :

- Les régimes « rapides » : c'est-à-dire lorsque k_0 est petit.
- Les régimes « lents » : c'est-à-dire lorsque k_0 est grand.

Partant de ce principe, nous constatons que les sensibilités à la chaleur et la friction sont associées à un régime « lent », la sensibilité à l'impact à un régime « intermédiaire » et la sensibilité à la décharge à un régime « rapide ». Néanmoins, ces associations sont relatives et la reproduction de ces caractéristiques observées expé-

rimentalement peuvent relever du biais de confirmation. Ainsi, il reste difficile de conclure quant à la pertinence de cette analyse. Cependant, du fait de l'existence de tendances non-négligeables entre la constante de vitesse k et les différents critères de sensibilité χ_{50} , alors la propagation de la décomposition semble être un mécanisme prépondérant du phénomène de sensibilité.

Dans la suite de ce mémoire, nous chercherons à décrire plus finement l'ensemble des mécanismes physiques intervenant lors de l'agression d'un composé énergétique et *in fine* aboutirons à des expressions théoriques des différents critères de sensibilité.

CHAPITRE 4

MODÉLISATION DE LA DÉCOMPOSITION D'UN MATÉRIAU ÉNERGÉTIQUE

4.1. INTRODUCTION

La sensibilité des matériaux énergétiques est un phénomène multi-échelle. Concrètement, cela signifie qu'un grand nombre de mécanismes intervenant aux échelles macroscopique, mésoscopique et microscopique interagissent et participent à l'établissement d'un régime de décomposition auto-entretenu. Cependant, il est difficile de quantifier l'importance de ces mécanismes sur l'établissement de ce régime.

Ce régime de décomposition auto-entretenu, aussi dénommé « emballement thermique » intervient lorsque les phénomènes dissipatifs ne sont plus assez conséquents pour compenser la production d'énergie liée à la décomposition du système.

Celle-ci s'accumule donc rapidement et catalyse des phénomènes réactionnels hautement exothermiques. Un processus irréversible de rétroaction positive se met en place. Ainsi, il est possible de supposer qu'à mesure de l'évolution du système, ce dernier « perd » la mémoire de la contrainte initiale et se trouve seulement échauffé. Dans ce contexte, nous pouvons faire l'approximation d'une initiation purement thermique : la contrainte externe est assimilée à l'analogue d'une contrainte thermique et l'évolution du système peut simplement être décrite par l'équation de la chaleur tridimensionnelle.

Notons qu'en imputant la décomposition aux phénomènes seulement thermiques, nous décrivons des expériences proches de celles effectuées lors de mesures de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ou de ODTX (*One Dimensional Time to eXplosion*). Particulièrement, il a été montré mathématiquement que les mesures ODTX, lors desquelles un échantillon confiné était soumis à une forte contrainte thermique, étaient décrites par le phénomène d'emballement thermique [25]. Plus précisément, ces mesures sont décrites par les équations de la cinétique chimique en considérant un milieu homogène (*well-stirred hypothesis*). Ainsi, il est possible de s'affranchir d'une description du système dans l'espace [128].

Cependant, notons que cette description nécessite des grandeurs cinétiques déterminées lors de mesures DSC qui incorporent implicitement une multitude de mécanismes variés participant à la décomposition.

Dans ce chapitre, nous souhaitons décrire plus précisément l'ensemble des effets dynamiques intervenant lors de la sollicitation et de la décomposition d'un matériau énergétique. Il existe toute une zoologie de mécanismes catalysant ou freinant la décomposition du système et leur description apparaît donc nécessaire à la compréhension du phénomène de sensibilité. Particulièrement, les défauts [185] et les phénomènes de transitions de phase comme les changements d'états (fusion, vaporisation) contribuent de manière non-négligeable à la cinétique : les interactions des états de transition avec l'environnement peuvent avoir un effet stabilisant ou déstabilisant [186].

Nous proposons alors la dérivation d'un formalisme mathématique décrivant la propagation de la chaleur au sein d'un système. Celui-ci peut subir des transitions de phase. En particulier, nous faisons l'hypothèse que la décomposition se fait exclusivement dans les phases fluides, donnant ainsi un poids non-négligeable à la cinétique en phase liquide et au phénomène de fusion. La formation de points chauds au niveau des porosités est décrite par le mécanisme de « jetting » hydrodynamique lors duquel de la matière est projetée dans les vides, entraînant un échauffement intense par des phénomènes de friction. Après une revue de l'état de l'art, nous proposons dans une première section de décrire l'ensemble des phénomènes (décomposition, transition de phase, « jetting ») comme des phénomènes stochastiques puis dans une seconde section de dériver une équation d'évolution déterministe où l'on s'intéresse à une dynamique moyenne. Finalement, dans une troisième section, nous décrivons l'influence de chacun des paramètres sur la cinétique de décomposition et identifions les facteurs prépondérants.

4.2. ÉTAT DE L'ART

La plupart des contraintes employées, dans le cadre de l'étude des sensibilités des matériaux énergétiques, ne sont pas suffisantes pour entraîner la décomposition complète du système. En effet, celui-ci nécessite des mécanismes auto-entretenus intervenant *a posteriori* l'application de la contrainte. Ceci a notamment été illustré par JOSHI ET CHAUDHURI [187] dans le cas du RDX où l'initiation d'un cristal parfait nécessite l'existence d'un point chaud dont la durée de vie doit dépasser 25 ~ 30 ps pour une température de 2000 K.

Ainsi, il apparaît naturellement que l'établissement d'un régime de décomposition auto-entretenu est nécessaire. La théorie des « points chauds » traite l'initiation et l'allumage comme la possible évolution d'une entité nommée « point chaud ». Afin que celui-ci s'étende à l'ensemble du système, la vitesse de dissipation doit être moins importante que la vitesse d'échauffement. Dans ce cas, le système peut rentrer dans un processus de rétroaction positive. Ce phénomène, aussi appelé « emballement thermique » est très étudié dans l'ensemble du domaine des matériaux énergétiques.

4.2.1. Modélisation mathématique de l'emballement

La modélisation mathématique de l'emballement thermique trouve sa source dans les travaux pionniers de SEMENOFF en 1928 [188]. Celui-ci décrit l'évolution thermique d'un mélange réactif homogène confiné dans récipient dont les parois sont initialement chauffées à une température T_0 . SEMENOFF fait l'hypothèse que la consommation du fuel est négligeable sur l'initiation du système et que cette initiation est décrite par une réaction à une seule étape $\text{fuel} + \text{oxidant} \rightarrow \text{produits} + \text{chaleur}$. Partant de ces considérations, l'évolution du système est simplement décrite par une équation de la chaleur avec un terme source décrivant la génération interne de chaleur.

Après quelques manipulations algébriques, SEMENOFF aboutit notamment à l'expression 4.1 où θ désigne la température adimensionnée du système et δ le nombre de DAMKÖHLER. Ce dernier est une grandeur sans dimension définissant les conditions propres à la réaction étudiée. Plus précisément, et afin de décrire la déplétion thermique par conduction, δ est identifié au nombre de DAMKÖHLER « en transfert thermique » : celui-ci désigne alors le rapport du flux de chaleur dégagé par la réaction sur le flux de chaleur évacué par conduction^{4.1}.

Concrètement, celui-ci peut être plus simplement écrit comme $\delta := \tau_c / \tau_e$ où τ_c désigne le temps caractéristique de conduction et τ_e le temps caractéristique d'initiation. La température adimensionnée est définie par $\theta := \beta(T - T_0) / T_0$ où $\beta := E^\ddagger / R T_0$ est l'énergie d'activation adimensionnée, T la température du mélange et T_0 la température imposée au mélange. De même, un temps adimensionné $\tau := t / \tau_e$ est aussi introduit.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = e^\theta - \delta^{-1} \theta \quad (4.1)$$

4.1. Le nombre de DAMKÖHLER, généralement noté Da , est un nombre sans dimension décrivant le rapport entre la cinétique réactionnelle (production thermique) et les phénomènes de transport (déplétion thermique). Ce nombre est particulièrement utilisé dans les domaines de la cinétique chimique et la combustion, et est généralement employé pour décrire le comportement des flammes.

Afin de décrire les différents régimes possibles, il est possible de s'intéresser aux états stationnaires de l'équation 4.1. Ces états stationnaires permettent de décrire le système lorsqu'il a atteint un équilibre thermique : la température ne varie plus ($\dot{\theta} = 0$), ce qui conduit à l'égalité 4.2.

$$\delta e^{\theta} = \theta \quad (4.2)$$

La solution de l'équation 4.2 est donnée par $\theta = -W(-\delta)$ où W désigne la fonction W de LAMBERT. Cette fonction présente un point de branchement en $\delta = 1/e$: il n'existe plus de solution réelle pour $\delta > 1/e$. Physiquement, ceci traduit l'inexistence d'états stationnaires : le système n'est pas stable sur des temps longs. Ainsi, il est possible de distinguer deux régimes distincts, chacun associé à une valeur δ . Dans le premier cas, lorsque $\delta > \delta_c$, il n'existe pas d'état stationnaire et le système explose. Dans le second cas, lorsque $\delta < \delta_c$, il existe un état stationnaire traduisant une cinétique de décomposition relativement lente. Comme mentionné plus haut, le coefficient critique est défini comme $\delta_c = 1/e$ (où $e \simeq 2.7$ est le nombre d'EULER) et correspond à une bifurcation propre à la fonction W de LAMBERT. A ce stade, il est important de préciser que cette bifurcation est un artefact et n'a pas de réalité physique : la température du système augmente exponentiellement et indéfiniment car il est supposé que la consommation de fuel est négligeable. La théorie de SEMENOFF a ensuite été généralisée par FRANK-KAMENETSKII en 1938 [189], en proposant de décrire explicitement les effets de conduction interne. Pour simplifier le problème, SEMENOFF avait initialement supposé que la conduction était simplement décrite par une fonction linéaire de θ . La conduction est alors simplement assimilée à des échanges entre un milieu (le système) et l'environnement, homogènes : c'est la loi de refroidissement (d'échauffement) de NEWTON. Cette description repose donc sur des hypothèses d'homogénéité assez drastiques. Or, une description rigoureuse du phénomène de conduction nécessite d'introduire $\Delta\theta$, le Laplacien de la température θ . Ceci conduit à l'expression 4.3.

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \delta^{-1} \Delta\theta + e^{\theta} \quad (4.3)$$

Contrairement à la théorie de SEMENOFF, la théorie de FRANK-KAMENETSKII prend explicitement en compte l'influence de la géométrie. Celle-ci est prise en compte à travers l'expression de Δ dans un système de coordonnées adapté : en fonction de l'ordre de symétrie n considéré, il est ainsi possible décrire un système possédant une symétrie plane ($n = 0$), une symétrie cylindrique ($n = 1$) ou une symétrie sphérique ($n = 2$). Selon les principes d'invariance, le système est

alors simplement décrit à partir d'une seule coordonnée spatiale. En développant l'opérateur Δ (4.4), nous notons ξ cette coordonnée spatiale. Nous avons donc : $\xi \equiv x$ ($n = 0$, coordonnées cartésiennes), $\xi \equiv r$ ($n = 1$, coordonnées cylindriques), $\xi \equiv r$ ($n = 2$, coordonnées sphériques).

$$\Delta\theta := \frac{1}{\xi^n} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^n \frac{d\theta}{d\xi} \right) \quad (4.4)$$

Ainsi, pour chaque ordre de symétrie, il est nécessaire de déterminer le nombre de DAMKÖHLER critique δ_c associé. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation stationnaire $\delta^{-1} \Delta\theta_m + e^{\theta_m} = 0$ et de rechercher le paramètre δ entraînant une bifurcation. Contrairement au modèle proposé par SEMENOFF, la résolution de l'équation des états stationnaires en prenant explicitement le phénomène de conduction thermique en compte doit être résolue afin d'identifier la valeur de δ_c pour laquelle il n'existe plus d'états stationnaires. Pour les cas $n = 0$ (symétrie plane) et $n = 1$ (symétrie cylindrique), il existe des solutions analytiques tandis que dans le cas $n = 2$ (symétrie sphérique), l'équation doit être résolue numériquement. Pour une symétrie plane, FRANK-KAMENETSKII trouve la solution analytique $\delta_c = 0.8785$. Pour une symétrie cylindrique, CHAMBRÉ propose en 1952 la solution analytique $\delta_c = 2$ [190]. Il n'existe pas de solutions analytiques dans le cadre de la symétrie sphérique. Cependant, une résolution numérique permet d'aboutir à $\delta_c = 3.3220$. L'évolution de θ_m , la température maximale atteinte par le système, est tracée en fonction de δ sur la Figure 4.1.

$$\frac{1}{\xi^n} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^n \frac{d\theta}{d\xi} \right) = -\delta e^\theta \quad (4.5)$$

La résolution de l'équation des états stationnaires 4.5 permet d'affirmer si le système atteint un équilibre thermique (solutions réelles) ou s'il est instable (solutions complexes). FRANK-KAMENETSKII a résolu l'équation 4.5 en posant $n = 0$ et en faisant varier le paramètre δ . La température maximale atteinte par le système θ_m est obtenue à partir de l'équation $d\theta/d\xi = 0$. Ensuite, le paramètre critique δ_c est identifié comme la valeur maximale prise par δ . Ainsi, lorsque $\delta \leq \delta_c$, l'équation des états stationnaires possède des solutions réelles : le système est stable et atteint un équilibre thermique. Cependant, lorsque $\delta > \delta_c$, l'équation des états stationnaires ne possède pas de solutions réelles : le système est instable et explose. La Figure 4.1 illustre donc les différentes relations obtenues entre θ_m et δ pour chacun des systèmes de coordonnées évoqués plus tôt.

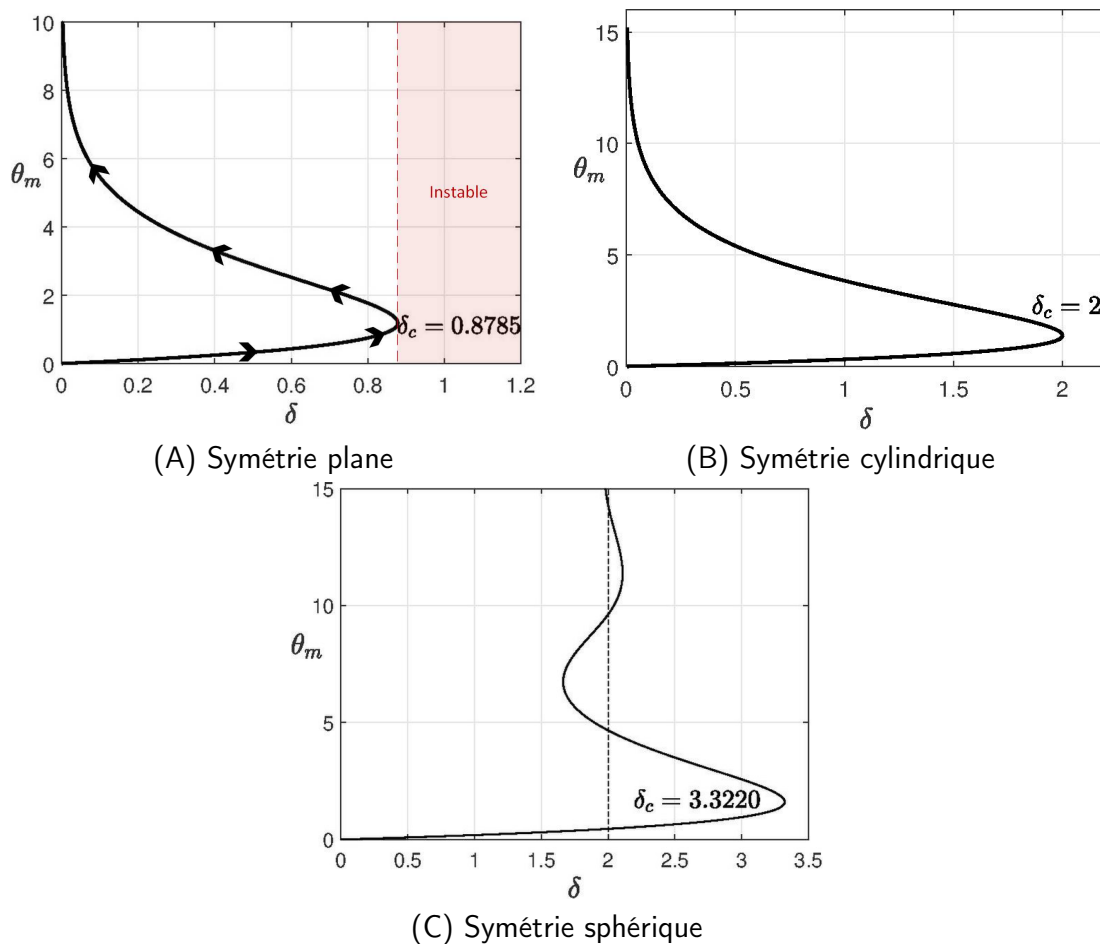


Figure 4.1. Solutions au problème de l'état stationnaire de FRANK-KAMENETSKII associées à différentes symétries : plane ($n = 0$), cylindrique ($n = 1$) ou sphérique ($n = 2$). Le nombre critique de DAMKÖHLER croît avec l'ordre de symétrie du système n . Nous notons que la fonction $\theta_m(\delta)$ possède systématiquement une solution réelle tant que $\delta \leq \delta_c$.

En rappelant que $\delta^{-1} = \tau_e / \tau_c$, nous soulignons le fait que les termes $\delta^{-1}\theta$ (SEMEOFF) et $\delta^{-1}\Delta\theta$ (FRANK-KAMENETSKII) décrivent l'intensité de la dissipation par rapport à la production d'énergie. Le phénomène d'emballement thermique décrit donc le comportement d'un système énergétique dont la vitesse de dissipation n'est pas assez conséquente pour contrebalancer la cinétique de décomposition, c'est-à-dire lorsque $\delta^{-1} < \delta_c^{-1}$. Comme, les théories de SEMENOFF et FRANK-KAMENETSKII décrivent l'application d'une contrainte thermique sur l'ensemble de la surface d'un matériau, alors elles permettent la description de la sensibilité thermique des matériaux énergétiques.

4.2.2. Emballement thermique au sein d'un point chaud

L'initiation thermique des matériaux énergétiques est généralement décrite à partir de la théorie des points chauds. Cette théorie stipule que l'énergie apportée au

système par une contrainte externe n'est pas distribuée de façon homogène et se retrouve localisée dans des hétérogénéités. Localement, il existe donc des zones intensément chauffées : ce sont les points chauds. Afin de concilier la description proposée par SEMENOFF et FRANK-KAMENETSKII et la théorie des points chauds, ZINN (1962) propose alors une relation entre la température d'un point chaud et son diamètre critique d_c [191]. Plus précisément, il s'agit de décrire la température nécessaire que le point chaud doit atteindre pour que celui-ci atteigne un régime de décomposition auto-entrenue en son sein. La relation explicite entre la température initiale du point chaud T_i et son diamètre critique d_c est donnée par 4.6.

$$d_c = \sqrt{\frac{25 \alpha C_p R T_i^2}{Q Z E^\ddagger} \exp\left(\frac{E^\ddagger}{R T_i}\right)} \quad (4.6)$$

Où α désigne la diffusivité thermique, C_p la capacité thermique, R la constante des gaz parfaits, T_i la température du point chaud, Q le contenu énergétique, Z le préfacteur et E^\ddagger l'énergie d'activation. Une illustration de la dépendance entre le diamètre critique d_c et la température initiale du point chaud T_i est proposée sur la Figure 4.2.

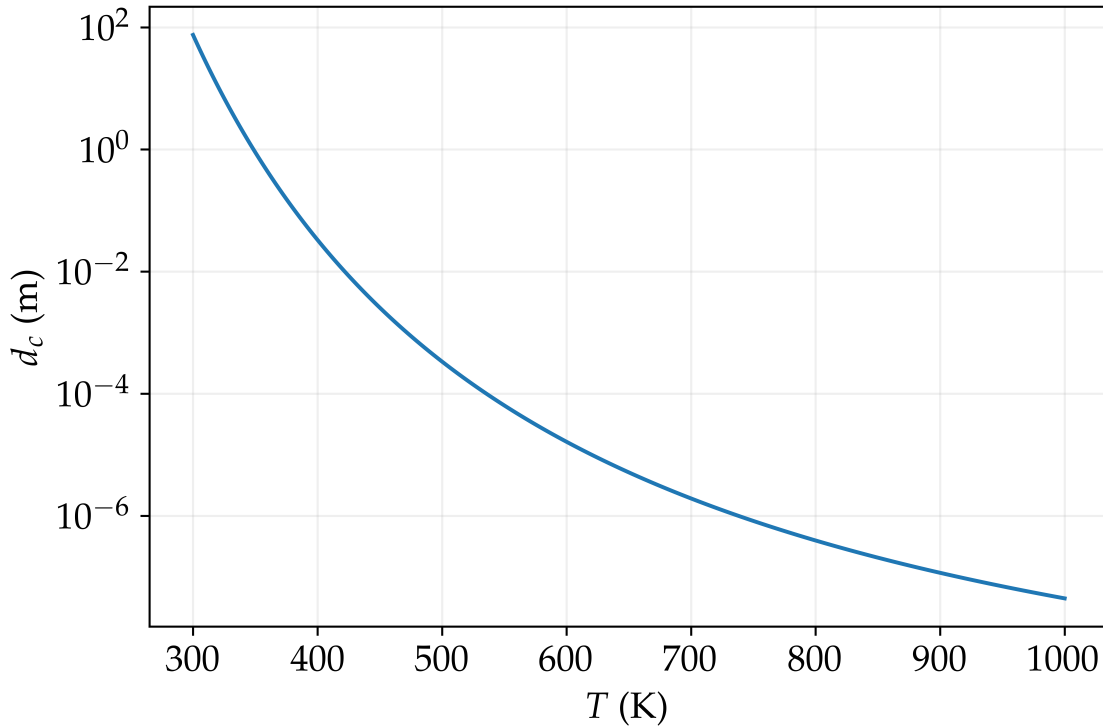


Figure 4.2. Évolution du diamètre critique d_c du point chaud en fonction de sa température. Celui-ci décroît exponentiellement avec la température initiale du point chaud.

En dépit du fait que le point chaud atteint son diamètre critique, il n'est pas nécessaire que la décomposition initiée en son sein se propage à son environnement proche et contribue à son expansion. En effet, nous pouvons distinguer deux conditions : la « survie » du point chaud, c'est-à-dire sa non-extinction, et l'expansion du point chaud. La condition de l'auto-entretien du point est donnée par l'expression 4.6 où un diamètre critique doit être atteint avec une certaine température. Cependant, il est plus difficile de dériver la condition nécessaire à l'expansion du point chaud. Ce point a notamment été discuté par ROSEN [192] dans le cadre de la propagation d'une vague de combustion laminaire (d'une flamme). Il montre notamment que l'existence de solutions stationnaires aux équations de propagation n'est pas systématiquement synonyme de solutions stables et dérive les conditions nécessaires à la stabilité des solutions. La condition de stabilité est donnée par l'expression 4.7. Partant de ce constat, les conditions dérivées par FRANK-KAMENETSKII pourraient être interprétées comme plus que suffisantes : l'emballement thermique pourrait ainsi se produire pour des valeurs de δ_c inférieures à celles inférées.

$$\frac{E^\ddagger T_\infty}{R T_{\text{steady}}^2} - r \leq \frac{1}{4} \left(\frac{\rho C_{p,m}}{\lambda} \times \frac{v^2}{k} \right) \quad (4.7)$$

Où E^\ddagger désigne l'énergie d'activation de la réaction limitante, T_∞ la température adiabatique du point chaud, R la constante des gaz parfaits, T_{steady} la température de l'état stationnaire, r l'ordre de la réaction limitante, ρ la masse volumique, $C_{p,m}$ la capacité thermique spécifique, λ la conductivité thermique, v la vitesse de la « vague » de combustion et k le taux associé à la cinétique limitante. Cette expression semble difficilement généralisable à l'étude de l'expansion des points mais donne des indications intéressantes.

Finalement, soulignons que des expressions reliant la température critique d'un point chaud $\theta_{m,c}$ au paramètre critique de FRANK-KAMENETSKII δ_c pour les symétries plane, cylindrique et sphérique ont été proposées MERZHANOV en 1966 [193][194].

$$\delta_c = \begin{cases} 2.66 \times \ln(\theta_{m,c})^{1.3} & (n = 0, \text{ planaire}) \\ 7.39 \times \ln(\theta_{m,c})^{0.83} & (n = 1, \text{ cylindrique}) \\ 12.1 \times \ln(\theta_{m,c})^{0.6} & (n = 2, \text{ sphérique}) \end{cases} \quad (4.8)$$

4.2.3. Implication des défauts dans la formation de points chauds

Afin de décrire l'emballement thermique des matériaux énergétiques à partir de

la théorie de points chauds, il est nécessaire de décrire leur expansion mais plus important encore, nous devons décrire la façon dont ils se forment. Ce point a notamment été discuté par BONNETT et BUTLER en 1996 [195]. Ceux-ci se forment aux niveaux des hétérogénéités structurales, notamment grâce à des mécanismes entraînant l'activation des pores. Notons que seules certaines sont susceptibles de conduire à l'apparition des points chauds, dont les pores à partir d'une certaine taille. Ces points ont notamment été récemment discutés dans le cadre des matériaux énergétiques par MATHIEU et BORGES [3]. Celui-ci intervient principalement lors de phénomènes de compression (onde de choc, impact). Selon WOOD ET AL. [196], le pore peut alors avoir :

- Un comportement viscoplastique lors de faibles compressions ;
- Un comportement hydrodynamique lors de fortes compressions.

L'influence de la taille du pore et de l'intensité de la contrainte sur le régime de déformation est illustré par la Figure 4.3.

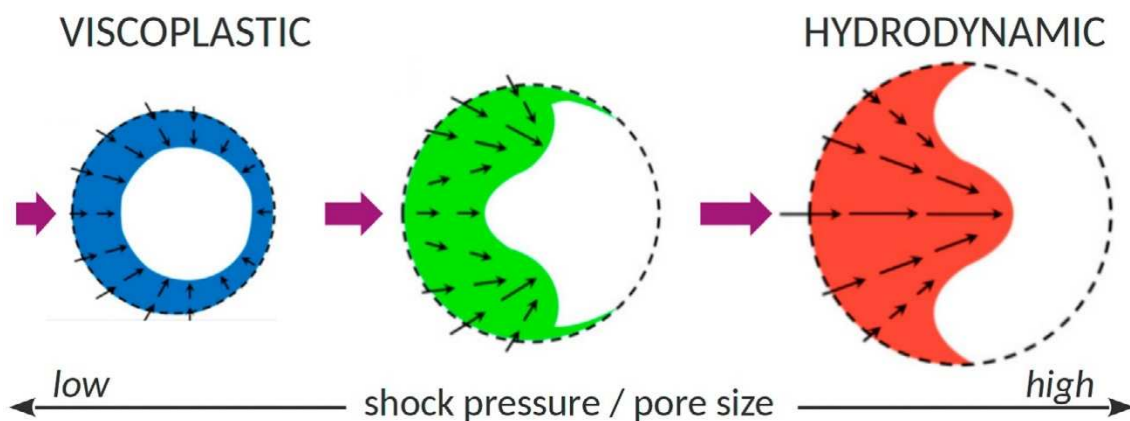


Figure 4.3. Dynamique d'effondrement d'un pore en fonction de l'intensité de la contrainte appliquée [3].

La matière ainsi comprimée dans l'hétérogénéité atteint des températures très élevées : c'est la naissance d'un point chaud. Afin d'illustrer ce phénomène, des simulations de *jetting* hydrodynamique ont été effectuées par SEN ET AL. [8] et permettent de mettre en évidence des zones d'échauffement intense suite au passage d'une onde de choc sur un défaut (en l'occurrence d'un pore). Dans le contexte d'une contrainte thermique, il est très probable que d'autres mécanismes soient à l'oeuvre.

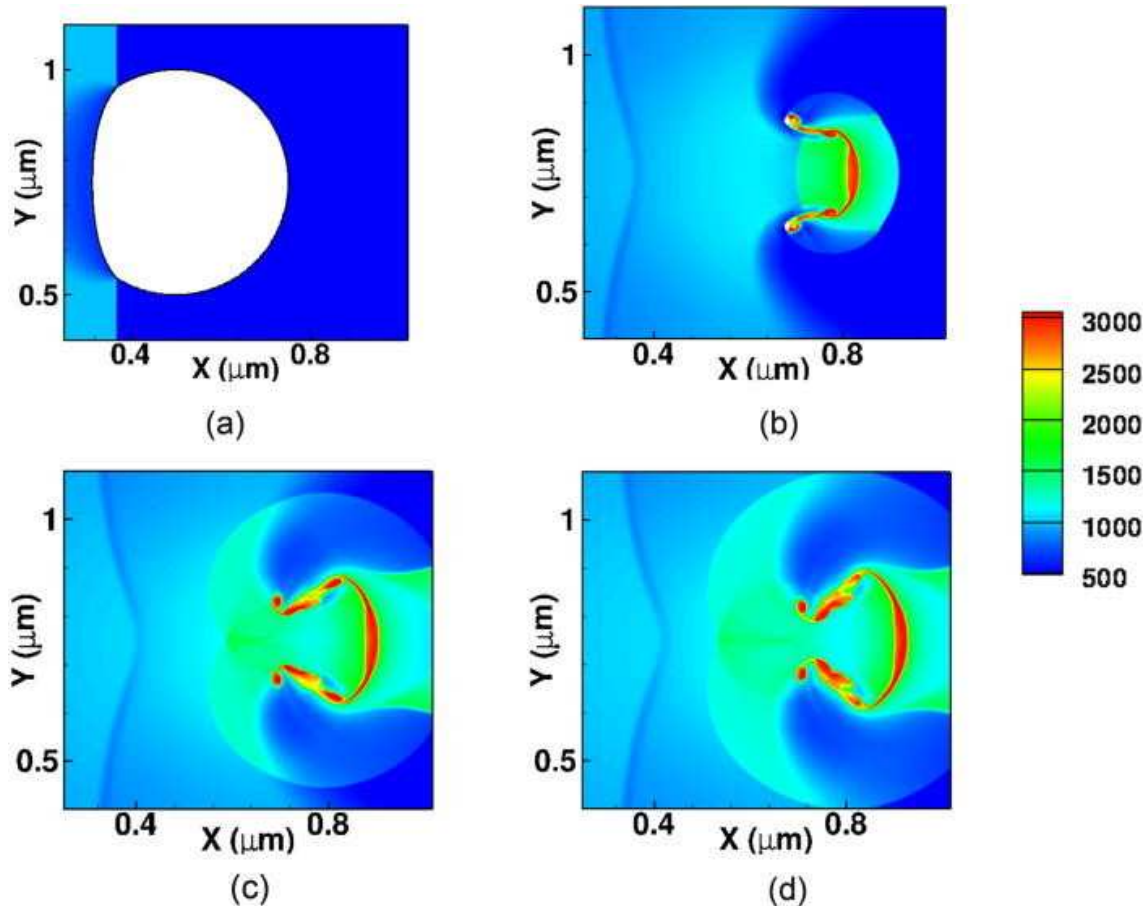


Figure 4.4. Illustration de la naissance d'un point chaud lors de l'effondrement d'un pore [8]. Une onde de choc vient compresser le pore et conduit à la création d'un jet de matière au sein du pore. S'en suit des phénomènes tourbillonnants au sein du pore, conduisant à des phénomènes de friction intense. Les zones intensément échauffées sont alors assimilables à des points chauds naissants.

Les défauts jouent un rôle majeur [197][198] dans la sensibilité des matériaux énergétiques, permettant dans certaines conditions l'apparition de points chauds qui lors de leur croissance participent à l'établissement d'un régime de décomposition auto-entretenu [199]. Leur influence est particulièrement préminente lorsque des contraintes mécaniques sont appliquées mais semble bien moindre pour d'autres contraintes, notamment thermiques [200].

4.2.4. Aspects cinétiques

Dans certains cas de figure, et notamment lorsque les contraintes sont associées à des dissipations thermiques conséquentes, le système se retrouve échauffé de façon plus ou moins homogène. Dans ce cadre, nous nous retrouvons dans une situation proche de celle décrite par SEMENOFF et FRANK-KAMENETSKII. En particulier, il a été montré que la théorie de FRANK-KAMENETSKII permettait de retrouver des

températures critiques proches des mesures expérimentales obtenues par le protocole « *One-Dimensional Time to eXplosion* » (ODTX) [201], sans supposer le moindre paramètre cristallin, ni expliciter le moindre changement de phase. Notons cependant que les applications numériques s'appuient sur des paramètres cinétiques provenant de mesures expérimentales de DSC. Ainsi, de nombreux effets être implicitement considérés.

S'affranchissant de données expérimentales, des résultats encourageants ont été obtenus par MATHIEU ET AL. lors de la modélisation des températures « onset » de décomposition seulement à partir de calculs de chimie quantique des énergies des barrières de potentiel [202]. Particulièrement, il est supposé que la température « onset » de décomposition déterminée avec une vitesse de chauffe v dépend explicitement de sa valeur obtenue avec une vitesse infinitésimale $v \rightarrow 0$. Le modèle assimile la cinétique à une unique réaction décrite par une loi d'ARRHENIUS, et donc par un préfacteur et une énergie d'activation. Ce préfacteur est traité comme une variable ajustable. Ainsi, le modèle, représenté par l'expression 4.9, repose sur deux paramètres d'ajustements : l'un décrivant le préfacteur et la cinétique critique et l'autre décrivant l'influence de la vitesse de chauffe.

$$T_{\text{onset}} = \alpha_1 \frac{E^\ddagger}{k_B} + \alpha_2 \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (4.9)$$

Il est intéressant de souligner que le modèle ne fait aucune hypothèse d'un régime particulier, et que la température n'est aucunement associée à l'énergie libérée lors de la décomposition. Notons que ce modèle se passe de la description de nombreux phénomènes intermédiaires, dont les transitions de phase. Une meilleure description de la cinétique de décomposition ainsi que la détermination de la cinétique critique peuvent être obtenues grâce à la dynamique moléculaire [77][140]. Cependant, cette dernière nécessite des données cristallines dont l'estimation théorique reste prohibée par le coût numérique malgré de récentes avancées [180].

Qu'elle soit l'explication principale ou secondaire de la sensibilité, la cinétique de décomposition a quelle que soit la description un rôle prépondérant. Ceci est particulièrement illustré par les théories de l'emballement thermique qui permettent de reproduire des expériences ODTX sans faire appel à une description de la microstructure et des défauts.

4.2.5. Bilan

Finalement, comme souligné par TSYSHVSKY ET AL. [203], il n'existe à ce jour aucun modèle physique décrivant précisément l'ensemble des mécanismes sous-

jacents aux sensibilités des matériaux énergétiques, malgré la grande variété de modèles proposés dans la littérature. Cependant, de nombreux indices montrent que la décomposition, et *in fine* la sensibilité, semble dépendante de phénomènes principalement de nature thermique. Ce constat est la principale motivation à la suite des éléments développés dans ce chapitre. L'idée est de décrire l'évolution de la température d'un système non-idéal et d'étudier l'influence de chacun des grandeurs et mécanismes sur sa sensibilité. La décomposition étant un phénomène aléatoire, l'évolution est d'abord traité comme un phénomène stochastique. En pratique, nous souhaitons aboutir à une description déterministe et avons recours pour cela à plusieurs approximations que nous détaillerons. Finalement, une étude paramétrique sera menée afin de vérifier le bon comportement du modèle mais aussi de quantifier le rôle de chaque mécanisme sur la sensibilité.

4.2.6. Perspectives pour d'autres travaux

En reprenant la condition 4.7 dérivée par ROSEN, nous proposons quelques perspectives en dehors du cadre de cette thèse qui mériterait, à notre sens, plus ample considération.

L'auto-entretien d'un point chaud désigne l'emballlement thermique local. Les conditions nécessaires à cet emballlement local sont déterminées à partir de la condition $\dot{\theta} = 0$, plus particulièrement à l'inexistence de solutions. Or, la condition d'expansion d'un point chaud pourrait être mieux décrite à partir de l'annulation de dérivées d'ordre supérieur de θ , qui permettrait de décrire explicitement un changement de régime. Ceci pourrait permettre d'aboutir à des critères δ_c plus contraignant que ceux dérivés par FRANK-KAMENETSKII. Une condition plutôt intuitive pourrait s'exprimer à partir de l'expression 4.6 et postule que la température atteinte pour un diamètre critique $d_c^{(1)}$ est supérieure à celle nécessaire à l'auto-entretien d'un point chaud de diamètre critique $d_c^{(2)}$. Ceci conduirait ainsi à la condition $\Delta T \leq \chi \Delta Q$ où χ serait une grandeur dépendante de la cinétique et la dissipation.

4.3. DESCRIPTION STOCHASTIQUE DE LA DYNAMIQUE DE DÉCOMPOSITION

A l'échelle microscopique, nous pouvons considérer que la décomposition moléculaire est un phénomène aléatoire. Ceci est en partie dû à la distribution aléatoire des hétérogénéités au sein du matériau. Pour parvenir à une description analytique, il est nécessaire de moyenner ces distributions. Nous souhaitons décrire l'évolution

d'un échantillon constitué d'une collection de sous-systèmes (typiquement un volume moléculaire) susceptibles de subir plusieurs transformations.

4.3.1. Équation d'évolution d'un système modèle

Pour cela, nous devons établir l'équation d'évolution du système. Formellement, nous décrivons l'échantillon à partir du domaine $\Omega := \{(t, \mathbf{r}) : t \geq 0, \mathbf{r} \mapsto \mathcal{V}(\mathbf{r}) < +\infty\}$ où $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ décrit le domaine spatial. Nous faisons l'hypothèse qu'en toute généralité, l'évolution physique de cet échantillon est décrite par une équation de conservation 4.10 d'une variable ϕ qu'il conviendra d'identifier.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{v}) - S = 0 \quad (4.10)$$

Avec \mathbf{v} la vitesse de diffusion (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et S un terme source. Par analogie avec les travaux de SEMENOFF et FRANK-KAMENETSKII, nous souhaitons décrire l'initiation comme un phénomène thermique. Ainsi, nous décrivons l'évolution de la chaleur au sein du système. Pour cela, nous identifions la variable ϕ à l'énergie interne volumique du système ($\tilde{U} = U/V$). En décrivant la variation d'énergie interne uniquement à partir d'une variation de la température, nous aboutissons à l'expression 4.11.

$$\phi \simeq \int_{T_0}^T \rho C_{p,m} dT' \quad (4.11)$$

Ici, ρ désigne la masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et $C_{p,m}$ la capacité thermique spécifique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}$). Nous identifions alors la vitesse de diffusion $\mathbf{v} = \mathbf{j} / \phi$ avec \mathbf{j} le flux de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le flux devant décrire la diffusion de la chaleur au sein du système, celui-ci est assujéti à la loi de FOURIER^{4.2} où $\mathbf{j} = -\lambda \nabla T$ avec λ la conductivité thermique (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). En injectant l'expression de \mathbf{j} dans l'équation de conservation 4.10 et en faisant l'hypothèse que $\nabla \lambda \sim 0$, nous aboutissons à l'équation usuelle de la chaleur donnée par l'expression 4.12.

$$\rho C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial t}(t, \mathbf{r}) - \lambda \nabla^2 T(t, \mathbf{r}) - S(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (4.12)$$

C'est principalement le terme source $S(t, \mathbf{r})$ qui encode l'ensemble des informations concernant l'état du système (décomposition, porosité, état de la matière). Cependant, notons que les grandeurs thermodynamiques ρ , $C_{p,m}$ et λ reflètent aussi l'état de la matière.

4.2. Plus précisément, la loi de Fourier est purement phénoménologique mais peut être dérivée à partir de principes microscopiques. En particulier, en étudiant le mouvement Brownien, EINSTEIN a dérivé à partir de considérations statistiques une équation d'évolution où l'on identifie le terme de diffusion à $\mathcal{D} \nabla^2 \phi$ contraignant le flux à se comporter comme un gradient.

4.3.2. Considérations statistiques

Dans cette partie, nous souhaitons expliciter la forme du terme source $S(t, \mathbf{r})$. Celui-ci doit décrire l'ensemble des mécanismes entraînant la transformation du système. Parmi l'ensemble des phénomènes physiques possibles, nous souhaitons décrire les transitions de phase du système en plus de sa décomposition. Dans le contexte d'une description microscopique, ces phénomènes sont aléatoires. Cela signifie que le terme source $S(t, \mathbf{r})$ est assimilable à une variable aléatoire notée $\{\eta\}_{t \geq 0}$. L'équation 4.12 décrit alors l'évolution d'un système soumis à une source aléatoire : il s'agit d'une équation stochastique.

4.3.3. Établissement de la statistique de transformation

Il est usuel dans le formalisme de la physique statistique d'introduire la notion de moments et de cumulants afin de décrire des variables aléatoires. Ces quantités permettent de quantifier la dispersion, les fluctuations autour d'une valeur moyenne. Nous introduisons les notations $\langle \cdot \rangle$ et $\langle\langle \cdot \rangle\rangle$ afin de désigner respectivement les moments et les cumulants de variable ou combinaison de variables aléatoires.

Lorsque l'on cherche à décrire la forme d'une variable aléatoire, il faut au préalable déterminer la loi à laquelle elle est assujettie. Pour cela, nous pouvons nous inspirer des études statistiques menées sur les matériaux énergétiques. L'analyse de BRUCETON [40] est particulièrement utilisée dans le domaine. Celle-ci suppose que la décomposition suit une loi normale et peut ainsi constituer une première approximation pour notre problème. Nous posons donc que $\{\eta\}_{t \geq 0} \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$, c'est-à-dire que le terme source décrivant la décomposition suit une loi normale non-centrée, caractérisée par une espérance μ et une variance σ^2 . A partir de ce postulat, nous pouvons former la fonction d'auto-corrélation $\langle \eta(t, \mathbf{r}) \eta(t', \mathbf{r}') \rangle$. Cette fonction permet de décrire l'intensité de la corrélation entre une zone de l'échantillon (t, \mathbf{r}) et une autre (t', \mathbf{r}') . Globalement, plus ces zones sont éloignées dans le temps et l'espace, moins elles sont susceptibles de s'influencer mutuellement. Ceci est traduit explicitement par la fonction d'auto-corrélation à deux points définie par l'expression 4.13.

$$\langle \eta(t, \mathbf{r}) \eta(t', \mathbf{r}') \rangle = \Gamma(t, \mathbf{r}) \Gamma(t', \mathbf{r}') \cdot \frac{\exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right)}{\tau} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi}\right)}{\xi} \quad (4.13)$$

Nous introduisons $\Gamma(t, \mathbf{r})$ et $\Gamma(t', \mathbf{r}')$ les fonctions associées aux taux de décomposition dans les zones (t, \mathbf{r}) et (t', \mathbf{r}') , τ le temps d'auto-corrélation et ξ la distance d'auto-corrélation. Pour simplifier l'étude, nous pouvons assimiler l'échantillon à une collection de sous-systèmes complètement découplés. Dans ce contexte, chaque zone est supposée complètement indépendante d'une autre. Tant que le sous-système n'a pas subi de transformation explicite, nous pouvons supposer que les sollicitations passées n'ont pas de répercussions directes sur ses états futurs : c'est l'approximation markovienne. En faisant cette hypothèse, nous pouvons poser $\tau \rightarrow 0$ et $\xi \rightarrow 0$, c'est-à-dire que les distances et temps d'auto-corrélations sont nuls, et que le système n'échange de l'information qu'avec lui-même. C'est une hypothèse relativement grossière mais qui repose globalement sur les mêmes hypothèses que l'analyse de BRUCETON. Nous aboutissons à l'expression 4.14 qui décrit les fluctuations caractéristiques d'un bruit blanc.

$$\langle \eta(t, \mathbf{r}) \eta(t', \mathbf{r}') \rangle \simeq \Gamma(t, \mathbf{r}) \Gamma(t', \mathbf{r}') \quad (4.14)$$

4.3.4. Statistique moyenne de transformation

La résolution numérique des équations stochastiques nécessitent d'effectuer un grand nombre d'expériences numériques pour ensuite obtenir une dynamique moyenne. Plusieurs méthodes sont alors envisageables afin d'aboutir à la dynamique moyenne de décomposition :

- i. Effectuer un très grand nombre d'expériences numériques, en imposant des conditions strictement équivalentes, puis moyenner les résultats.
- ii. Considérer que chaque sous-système réalise la configuration la plus probable statistiquement. En d'autres termes, la moyenne s'effectue *a priori*.

La méthode (i) est la plus usuelle bien que la méthode (ii) soit bien moins coûteuse numériquement. Cette dernière repose sur l'hypothèse que le gap de JENSEN soit nul. Pour que celle-ci soit juste, il est nécessaire que l'égalité 4.15 soit vérifiée.

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \Delta T - \langle S(t, \mathbf{r}) \rangle \stackrel{?}{=} \left\langle \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \Delta T - S(t, \mathbf{r}) \right\rangle \quad (4.15)$$

Nous supposons que cette hypothèse est raisonnable dans notre cas. Il est ainsi possible de s'affranchir de ce caractère stochastique et de s'intéresser directement à une dynamique « moyenne » en moyennant les fluctuations des variables aléatoires.

Ceci revient à assimiler le terme source $S(t, \mathbf{r})$ à la valeur moyenne de $\{\eta\}_{t \geq 0}$, notée $\langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle$. Le terme source désigne ainsi le taux de décomposition du sous-système. Rappelons que nous avons d'ores et déjà une expression analytique pour la fonction d'auto-corrélation. En faisant l'hypothèse des petites fluctuations, nous aboutissons à l'égalité 4.16.

$$\langle \eta(t, \mathbf{r})^2 \rangle = \langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle^2 \quad (4.16)$$

Les fluctuations moyennes $\langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle$ représentent donc un taux de décomposition effectif. En particulier, celles-ci sont données par la distribution cumulative de la loi normale $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$. Finalement, nous identifions le terme source de l'équation 4.12 $S(t, \mathbf{r}) \simeq \langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle$.

4.3.5. Cinétique de décomposition

Dans l'ensemble de cette sous-section, nous nous sommes particulièrement intéressés au phénomène de décomposition. Cependant, nous pouvons faire l'hypothèse que l'ensemble des transformations peuvent être décrites de la même manière. Dans ce contexte, il est possible de décomposer le terme source $S(t, \mathbf{r})$ en une multitude de contributions. Rappelons que nous souhaitons décrire un système énergétique non-idéal pouvant subir des transitions de phase et comportant des défauts. Ainsi, le terme source peut être écrit comme 4.17.

$$S(t, \mathbf{r}) \simeq S_{\text{solide}}(t, \mathbf{r}) + S_{\text{liquide}}(t, \mathbf{r}) + S_{\text{gaz}}(t, \mathbf{r}) + S_{\text{défauts}}(t, \mathbf{r}) \quad (4.17)$$

Nous avons introduit l'énergie libérée lors de la décomposition en phase solide $S_{\text{solide}}(t, \mathbf{r})$, lors de la décomposition en phase liquide $S_{\text{liquide}}(t, \mathbf{r})$ et lors de la décomposition en phase gaz $S_{\text{gaz}}(t, \mathbf{r})$. L'énergie générée lors de l'activation des défauts est représentée par le terme $S_{\text{défauts}}(t, \mathbf{r})$. Dans cette sous-section, nous nous concentrons principalement sur les trois premiers termes, $S_{\text{solide}}(t, \mathbf{r})$, $S_{\text{liquide}}(t, \mathbf{r})$ et $S_{\text{gaz}}(t, \mathbf{r})$. Rappelons que nous avons obtenu $S(t, \mathbf{r}) \simeq \langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle$ où dans notre cas $\langle \eta(t, \mathbf{r}) \rangle \simeq \Gamma(t, \mathbf{r})$ avec $\Gamma(t, \mathbf{r})$ décrivant un taux de décomposition effectif du sous-système (t, \mathbf{r}) .

Nous souhaitons décrire la forme de cette fonction $\Gamma(t, \mathbf{r})$. Sachant qu'elle doit décrire l'évolution de la décomposition au sein du système, elle est intimement liée à la cinétique de décomposition. En particulier, au sens large, nous définissons une

relation explicite entre la probabilité d'évènement et le taux d'évènement, schématisée par l'expression 4.18.

$$\text{taux}(t_0, \mathbf{r}) = \frac{d}{dt} \text{Proba}(t, \mathbf{r})|_{t=t_0} \quad (4.18)$$

Dans notre cas, nous identifions ce taux à la constante de vitesse de réaction k . Comme nous considérons la décomposition comme un évènement unique, alors k a la dimension d'une fréquence (s^{-1}) et son assimilation à taux (s^{-1}) est cohérente. En toute rigueur, la cinétique de décomposition doit être décrite à partir d'une multitude de réactions. Cependant, nous considérons pour simplifier qu'il est possible d'assimiler la décomposition à une réaction apparente d'ordre un, c'est-à-dire se produisant en une seule étape. Dans ce contexte, la cinétique peut être décrite par la loi d'ARRHENIUS 2.1 et dépend uniquement de deux facteurs : la fréquence de sollicitation du chemin réactionnel de décomposition Z (en s^{-1}) et l'énergie nécessaire à la décomposition du sous-système E^\ddagger (en J/mol).

$$k(t, \mathbf{r}) \simeq Z \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT(t, \mathbf{r})}\right) \quad (4.19)$$

Nous avons maintenant l'expression analytique de la constante de vitesse de décomposition k . Nous pouvons dériver la forme de le taux de décomposition effectif $\Gamma(t, \mathbf{r})$. Nous reprenons la relation entre le taux et la probabilité d'évènement 4.18. Il est alors possible de former l'équation d'évolution sur la base de deux hypothèses différentes qui conduisent à des équations d'évolution distinctes, données par l'expression 4.20.

$$\begin{cases} \dot{\Gamma}(t, \mathbf{r}) = k(t, \mathbf{r}) & \text{(a)} \\ \dot{\Gamma}(t, \mathbf{r}) = k(t, \mathbf{r})N(t, \mathbf{r}) & \text{(b)} \end{cases} \quad (4.20)$$

Ainsi, dans le cas (a) où la variation de la population décomposée n'est pas explicitement prise en compte (Hypothèse de FRANK-KAMENETSKII), le taux de décomposition dépend uniquement de la constante de vitesse de décomposition, et la température du système peut croître indéfiniment. Cet artefact peut être résolu en considérant explicitement la variation de la population de molécules décomposées.

Dans le cas (b) où la variation de la population décomposée est explicitement considérée, le taux de décomposition dépend à la fois de la constante de vitesse de décomposition mais aussi de la population non-décomposée. Pour cela, nous introduisons la fonction $N(t, \mathbf{r})$ décrivant l'évolution de la population intacte de molécules au cours du temps. Elle est régit par l'équation d'évolution $\dot{N}(t, \mathbf{r}) = -k(t, \mathbf{r})N(t, \mathbf{r})$ conduisant à la solution $N(t, \mathbf{r})/N_0 = \exp(-\int_0^t k(\tau, \mathbf{r})d\tau)$.

La description physique la plus réaliste est représentée par le cas (b). Nous résolvons donc l'équation (b) et aboutissons à l'expression 4.21 de $\Gamma(t, \mathbf{r})$ décrivant le taux de décomposition effectif de la zone microscopique (t, \mathbf{r}) . Cette forme permet donc de généraliser la théorie de FRANK-KAMENETSKII.

$$\Gamma(t, \mathbf{r}) = k(t, \mathbf{r}) \exp\left(-\int_0^t k(\tau, \mathbf{r}) d\tau\right) \quad (4.21)$$

Il est difficile d'anticiper le comportement d'une telle expression. Cependant, nous pouvons intuitiver certains comportements pour des temps très courts et très longs et confronter l'expression 4.21 à une analyse asymptotique. Tout d'abord, pour les temps courts, c'est-à-dire lorsque $t \rightarrow 0^+$, la probabilité de décomposition ne doit pas dépendre de la population de molécules décomposées. C'est un comportement que nous retrouvons.

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \Gamma(t, \mathbf{r}) \simeq k(t, \mathbf{r}) \quad (4.22)$$

Ensuite, pour les temps longs, c'est-à-dire lorsque $t \rightarrow +\infty$, nous nous attendons à ce que la probabilité de décomposition tende aussi vers zéro. Ceci se comprend particulièrement bien si l'on considère qu'après un temps infini, le système s'est complètement décomposé. Encore une fois, c'est un comportement que l'on retrouve.

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \Gamma(t, \mathbf{r}) \simeq 0 \quad (4.23)$$

Les comportements pour les temps courts 4.22 et longs 4.23 de l'expression 4.21 sont donc en accord avec ce qui est attendu.

4.3.6. Description des transitions de phase

La cinétique de décomposition étant décrite, nous souhaitons maintenant décrire d'autres transformations que le sous-système peut subir. Afin de s'approcher du comportement d'un matériau réel, il est pertinent de considérer qu'il peut effectuer des transitions de phase. Dans le domaine des matériaux énergétiques, il est généralement admis que la décomposition en phase ordonnée (solide) est plus difficile que dans des phases désordonnées (liquide et gaz) : les degrés de liberté sont bien plus contraints et les mécanismes réactionnels se retrouvent fortement restreints.

La théorie des points chauds est séduisante de ce point de vue : elle explique qualitativement la décomposition au sein du *bulk* par l'existence de zones susceptibles d'être fortement échauffées et comprimées, pouvant alors subir des transitions de phase (fusion ou vaporisation). Ces zones, du fait de l'agitation thermique, sont bien moins contraintes et sont susceptibles de favoriser la cinétique de décomposition. Ainsi, il paraît naturellement de vouloir décrire qualitativement l'influence de ces transitions de phase sur la dynamique de décomposition.

En négligeant les effets de la pression, une transition d'état est un phénomène simplement résumable à l'atteinte de certaines conditions, en l'occurrence thermique. Ce comportement est relativement simple à modéliser.

A titre d'exemple, considérons deux états : S et L . Afin d'effectuer la transition de phase $S \rightarrow L$, le système doit atteindre la température $T_{S \rightarrow L}$. Partant de cette hypothèse, les populations S et L peuvent être simplement estimées à partir d'une fonction de Heaviside, et nous avons $\rho_S = 1 - \Theta(T - T_{S \rightarrow L})$ et $\rho_L = \Theta(T - T_{S \rightarrow L})$. Cependant, à l'échelle microscopique, ces phénomènes ne sont pas déterministes et sont caractérisés par une probabilité d'occurrence. Dans ce cadre, nous devons définir la fonction de distribution de la variable aléatoire décrivant le phénomène. Par simplicité, nous pouvons supposer qu'elle suit une loi normale $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ centrée autour de la température « moyenne » de transition de phase : des systèmes peuvent ainsi subir la transformation plus « tôt » ou « tardivement » que la moyenne.

Deux modélisations sont possibles : décrire les transitions de phase à partir de la cinétique de transition ou à partir de la température de transition.

4.3.6.1. A partir de la cinétique de transition

Dans le premier cas, nous nous rapprochons de la description de la décomposition. Cependant, soulignons que contrairement à la décomposition, les transitions de phase sont réversibles et ne peuvent donc pas être décrites à partir de l'expression 4.21. Pour cela, il est nécessaire d'avoir recours au formalisme de la thermodynamique. A l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'occupation de l'état L plutôt que S est donnée par l'expression 4.24.

$$\text{Proba}(S \rightarrow L) \simeq \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{S \rightarrow L}^\ddagger}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (4.24)$$

Ici, nous avons introduit $\Delta G_{S \rightarrow L}^\ddagger$ la différence d'énergie de GIBBS entre les deux phases, R la constante des gaz parfaits et T la température.

4.3.6.2. A partir de la température de transition

Une autre description exploite l'hypothèse que la variable aléatoire décrivant l'état du système suit une loi normale $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$. Dans ce contexte, sa fonction de distribution cumulative s'exprime à partir de la fonction d'erreur de GAUSS. La probabilité d'occuper l'état L plutôt que S est alors donnée par 4.25. Cependant, soulignons que cette expression fait explicitement intervenir la déviation standard σ , c'est-à-dire l'amplitude thermique autour de $T_{S \rightarrow L}$ dans laquelle peut intervenir la transition de phase. A notre connaissance, il n'existe pas de moyen fiable permettant de calculer ou d'estimer cette amplitude.

$$\text{Proba}(S \rightarrow L) \simeq \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \left(\frac{T - T_{S \rightarrow L}}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right] \quad (4.25)$$

Une amplitude raisonnable, basée sur nos simulations, pourrait être de l'ordre de $\pm 30^\circ\text{C}$.

4.3.7. Description de l'activation des défauts

Contrairement aux cristaux parfaits, les matériaux réels possèdent des défauts. Il existe plusieurs types de défauts : ponctuels, linéaires, planaires ou volumiques. Ces défauts ont une importance primordiale dans le domaine des matériaux énergétiques : ils sont supposés être à l'origine de leur sensibilité. Ainsi, décrire leur comportement et quantifier leur rôle permettrait des avancées conceptuelles importantes. L'étude de l'influence de ces défauts sur la sensibilité a déjà été menée [3] et il ressort que les défauts volumiques sont les principaux contributeurs. Pour simplifier, nous nous intéressons uniquement à un type de défauts volumiques nommé « pore ». Ces pores sont généralement considérés comme des sources potentielles de points chauds [191] et constituent donc un objet d'étude de choix. En première approximation, ceux-ci peuvent être considéré sphériques. Chaque pore est alors assimilé à une sphère creuse (*hollow sphere*) [204]. La formation de points chauds dans ces pores est alors due à la vaporisation de matière et à des phénomènes de friction. Dans la suite, nous désignerons ce phénomène par « l'activation ».

Contrairement aux transitions de phase qui sont des phénomènes thermodynamiques, l'activation des défauts comme la décomposition sont des phénomènes cinétiques. Nous faisons l'hypothèse que cette cinétique d'activation est descriptible à partir d'une loi d'ARRHENIUS. Si l'énergie d'activation peut alors être simplement identifiée à la différence d'énergie de GIBBS entre les deux états, la détermination du pré-facteur exponentiel est plus difficile.

Pour simplifier, nous considérons que les contraintes (température) sont directement liées à l'énergie cinétique des molécules. Cette énergie cinétique quantifie l'intensité des mouvements moléculaires et donc une fréquence de tentative de « détachement » du champ cristallin (interactions inter-moléculaires). Afin de relier la fréquence de sollicitation à l'énergie cinétique, nous posons que l'énergie cinétique moléculaire est égale à l'énergie potentielle élastique (de vibration). Ceci nous permet d'aboutir à l'expression phénoménologique 4.26 de l'activation des défauts.

$$k_{\text{activation}} = \sqrt{\frac{6Nk_B T}{ml^2}} e^{-\beta \Delta G^\ddagger} \quad (4.26)$$

Avec N le nombre d'atomes de la molécule, k_B la constante de Boltzmann, T la température, m la masse de la molécule et l représente l'espace libre autour de la molécule. Une rapide application numérique en employant des ordres de grandeurs raisonnables montre que la température nécessaire à l'application des défauts est comprise entre 350 K et 450 K. Cette estimation, est comme nous le verrons dans la suite, plutôt positive.

Une variante de l'expression peut être dérivée si l'on souhaite décrire l'activation des pores à partir des effets de pression. Ensuite, lorsque la molécule se retrouve vaporisée dans le pore, elle ne participe plus au phénomène d'activation. Il est donc nécessaire de considérer la variation de population de molécules « vaporisables » dans le pore, comme dans le cadre de la description de la décomposition. De manière analogue, l'évolution de l'activation des pores suit la même dynamique que l'expression 4.21.

4.3.8. Équation d'évolution microscopique

En combinant l'ensemble des descriptions des différentes transformations (décomposition, transition de phase et activation des défauts), nous aboutissons à la forme analytique complète du terme source $S(t, \mathbf{r})$. Pour cela, nous ré-employons l'expres-

sion 4.17. En l'injectant dans l'équation 4.12 de conservation de la chaleur, nous obtenons un modèle permettant de décrire l'évolution de la température au sein d'un système modèle pouvant subir de multiples transformations. Premièrement, nous ne nous limitons pas à décrire une phase parfaitement condensée et permettons au système d'effectuer des transitions de phase. Secondement, nous avons décrit de manière phénoménologique le comportement des pores au sein du système et l'échauffement induit par leur activation. Finalement, le système peut se décomposer et libérer une quantité de chaleur importante. L'ensemble de ces considérations conduit à l'établissement de l'équation 4.27.

$$\rho C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T = \underbrace{Q_s (1 - \rho_d) \rho_s S_s(t, \mathbf{r})}_{\text{solide}} + \underbrace{Q_l (1 - \rho_d) \rho_l S_l(t, \mathbf{r})}_{\text{liquide}} + \underbrace{Q_g (1 - \rho_d) \rho_g S_g(t, \mathbf{r})}_{\text{gaz}} + \underbrace{Q_d \rho_d S_p(t, \mathbf{r})}_{\text{pores}} \quad (4.27)$$

4.4. MODÉLISATION DE L'EMBALLLEMENT THERMIQUE

Plutôt que d'étudier précisément l'ensemble des évolutions locales, nous souhaitons étudier la dynamique macroscopique du système, c'est-à-dire sa dynamique moyenne. Ceci permet de s'affranchir des degrés de liberté spatiaux et de ne considérer que la dimension temporelle. L'équation temporelle étant hautement non-linéaire, elle ne possède pas de solutions exprimables à partir de fonctions élémentaires et doit être résolue numériquement. Notons que l'étude de la dynamique moyenne permet de s'affranchir du caractère stochastique initial, qui contraignait à la réalisation d'un grand nombre d'expériences numériques. Cependant, nous ne souhaitons pas décrire avec précision l'ensemble de la dynamique de décomposition mais cherchons les conditions nécessaires à l'établissement du régime de décomposition auto-entretenu. Il est possible de réduire la complexité du problème en s'intéressant aux solutions stationnaires de l'équation 4.27, c'est-à-dire en imposant $\partial T / \partial t = 0$. L'emballement thermique est alors caractérisé par une bifurcation, c'est-à-dire l'inexistence de solution dans l'espace réel.

4.4.1. Considérations déterministes

Pour cela, nous devons moyenniser l'ensemble des effets locaux. Pour cela, nous pouvons intégrer sur l'ensemble de l'espace V puis pondérer par ce dernier. Ainsi, nous

introduisons la température moyenne du système $\langle T \rangle$, définie par l'expression 4.28.

$$\langle T \rangle(t) := V^{-1} \iiint_V T(t, \mathbf{r}) d^{(3)}\mathbf{r} \quad (4.28)$$

Nous appliquons cette transformation à l'ensemble de l'équation 4.27. Premièrement, le terme décrivant la diffusion au sein du système fait apparaître un Laplacien qui s'écrit comme la divergence d'un gradient ($\Delta \equiv \nabla \cdot \nabla$). Ainsi, le théorème de Gauss s'applique sans difficulté. Ceci conduit à l'égalité 4.29.

$$\iiint_V \nabla \cdot (\nabla T(t, \mathbf{r})) d\mathbf{r}^{(3)} = \oint_{\partial V} (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \nabla) T(t, \mathbf{r}) d\mathbf{r}^{(2)} \quad (4.29)$$

Cette expression permet donc de se ramener à l'étude des flux surfaciques plutôt que d'étudier l'ensemble des hétérogénéités du *bulk*. Le terme de droite de l'équation 4.27 caractérise le terme source $S(t, \mathbf{r})$ représenté par la variable aléatoire $\{\eta\}_{t \geq 0}$. Son intégration sur l'ensemble du volume et sa pondération par la mesure associée fait apparaître l'espérance de la variable aléatoire : le comportement de chaque zone microscopique (t, \mathbf{r}) est moyenné et l'on aboutit à la description d'un comportement global. Ceci permet d'aboutir à l'équation d'évolution 5.1, déterministe et décrivant un système isotropique.

$$\begin{aligned} \rho C_{p,m} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} &= \underbrace{\lambda \sigma^{-1}(\mathcal{V}) \oint_{\partial V} (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \nabla) T(t, \mathbf{r}) d\mathbf{r}^{(2)}}_{\text{échange surfacique}} \\ &+ \underbrace{Q_s (1 - \rho_d) \rho_s S(t, \mathbf{r})}_{\text{solide}} + \underbrace{Q_l (1 - \rho_d) \rho_l S(t, \mathbf{r})}_{\text{liquide}} \\ &+ \underbrace{Q_g (1 - \rho_d) \rho_g S(t, \mathbf{r})}_{\text{gaz}} + \underbrace{Q_d \rho_d S(t, \mathbf{r})}_{\text{pores}} \end{aligned} \quad (4.30)$$

A la surface du système, nous supposons que les échanges (échauffement ou refroidissement) suivent une loi de Newton, c'est-à-dire que l'on peut écrire $(\nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}) T(t, \mathbf{r})|_{\xi} = \pm h(T_{\xi} - T(t, \mathbf{r}))$ où h désigne le coefficient d'échange à la surface. Pour simplifier, nous supposons que la surface d'échange en deux parties : l'une en contact avec le médiateur d'une contrainte et l'autre avec l'environnement. Ainsi, nous obtenons deux conditions aux bords.

- $(\nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}) T_{\xi_0} = h_0 S_0 (T_{\xi_0} - T_{\infty,0})$ (échange à travers la surface S_0)
- $(\nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}) T_{\xi_1} = h_1 S_1 (T_{\xi_1} - T_{\infty,1})$ (échange à travers la surface S_1)

Nous supposons qu'à l'interface (0), la température de l'environnement est décrite par une fonction linéaire en t , que nous noterons $T_{\infty,0}(t)$. De manière analogue, nous définissons la fonction $T_{\infty,1}(t)$ associée à l'interface (1). L'équation 4.30 peut être résolue numériquement.

4.4.2. Changement de régime

Nous identifions alors l'emballement thermique à un changement de régime, passant d'une vitesse de décomposition relativement faible à une vitesse de décomposition beaucoup plus importante. Cette transition se traduit principalement lors de l'étude de la dérivée seconde de la température. La Figure 4.5 représente la simulation de la décomposition d'un système énergétique « idéal » (pas de transition de phase ni de défauts) associé à des paramètres thermodynamiques et cinétiques caractéristiques.

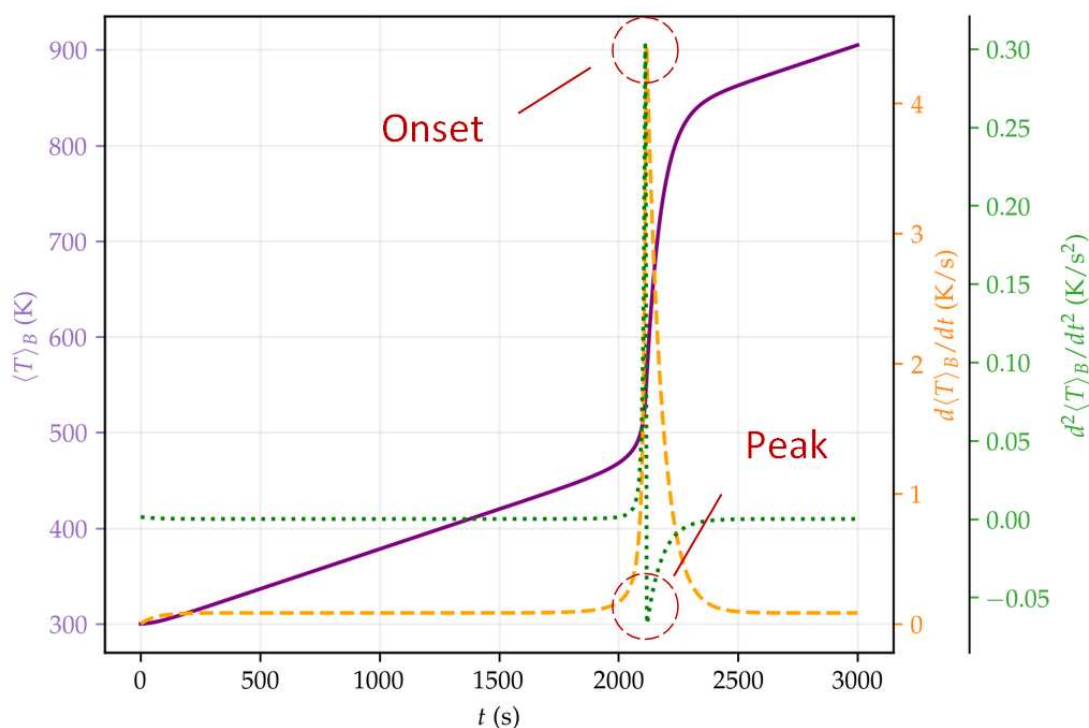


Figure 4.5. Simulation de la décomposition d'un système énergétique modèle associé à des grandeurs thermodynamiques et cinétiques caractéristiques. Dans ce cas, une rampe thermique de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ est imposée au système, modélisant ainsi une expérience de DSC. Nous avons tracé la température, sa dérivée première ainsi que sa dérivée seconde en fonction du temps. Nous remarquons que les températures « onset » et « peak » de décomposition sont associées aux deux extrema locaux de la dérivée seconde.

En particulier, nous notons que l'emballlement peut être associée à l'instant lors duquel la vitesse de décomposition devient maximale, caractérisée par l'annulation de la dérivée seconde de la température.

4.4.3. Régimes de contrainte

La vitesse d'application des contraintes a une influence majeure sur le régime de décomposition. En particulier, si la contrainte est appliquée lentement, alors il est nécessaire de considérer l'ensemble des phénomènes associés à la dissipation et à la « mémoire » thermique du système. Ceci se traduit concrètement lors du traitement de l'évolution de $S_i(t, \mathbf{r})$. Ainsi pour des contraintes lentes, nous devons intégrer l'ensemble des contraintes passées et ainsi décrire l'historique thermique du système. Cependant, lorsque l'on considère des contraintes appliquées rapidement, nous pouvons généralement supposer un échauffement adiabatique et considérer que les phénomènes de dissipation sont trop lents par rapport à la vitesse d'application de la contrainte. Dans ce cadre, nous pouvons supposer que la composition du système reste ne varie : la population de molécules décomposées n'est pas considérée. L'expression 4.31 résume ces deux régimes de contrainte.

$$\begin{aligned} S_i(t, \mathbf{r}) &< S_i(t_0, \mathbf{r}) \quad (\text{lent}) \\ S_i(t, \mathbf{r}) &= S_i(t_0, \mathbf{r}) \quad (\text{rapide}) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Ainsi, dans un régime de contrainte rapide, nous obtenons la correspondance $S_i(t, \mathbf{r}) \rightarrow k_i(t, \mathbf{r})$ (hypothèse de FRANK-KAMENETSKII). Notons que ce régime est prédominant lors des mesures de sensibilités des matériaux énergétiques. En effet, contrairement aux mesures de DSC où une contrainte thermique est appliquée lentement, les mesures mécaniques consistent généralement en l'application d'une contrainte soudaine.

4.5. IDENTIFICATION DES PHÉNOMÈNES PRÉPONDÉRANTS

L'équation 4.30 décrit plusieurs phénomènes pouvant se produire avant la décomposition du matériau, susceptibles de la catalyser ou de la freiner : les transitions de phase (solide \rightarrow liquide et liquide \rightarrow gaz) ainsi que l'effondrement de pores. Nous souhaitons ici étudier le comportement d'un matériau « modèle » décrit par notre équation et identifier les phénomènes prépondérants catalysant la décomposition.

En particulier, cette procédure doit permettre l'identification des phénomènes négligeables dans la cinétique de décomposition. Pour cela, nous conduisons une analyse paramétrique, où nous « mesurons » l'influence de chaque paramètre et phénomène sous-jacent. L'identification de phénomènes autres que la décomposition, la freinant ou la catalysant, est donc primordiale afin de décrire convenablement la cinétique apparente de décomposition.

4.5.1. Méthode numérique

Dans l'ensemble des simulations, nous considérerons un système cubique, initialement thermalisé à 300 K, auquel nous appliquons une température de 500 K sur l'ensemble de sa surface.

La résolution numérique de l'équation 4.30 s'effectue en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous déterminons les populations dans chacune des phases à la température T à partir de considérations thermodynamiques usuelles. Ceci nous permet ensuite de calculer la conductivité thermique et la capacité thermique effectives grâce aux expressions données par 4.32.

$$\begin{aligned}\lambda^{(\text{eff})} &= \frac{\lambda_s (1 - \rho_g) \rho_s + \lambda_l (1 - \rho_g) \rho_l + \lambda_g (1 - \rho_g) \rho_g + \lambda_p \rho_g}{(1 - \rho_g) \rho_s + (1 - \rho_g) \rho_l + (1 - \rho_g) \rho_g + \rho_g} \\ C_p^{(\text{eff})} &= \frac{C_{p,s} (1 - \rho_g) \rho_s + C_{p,l} (1 - \rho_g) \rho_l + C_{p,g} (1 - \rho_g) \rho_g + C_{p,p} \rho_g}{(1 - \rho_g) \rho_s + (1 - \rho_g) \rho_l + (1 - \rho_g) \rho_g + \rho_g}\end{aligned}\quad (4.32)$$

Ensuite, nous calculons l'intensité des échanges à la surface (échauffement et dissipation). Pour cela, nous supposons que ceux-ci suivent des lois de Newton. Dans ce contexte, des coefficients d'échange h_0 et h_1 sont introduits et traduisent les vitesses d'échange entre le système et les surfaces (0) et (1). Ces coefficients dépendent explicitement des grandeurs thermodynamiques effectives données par 4.32.

Puis, nous pouvons calculer le taux de décomposition dans chacune des phases, en employant les expressions 4.19 et 4.21. De manière similaire, nous déterminons le taux de vaporisation de matière dans les pores grâce aux expressions 4.21 et 4.26. A partir de ces cinétiques et taux, nous pouvons calculer l'énergie libérée par le système. Nous déterminons aussi l'énergie consommée suite aux transitions de phase, à partir de l'évolution des populations mentionnée plus haut.

Finalement, nous résolvons l'équation différentielle portant sur la température effective du système en utilisant un schéma explicite d'Euler du 1^{er} ordre avec un pas temporel adaptatif, calculé à partir de la norme du Hamiltonien.

4.5.2. Paramètres

De nombreux paramètres sont employés dans l'équation 4.30 et nous proposons de les résumer ici. Chacune des grandeurs est caractéristique des valeurs mesurables dans le domaine des matériaux énergétiques. Le Tableau 3.6 résume l'ensemble des paramètres initialement fixés lors de la simulation.

$T_{\infty,0}$	$T_{\infty,1}$	E_s^\ddagger	E_l^\ddagger	E_g^\ddagger	E_p^\ddagger	Z_s^\ddagger	Z_l^\ddagger	Z_g^\ddagger
K	K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	s ⁻¹	s ⁻¹	s ⁻¹
500	500	200	200	250	150	10 ¹⁵	10 ¹⁷	10 ¹²

Z_p^\ddagger	ρ_s	ρ_l	ρ_g	λ_s	λ_l	λ_g	T_{fus}	T_{vap}	σ_p
s ⁻¹	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	W/K·m	W/K·m	W/K·m	K	K	%
10 ¹⁴	1700	1200	800	0.2	0.1	0.01	400	600	5

Tableau 4.1. Paramètres utilisés et initialement fixés lors de la simulation.

Rappelons que :

- $T_{\infty,0}$ et $T_{\infty,1}$ désignent respectivement les températures aux surfaces (0) et (1)
- E_s^\ddagger , E_l^\ddagger , E_g^\ddagger et E_p^\ddagger désignent respectivement les énergies d'activation de la décomposition dans les phases solide, liquide, gazeuse et des défauts.
- Z_s^\ddagger , Z_l^\ddagger , Z_g^\ddagger et Z_p^\ddagger désignent respectivement les fréquences de sollicitation associées à la décomposition dans les phases solide, liquide, gazeuse et aux défauts.
- ρ_s , ρ_l et ρ_g désignent respectivement les masses volumiques associées aux phases solide, liquide et gazeuse.
- λ_s , λ_l et λ_g désignent respectivement les conductivités thermiques associées aux phases solide, liquide et gazeuse.
- T_{fus} et T_{vap} désignent respectivement les températures de fusion et de vaporisation.
- σ_p désigne la fraction volumique de pores.

Nous précisons que pour chaque expérience numérique, nous faisons varier un seul paramètre à la fois et que certains résultats sont regroupés sur une même figure.

4.5.3. Influence des transitions de phase

L'une des premières études que nous pouvons effectuer consiste à mesurer l'influence des transitions de phase sur la vitesse de décomposition du système. Intuitivement, nous pouvons classer les cinétiques dans l'ordre $k_g < k_s < k_l$, où les indices s , l et g désignent respectivement les phases solide, liquide et gaz. Justifions maintenant ce classement. Tout d'abord, en phase gaz, les molécules sont relativement isolées contraignant grandement l'espace réactionnel. De plus, les barrières de potentiel sont plus hautes car les états de transition ne sont pas polarisés par le champ cristallin présent dans les phases solide et liquide. En phase solide, les molécules sont très fortement contraintes par l'empilement cristallin. Ainsi, certains de ces degrés de liberté sont inaccessibles (notamment les rotations et translations). Cependant, la cinétique reste potentiellement plus rapide qu'en phase gaz car les états de transition peuvent être très fortement polarisés par l'environnement. Finalement, en phase liquide, les molécules sont beaucoup moins contraintes spatialement, accédant à plus de degrés de liberté que dans la phase solide, mais restent soumises à un champ cristallin. En première approximation, il est possible de négliger cette cinétique en phase gaz.

4.5.3.1. Stabilité numérique et distribution

Il est ensuite nécessaire de déterminer une loi décrivant la répartition dans les différentes populations. Pour cela, nous considérons qu'une transition de phase est assimilable à un processus stochastique dont la variable aléatoire suit une loi normale non-centrée $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$, avec μ la température d'intérêt (fusion ou vaporisation) et σ caractérisant les fluctuations thermiques. Pour simplifier, nous pouvons supposer $\sigma \rightarrow 0$ et donc remplacer $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ par $\delta(T - \mu)$. Dans ce cadre, les fonctions de distribution sont simplement identifiables à des fonctions « marche » de Heaviside, notées Θ .

$$\begin{cases} \rho_s = 1 - \Theta(T - T_F) \\ \rho_l = \Theta(T - T_F) - \Theta(T - T_V) \\ \rho_g = \Theta(T - T_V) \end{cases} \quad (4.33)$$

Cependant, comme illustré par la Figure 4.6, la discontinuité de la fonction Heaviside entraîne des artefacts numériques s'apparentant à du bruit. Dans le reste des simulations, nous utilisons la fonction de distribution de la loi normale non-centrée

avec une dispersion $\sigma = 30$ K.

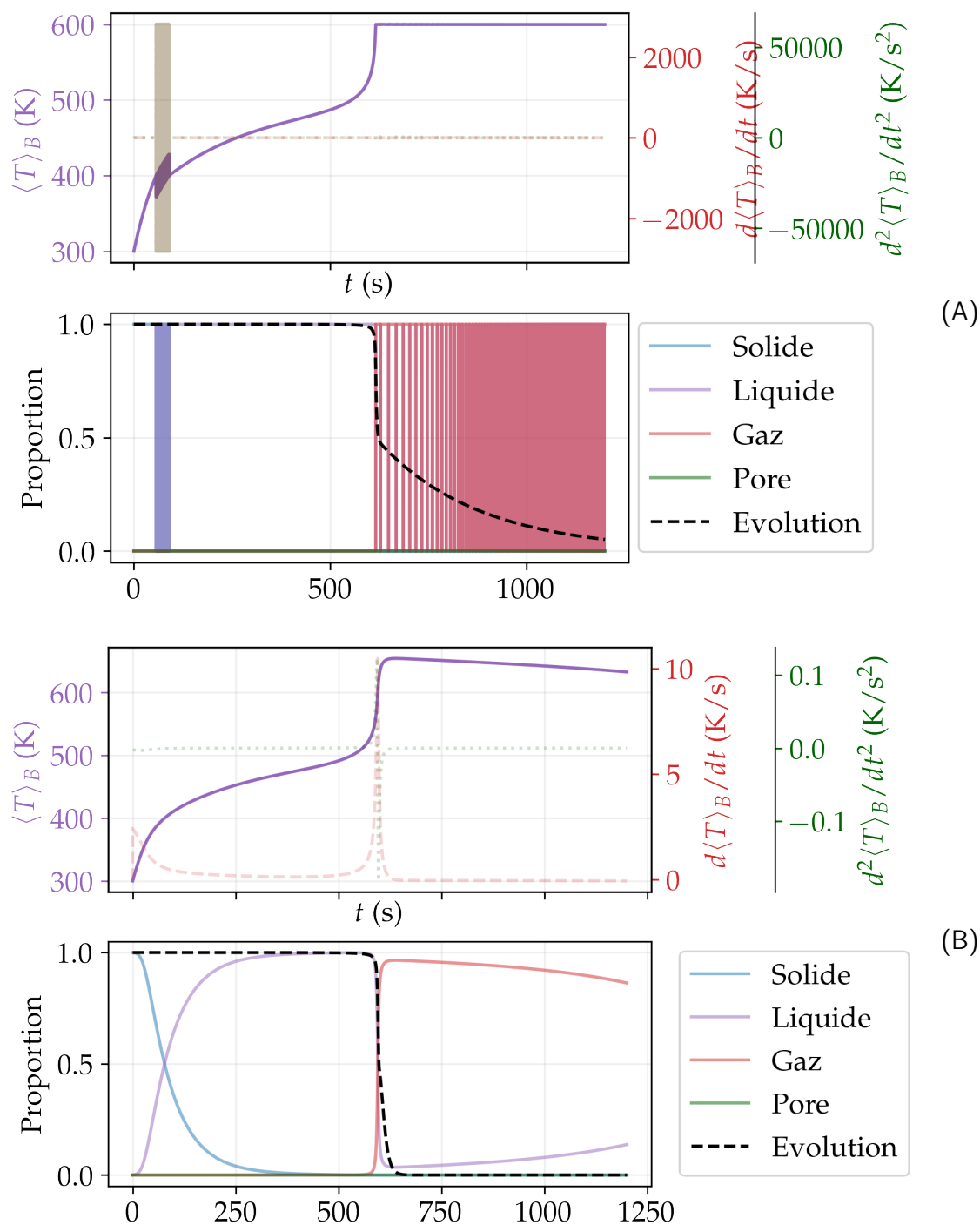


Figure 4.6. Illustration de l'influence de la fonction de distribution associée aux transitions de phase sur la stabilité numérique des simulations. La simulation (A) emploie la fonction de Heaviside et présente des divergences numériques tandis que la simulation (B) emploie la fonction de distribution de la loi normale non-centrée avec $\sigma = 30$ K. Nous remarquons que le choix de la fonction de distribution influence peu le comportement du système et les transitions s'effectuent aux mêmes instants.

4.5.3.2. Effet de la fusion sur la cinétique

Intuitivement, nous nous attendons à ce que la fusion du système ait un effet non-négligeable sur la cinétique de décomposition. En particulier, nous avons noté plus haut que $k_s < k_l$, c'est-à-dire que la cinétique en phase solide était moins rapide que la cinétique en phase liquide. Ainsi, il est tentant de conclure que les systèmes fondant rapidement se décomposent plus vite que ceux fondant lentement. Cependant, plusieurs contre-exemples existent et il est nécessaire de considérer l'influence de la dissipation. A titre d'exemple, évoquons le cas du Trinitrotoluène (TNT) qui fond aux alentours de 80°C mais se décompose à 240°C, contrairement au RDX qui fond à 205°C et se décompose à 235°C. Cette différence est notamment due à la grande différence entre les conductivités thermiques des deux composés.

Procédure numérique : Afin d'illustrer ce phénomène, nous effectuons des simulations où nous faisons seulement varier la température de fusion \mathcal{T}_F . Rappelons que nous avons fixé la température de vaporisation à $\mathcal{T}_V = 600$ K. Nous aboutissons ainsi aux résultats présentés dans la Figure 4.7 où le temps de décomposition est tracé en fonction de la température de fusion du système. Nous constatons qu'il existe deux régimes dont la frontière est matérialisée par l'asymptote verticale. Nous discutons de deux cas de figure : lorsque la phase solide est plus conductrice ($\lambda_s > \lambda_l$) et lorsque la phase liquide est plus conductrice ($\lambda_l > \lambda_s$). Nous effectuons donc deux expériences distinctes où l'une des grandeurs varie tandis que l'autre reste fixe. Par commodité, les deux expériences sont regroupées sur la même figure.

Cas $\lambda_s > \lambda_l$: Lorsque la phase solide est plus conductrice, nous notons que l'accroissement de \mathcal{T}_F entraîne d'abord une diminution du temps de décomposition. Ceci s'explique notamment par le fait que la phase liquide conduisant moins efficacement la chaleur, les phénomènes de dissipation sont moins intenses et l'accumulation thermique se fait plus rapidement. Ensuite, le temps de décomposition croît drastiquement à mesure que \mathcal{T}_F se rapproche de \mathcal{T}_V . Ceci s'explique par le fait que le système fond puis se vaporise juste après. Or, nous avons supposé que la cinétique en phase gaz était beaucoup plus lente que dans les phases ordonnées, expliquant ainsi ce phénomène d'accroissement du temps de décomposition.

Cas $\lambda_l > \lambda_s$: Lorsque la phase liquide est plus conductrice, il ne semble exister qu'un seul régime. Nous notons que le temps de décomposition augmente exponentiellement avec \mathcal{T}_F . Ceci s'explique la vitesse d'échange entre l'environnement et le liquide, plus importante que dans les autres phases. Ainsi, plus le système fond précocement, plus celui-ci va pouvoir s'échauffer rapidement. Ainsi, à mesure que \mathcal{T}_F

se rapproche de \mathcal{T}_V , le système passe de moins en moins de temps en phase liquide, réduisant drastiquement la vitesse des échanges thermiques et de l'échauffement au sein du système, conduisant irrémédiablement à la décélération de la cinétique de décomposition.

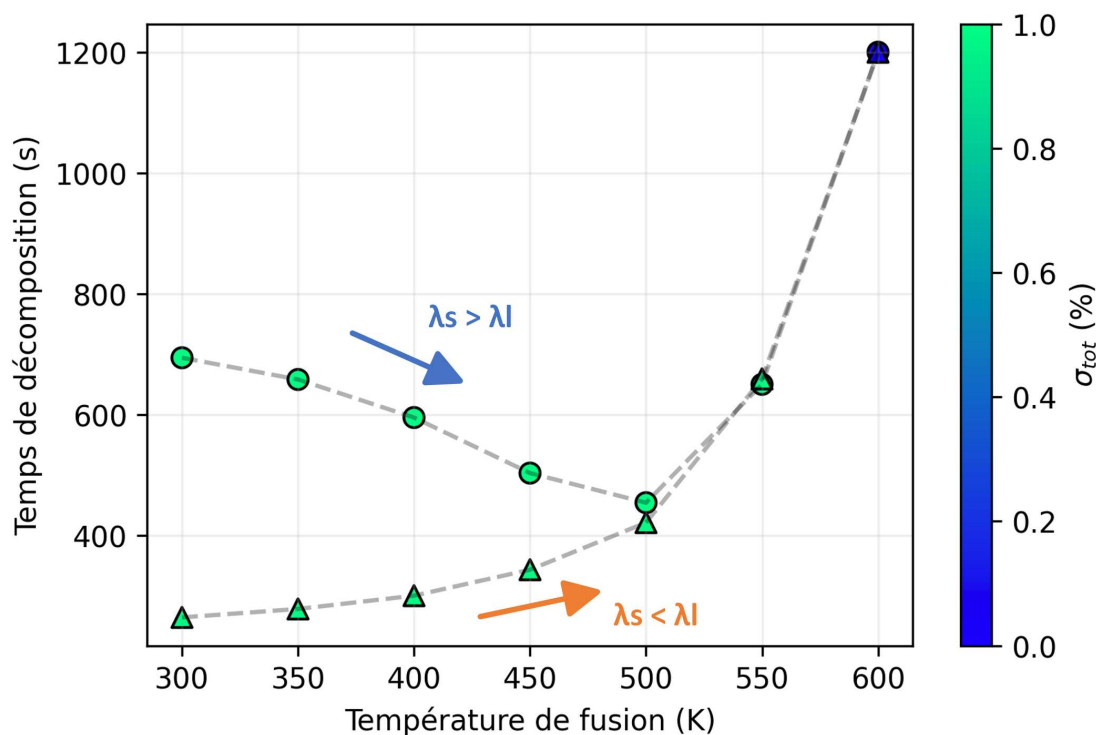


Figure 4.7. Influence de la température de fusion sur le temps de décomposition du système, en fonction de la conductivité dans la solide puis dans la phase liquide. Nous assimilons un temps de décomposition supérieur à 1200 s à une non-décomposition du système.

4.5.3.3. Influence de la vaporisation sur la cinétique

La fusion ayant une influence non-négligeable sur la vitesse de décomposition, nous nous attendons à un comportement analogue pour la vaporisation. Cependant, sachant que la cinétique est plus rapide en phase liquide, nous pouvons anticiper le fait que l'abaissement de la température de vaporisation entraînera une décomposition beaucoup plus lente, voire incomplète.

Procédure numérique : Nous effectuons des simulations où nous faisons évoluer la température de vaporisation \mathcal{T}_V , ainsi que la conductivité de la phase gaz, et mesurons le temps nécessaire à la décomposition. La température de fusion est fixée

$T_F = 400$ K. La Figure 4.8 illustre les principaux résultats de cette étude. Contrairement à la Figure 4.7, nous ne constatons pas de bifurcation dans le comportement du système, que la phase gaz soit plus conductrice que la phase liquide ou non. Nous retrouvons un comportement (exponentiel) analogue au cas $\lambda_l > \lambda_s$ mais dirigé vers les faibles températures de vaporisation.

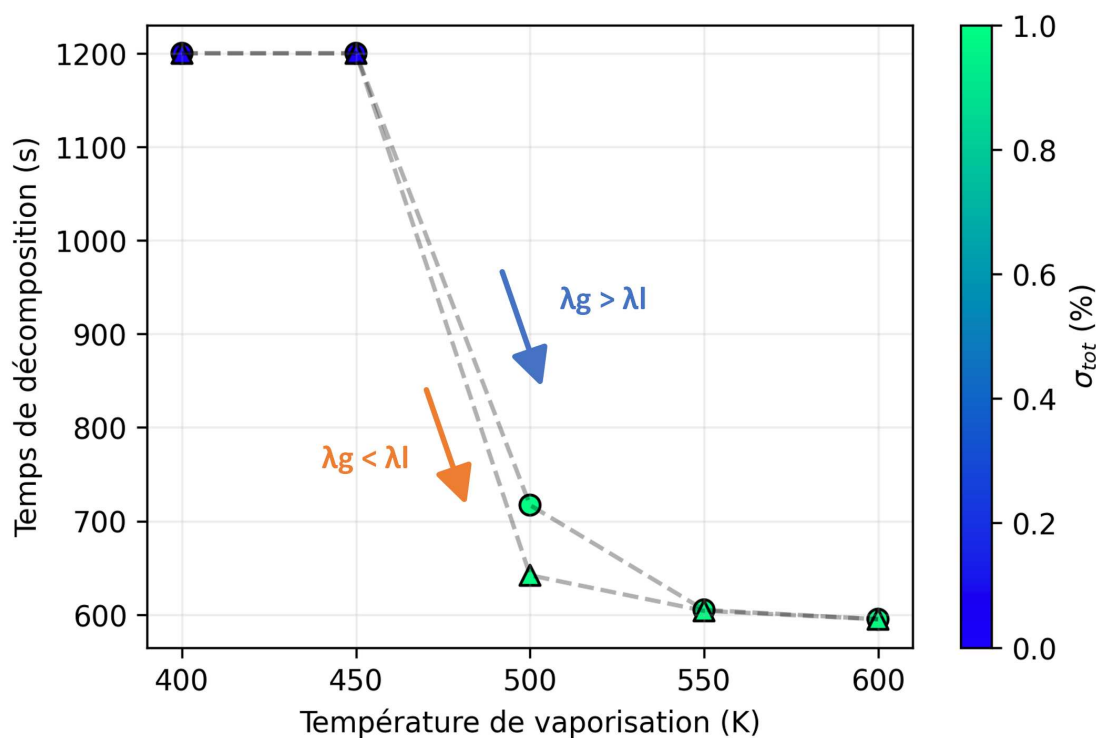


Figure 4.8. Influence de la température de vaporisation sur la vitesse de décomposition du système, en fonction de la conductivité dans la phase gaz. Les comportements sont analogues, que la phase gaz soit plus conductrice ou non que la phase liquide. Seul le point (600, 595) désigne une décomposition complète du système après $t = 1200$ s. Les autres points caractérisent des décompositions incomplètes où l'incomplétude est alors corrélée à la fenêtre d'existence de la phase liquide : plus celle-ci est grande et plus le système sera décomposé.

4.5.3.4. Bilan de l'influence des transitions de phase

Ainsi, les transitions de phase associées à la fusion et à la vaporisation participent à la cinétique de décomposition du système. En particulier, nous notons que l'existence d'une phase privilégiée, en l'occurrence la phase liquide dans notre cas, donne une importance cruciale aux fenêtres d'existence des différentes phases. Nous constatons donc que la vitesse de décomposition est corrélée à l'amplitude thermique de la

phase privilégiée. Finalement, nous pouvons conclure que les transitions de phase sont des facteurs limitants dans la mesure où certaines phases sont associées à des cinétiques différentes. Intuitivement, c'est la phase liquide qui doit permettre la cinétique la plus rapide, donnant un poids important aux phénomènes de fusion, de vaporisation et de dissipation au sein de cette phase. Cependant, notons que de nombreux matériaux énergétiques ne possèdent pas de point de fusion à proprement parler, celui-ci étant alors identifié au point de décomposition.

4.5.4. Influence de la cinétique

Naturellement, et comme illustré plus haut, la cinétique est le facteur principalement lié à la vitesse de décomposition, et donc à la sensibilité des matériaux énergétiques. Cette cinétique, indépendamment de la phase considérée, est caractérisée par deux grandeurs : le préfacteur Z et l'énergie d'activation E^\ddagger . Le préfacteur caractérise la fréquence avec laquelle le chemin réactionnel sera sollicité. L'énergie d'activation décrit la hauteur de la barrière de potentiel et la probabilité de décomposition pour chaque emprunt du chemin réactionnel. Cette cinétique est généralement déterminée à partir de mesures de DSC à l'aide de la méthode de KISSINGER [205] ou plus rarement par dynamique moléculaire [77].

Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger permet d'estimer l'énergie d'activation à partir des informations sur le pic de décomposition mesuré lors d'expériences de DSC ou DTA. L'énergie d'activation est dérivée de l'expression 4.34 où v désigne la vitesse de chauffe et T_{peak} la température associée au pic de décomposition.

$$E = -R \frac{d \ln \left(\frac{v}{T_{\text{peak}}^2} \right)}{dT_{\text{peak}}^{-1}} \quad (4.34)$$

Bien qu'elle soit pratique, cette méthode est peu précise et peut entraîner des erreurs allant jusqu'à 15 % sur l'estimation de l'énergie d'activation [206].

A proprement parler, il ne s'agit pas d'une cinétique inhérente à la décomposition du composé mais plutôt d'une cinétique apparente. Cette distinction est primordiale et permet d'expliquer la grande différence entre les cinétiques déterminées de façon *ab initio* et celles tirées de mesures expérimentales. En effet, la cinétique apparente

prend implicitement en compte de nombreux phénomènes comme les transitions de phase, l'autocalyse de la décomposition, l'effondrement de pores, etc.

4.5.4.1. Influence des préfacteurs

Nous cherchons à déterminer l'influence des préfacteurs dans les phase solide, liquide et gaz sur la cinétique de décomposition. La vitesse de décomposition moléculaire étant proportionnelle aux préfacteurs cinétiques, alors ces deux grandeurs doivent augmenter et diminuer concomitamment. Rappelons que nous avons initialement fixé les énergies d'activation $E_s^\ddagger = E_l^\ddagger = 200$ kJ/mol et $E_g^\ddagger = 250$ kJ/mol, ainsi que les préfacteurs $Z_s = 10^{15}$ s⁻¹, $Z_l = 10^{17}$ s⁻¹ et $Z_g = 10^{12}$ s⁻¹. Ainsi, la phase liquide est une phase cinétiquement privilégiée.

Procédure numérique : Nous faisons varier chacun des préfacteurs Z_s , Z_l et Z_g séparément, de 10^{11} s⁻¹ à 10^{21} s⁻¹. Nous aboutissons à la Figure 4.9 où nous avons omis la variation du préfacteur en phase gaz car nous avons trouvé que le temps de décomposition était indépendant de Z_g .

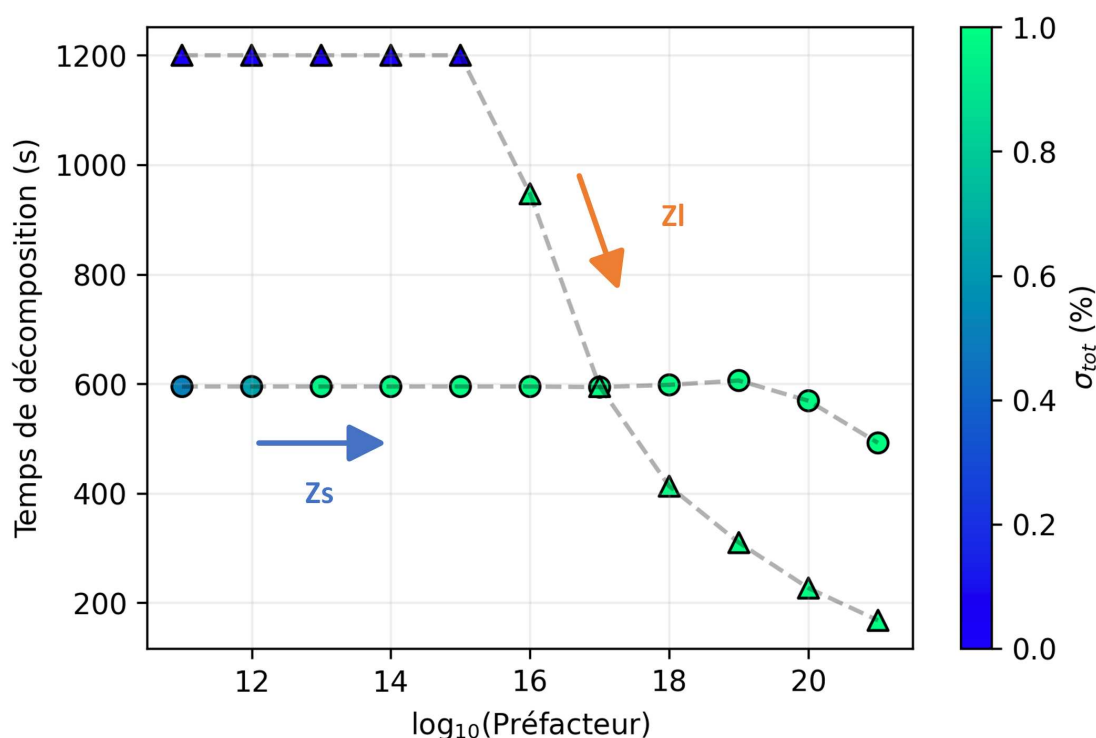


Figure 4.9. Influence des préfacteurs cinétiques sur le temps de décomposition du système. Nous avons trouvé que la cinétique en phase gaz n'avait pas d'impact sur la cinétique globale.

Lors de son échauffement, le système est supposé fondre relativement tôt ($T_F = 400$ K), se trouvant rapidement dans la phase liquide. Celle-ci va donc être privilégiée et c'est sa cinétique qui va globalement déterminer la cinétique apparente de décomposition.

4.5.4.2. Influence des énergies d'activation

Nous souhaitons déterminer l'influence des énergies d'activation dans les différentes phases, associées aux cinétiques moléculaires, sur la cinétique globale de décomposition. Intuitivement, nous nous attendons à ce que l'abaissement des hauteurs de barrière de potentiel soit corrélée avec la diminution du temps nécessaire à la décomposition du système.

Procédure numérique : Nous faisons varier chacun des énergies d'activation E_s^\ddagger , E_l^\ddagger et E_g^\ddagger séparément, de 150 kJ/mol à 300 kJ/mol. Nous aboutissons à la Figure 4.10 où nous avons omis la variation de l'énergie d'activation en phase gaz car nous avons trouvé que le temps de décomposition était indépendant de E_g^\ddagger .

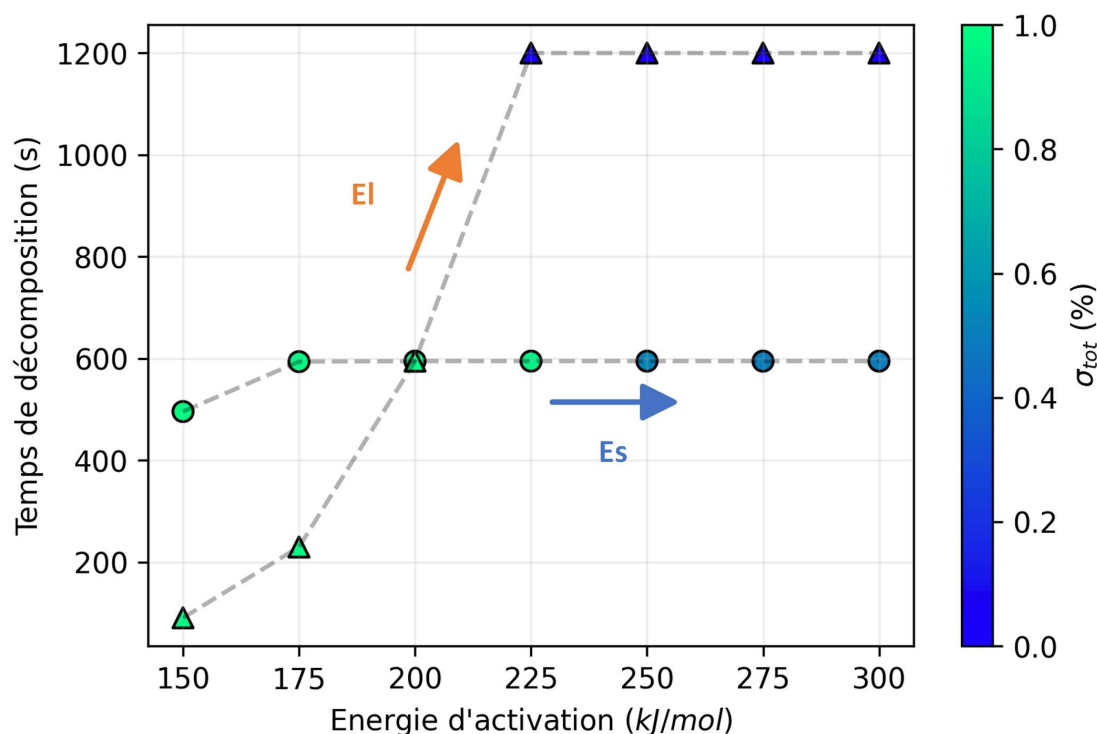


Figure 4.10. Influence des énergies d'activation sur le temps de décomposition du système. Nous avons trouvé que la cinétique en phase gaz n'avait pas d'impact sur la cinétique globale.

Nous constatons que l'influence de la variation des énergies d'activation est inverse à celle des préfacteurs. En effet, si l'accroissement des préfacteurs entraînait la diminution du temps de décomposition, celui des énergies d'activation l'augmente. Cet effet est attendu car l'énergie potentielle caractérise la hauteur de la barrière de potentiel effective, et par extension, la probabilité de décomposition. Ainsi, plus la barrière est haute, moins la probabilité est grande et plus la cinétique est lente.

4.5.5. Influence de la porosité sur la vitesse d'initiation

Finalement, s'il existe une différence majeure entre les matériaux idéaux (cristal parfait) et les matériaux réels, c'est l'existence de défauts structuraux. Ces défauts sont des brisures de la périodicité cristalline. Ils entraînent une inhomogénéité locale pouvant avoir des répercussions sur la cinétique de décomposition. En particulier, il est souvent supposé dans la littérature que ce sont principalement les pores qui permettent d'initier la décomposition du système, en permettant la formation de points chauds. Ces points chauds caractérisent des zones locales intensément chauffées. Plusieurs mécanismes permettent de décrire le comportement de ces défauts lorsqu'ils sont soumis à des contraintes. Nous supposons que le mécanisme limitant est la sublimation de matière adjacente dans les pores [128], qui par des phénomènes de friction va entraîner un échauffement local conséquent. L'influence de la porosité sur le temps de décomposition peut être étudiée à partir de trois grandeurs : la proportion de défauts, l'énergie de sublimation et la fréquence de sollicitation du pore.

4.5.5.1. Influence de proportion de porosité

Nous commençons par étudier l'influence de la proportion de porosité sur le temps de décomposition du système. Cette porosité étant pointés par la littérature comme responsables de la sensibilité des matériaux énergétiques [198], nous nous attendons à ce que son ajout contribue à la réduction du temps nécessaire à la décomposition.

Procédure numérique : Nous fixons l'énergie de sublimation à $E_p^\ddagger = 150$ kJ/mol et la fréquence de sollicitation des pores $Z_p = 10^{14}$ s⁻¹. Nous faisons ensuite varier la proportion de défauts dans le système de 0 % à 100 %, en se concentrant principalement sur la plage associée aux faibles proportions (0 ~ 5 %). Nous aboutissons aux résultats présentés par la Figure 4.11.

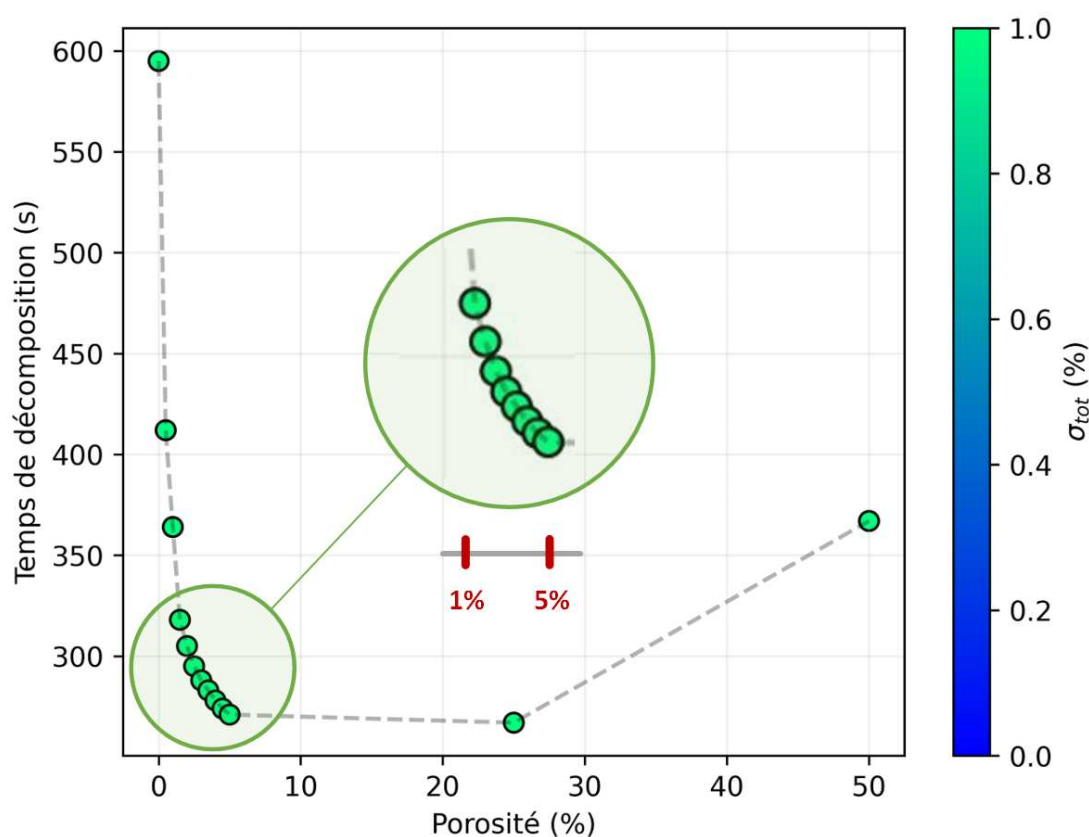


Figure 4.11. Influence de la proportion de pores dans le système sur la cinétique de décomposition. Deux régimes se distinguent, associés aux faibles proportions et aux fortes proportions de porosité.

Nous remarquons que l'ajout de porosité entraîne une diminution drastique du temps nécessaire à la décomposition, mettant en avant l'importance des défauts sur la sensibilité des matériaux énergétiques. Notons qu'une proportion comprise entre 0.5~5 % est associée à la sensibilité maximale. Cependant, au-delà d'un certain seuil, approximativement à 10~15 %, l'ajout de porosité entraîne une désensibilisation du système. Ceci s'explique notamment par le fait que les lacunes agissent comme des barrières aux échanges thermiques. Ainsi, lorsque la porosité est trop importante, alors les échanges thermiques sont peu intenses, ralentissant considérablement la cinétique de décomposition.

4.5.5.2. Influence de l'énergie de sublimation

Nous étudions ensuite l'influence de l'énergie de sublimation sur le temps de décom-

position du système. Cette énergie de sublimation est associée à l'énergie nécessaire pour sublimer (ou vaporiser) la matière, initialement en phase solide ou liquide, dans le pore, sous forme de gaz. Ainsi, plus cette énergie est faible, plus ce processus sera favorable. Intuitivement, nous pouvons supposer qu'une facilité d'activation sera corrélée avec un temps de décomposition plus faible.

Procédure numérique : Nous fixons la proportion de porosité à $\sigma_p = 5\%$ ainsi que la fréquence de sollicitation des pores $Z_p = 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Puis, nous faisons varier l'énergie de sublimation, associée à la probabilité d'activation du mécanisme de « jetting » hydrodynamique, entre 100 kJ/mol et 200 kJ/mol. Les résultats sont illustrés par la Figure 4.12.

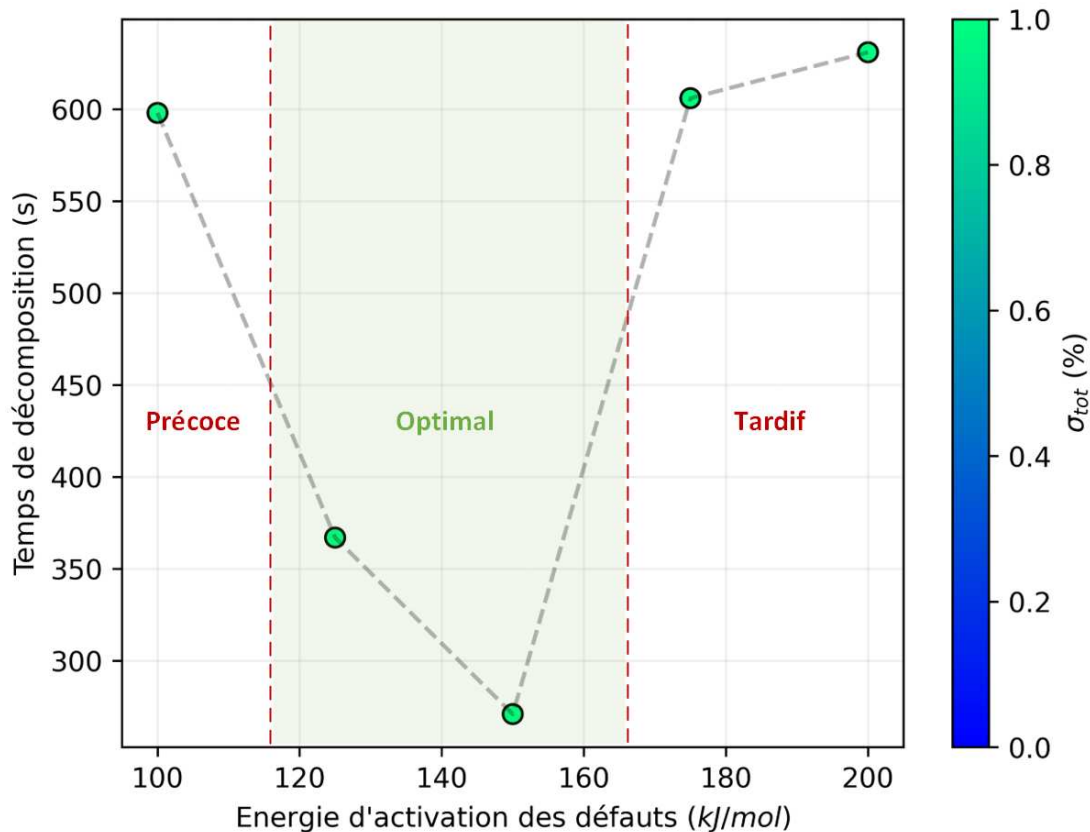


Figure 4.12. Influence de l'énergie de sublimation, associée à l'activation de l'effondrement des pores, sur la cinétique de décomposition. Nous remarquons qu'une énergie d'activation trop faible ou trop grande ne permettent pas à la porosité d'influencer de manière optimale la vitesse de décomposition.

Nous constatons que l'énergie libérée par l'activation des pores doit permettre

d'atteindre une température permettant d'enclencher les mécanismes de décomposition moléculaire. Ainsi, l'activation trop précoce des pores ne contribue pas à l'accélération de la cinétique de décomposition : le pic thermique ne permet pas d'atteindre la température critique. Une remarque analogue est possible lorsque l'activation est trop tardive : ces mécanismes contribuent peu voire aucunement à la cinétique de décomposition. Cependant, nous notons que lorsque l'activation des pores intervient lors de la thermalisation, alors ils permettent d'initier la décomposition du système : la perturbation thermique engendrée permet d'atteindre des hautes températures propice à l'activation des mécanismes réactionnels.

4.5.5.3. Influence de la fréquence de sollicitation des pores

Finalement, nous étudions l'influence de la sollicitation des pores sur le temps nécessaire à la décomposition du système. De manière analogue à l'influence de la cinétique moléculaire sur la sensibilité, nous avons souligné que l'énergie d'activation et le préfacteur étaient deux aspects associés à la cinétique. Ainsi, nous nous attendons à un comportement analogue. En particulier, compte-tenu de ce que nous avons remarqué précédemment, nous anticipons que les fréquences trop faibles ou trop grandes seront associées à des cinétiques de décomposition plus faibles.

Procédure numérique : Nous fixons la proportion de porosité à 5 % et l'énergie de sublimation à 150 kJ/mol. Nous faisons varier la fréquence de sollicitation des pores Z_p de 10^{11} s^{-1} à 10^{21} s^{-1} . Les résultats sont illustrés par la Figure 4.13.

Comme intuité, nous constatons que les faibles et hautes fréquences de sollicitation des pores sont associées à des cinétiques lentes. En particulier, il semble exister une fréquence optimale (ici autour de 10^{15} s^{-1}) entraînant une sensibilité accrue du système. Les explications concernant les faibles et hautes fréquences sont les mêmes que pour les basses et hautes énergies de sublimation. Dans ces contextes, l'activation des pores ne permet pas d'atteindre des pics thermiques suffisamment importants pour permettre la décomposition complète du système.

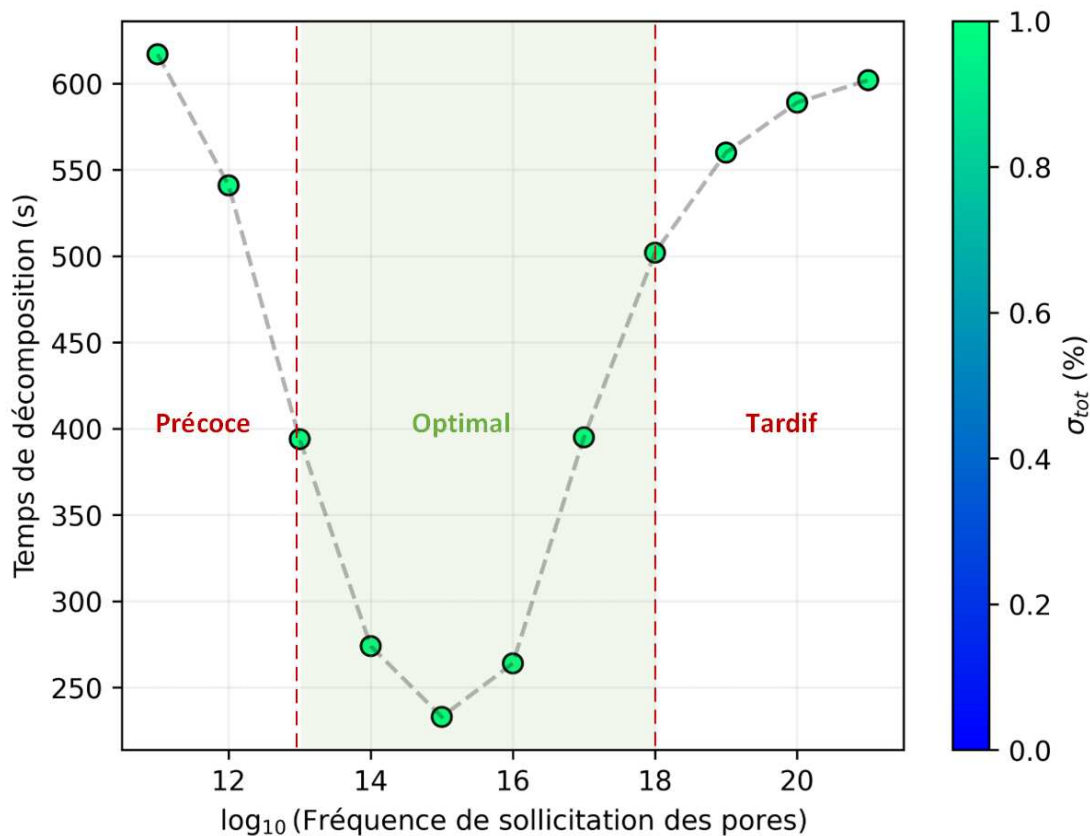


Figure 4.13. Influence de la fréquence de sollicitation des pores sur le temps nécessaire à la décomposition du système. Nous remarquons qu’il existe une cinétique d’effondrement optimale, entraînant une sensibilité accrue du système et par extension un temps de décomposition beaucoup plus court.

4.6. DISCUSSION

L’étude paramétrique menée dans la section précédente nous permet de mieux cerner le comportement d’un matériau non-idéal soumis à des contraintes thermiques sur l’ensemble de sa surface. Nous avons étudié trois facteurs pouvant influencer la cinétique de décomposition : les transitions de phase, la cinétique moléculaire et la porosité. Dans un premier temps, nous avons étudié l’influence des transitions de phase. En particulier, nous avons noté qu’elles avaient un rôle majeur lorsque l’une de ces phases était cinétiquement favorisée, c’est-à-dire lorsque la cinétique de décomposition était plus rapide dans une phase que dans les autres. Nous avons alors supposé que la phase liquide était particulièrement propice aux mécanismes réactionnels. Ceci provient du fait qu’elle soit moins contrainte que la phase solide mais plus dense que la phase gaz, tout en conservant l’effet de polarisation des

états de transition par le champ cristallin. Dans ce contexte, la fusion a un rôle déterminant. Nous avons montré qu'une fusion précoce était généralement associée à une plus grande sensibilité dans le cas où les échanges thermiques dans la phase liquide seraient plus rapides que dans la phase solide. Tout ceci nous a conduit à conclure que la largeur de la plage en température était corrélée à la diminution du temps nécessaire à la décomposition. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de la cinétique moléculaire. Intuitivement, c'est principalement ce phénomène qui est responsable de la sensibilité des matériaux énergétiques et c'est effectivement ce qui ressort des simulations effectuées. Finalement, dans un troisième temps, nous avons étudié l'influence de la porosité, et plus particulièrement de la cinétique d'effondrement des pores, sur la cinétique de décomposition globale. En modélisant l'effondrement comme un mécanisme où la matière adjacente est sublimée dans le pore, entraînant par la suite son « activation », nous avons réussi à introduire la notion de « porosité » dans nos simulations. En particulier, nous avons noté que l'ajout d'un faible pourcentage de porosité était associé à une sensibilité largement accrue, en comparaison avec un matériau idéal. Cependant, la cinétique d'effondrement a aussi un rôle important et si celle-ci est trop faible ou trop rapide, alors elle ne contribue pas à la cinétique globale de décomposition. Dans ce contexte, il est possible de modifier l'équation 4.30 décrivant la propagation de la chaleur au sein du système afin notamment d'aboutir à des solutions analytiques exactes ou approchées. Pour cela, et en vérifiant que la phase liquide est cinétiquement privilégiée, nous pouvons négliger les cinétiques dans l'ensemble des autres phases (solide, gaz). De même, en supposant que la vaporisation du système est assimilable à sa décomposition, nous pouvons seulement décrire notre système comme une interaction solide / liquide. L'équation 4.30 se réduit ainsi à l'équation 4.35 où la phase solide est supposée inerte.

$$\rho C_{p,m} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} \sim \underbrace{\lambda \sigma^{-1}(\mathcal{V}) \iint_{\partial \mathcal{V}} (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla}) T(t, \mathbf{r}) d\mathbf{r}^{(2)}}_{\text{échange surfacique}} + \underbrace{Q_l (1 - \rho_d) \rho_l S_l(t)}_{\text{liquide}} + \underbrace{Q_e \rho_d S_p(t)}_{\text{pores}} \quad (4.35)$$

4.7. CONCLUSION

Nous avons proposé un modèle mathématique décrivant l'évolution de la température au sein d'un système énergétique. Nous avons d'abord dérivé une équation stochastique décrivant notamment la décomposition comme un phénomène non-

Markovien. Afin de décrire un matériau proche de la réalité, nous avons aussi pris en compte la possibilité pour le système d'effectuer des transitions de phase et certains phénomènes associés aux défauts, comme le « jetting » hydrodynamique ou la vaporisation dans les pores. En particulier, nous avons mis en évidence que ces défauts étaient primordiaux, en accord avec la littérature expérimentale, pour expliquer les premières initiations. Nous avons montré aussi la fusion avait une importance capitale, notamment en partant du principe que la phase liquide était une phase cinétiquement favorisée. Ces résultats suggèrent la recherche d'une expression simplifiée de l'équation 4.30, conduisant à l'expression 4.35 et permettant ensuite la dérivation de solutions analytiques. Ces points seront étudiés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5

DÉRIVATION D'EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES CRITÈRES DE SENSIBILITÉ

5.1. INTRODUCTION

A ce jour, il n'existe aucun modèle bien établi dans la littérature décrivant physiquement la sensibilité [203]. Par extension, il demeure de nombreuses lacunes dans la compréhension de ce phénomène. Comme évoqué de nombreuses fois dans ce mémoire, ceci est principalement dû à la complexité des phénomènes sous-jacents ainsi qu'à leurs interactions [132][207]. Dans le chapitre précédent, nous avons établi l'équation d'évolution d'un système non-idéal pouvant subir des transformations de phase et se décomposer. De plus, il comporte une certaine proportion de défauts afin de mimer le comportement de systèmes réels.

Dans ce chapitre, nous souhaitons continuer la réflexion entamée dans le chapitre précédent. Nous avons montré que le temps de décomposition (un indicateur de la sensibilité du système) était principalement dépendant de trois facteurs : la transition de phase solide / liquide (fusion), la cinétique moléculaire dans la phase liquide et les défauts. Ces considérations permettent de grandement simplifier l'équation de propagation de la chaleur au sein du système, initialement dérivée dans le chapitre précédent, et ouvre la porte à la dérivation de solutions analytiques. Pour cela, nous effectuons certaines hypothèses, notamment que la population de molécules non-décomposées est suffisamment grande devant celle de molécules décomposées pour être supposée constante.

Afin de décrire l'ensemble des critères de sensibilité à l'aide d'un même formalisme, nous proposons une procédure permettant la conversion de n'importe quelle contrainte externe (mécanique ou radiative) en chaleur disponible au sein du système. Cette procédure suppose une relation de proportionnalité entre l'énergie appliquée et l'énergie dissipée [104]. Ceci permet une relation explicite entre la contrainte et la température du système. Ensuite, nous dérivons les conditions nécessaires à l'établissement d'un régime de décomposition auto-entretenu (emballement thermique) en fonction de l'ensemble des paramètres du système. Ceci permet d'aboutir à une température critique, associée à la décomposition systématique du système. En

utilisant l'égalité entre l'énergie apportée et l'énergie dissipée, nous pouvons obtenir la contrainte (mécanique ou radiative) critique associée. Finalement, nous faisons l'hypothèse que la sensibilité d'un système est associée à la contrainte nécessaire à l'établissement d'un régime d'emballement thermique. Ainsi, la contrainte critique est directement identifiée au critère de sensibilité. Nous comparons alors les valeurs prédites par notre formalisme avec celles obtenues lors de mesures expérimentales.

Dans une première section, nous souhaitons discuter de la simplification de l'équation de propagation de la chaleur au sein du système ainsi que des solutions analytiques dérivables. Puis, dans une seconde section, nous souhaitons développer l'hypothèse de puissance équivalente permettant de passer d'une contrainte externe en une température effective ressentie par le système. Finalement, dans une troisième section, nous procédons à de nombreuses applications numériques permettant d'infirmier ou de confirmer l'approche développée lors de cette thèse.

5.2. SOLUTIONS ANALYTIQUES

Dans cette section, nous souhaitons aboutir à des solutions analytiques caractérisant l'emballement thermique du système, en fonction de l'ensemble des grandeurs (thermodynamique et cinétique) et phénomènes (transition de phase, défauts) intervenants. Ces solutions décrivent la température critique nécessaire à l'emballement thermique du système et seront utilisées afin d'aboutir à des expressions analytiques des différents critères de sensibilité.

Nous discutons dans un premier temps de la simplification de l'équation d'évolution de la chaleur au sein du système, donnée par l'expression 4.30.

$$\begin{aligned} \rho C_{p,m} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} &= \underbrace{\lambda \sigma^{-1}(\mathcal{V}) \iint_{\partial \mathcal{V}} (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla}) T(t, \mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{échange surfacique}}^{(2)} \\ &+ \underbrace{Q_s (1 - \rho_d) \rho_s S_s(t)}_{\text{solide}} + \underbrace{Q_l (1 - \rho_d) \rho_l S_l(t)}_{\text{liquide}} \\ &+ \underbrace{Q_g (1 - \rho_d) \rho_g S_g(t)}_{\text{gaz}} + \underbrace{Q_e \rho_d S_p(t)}_{\text{pores}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Où $\langle T \rangle$ désigne la température moyennée (spatialement) du système, λ la conductivité thermique, Q_s , Q_l , Q_g et Q_e l'énergie produite lors de la décomposition des phases solide, liquide, gazeuse et des pores, ρ_s , ρ_l , ρ_g et ρ_e la proportion d'espèces dans la phase solide, liquide, gazeuse et dans les pores, et $S_s(t)$, $S_l(t)$, $S_g(t)$, $S_p(t)$ la cinétique de décomposition dans la phase solide, liquide, gazeuse et des pores.

5.2.1. Equation d'évolution simplifiée

Dans le chapitre précédent, nous avons fait l'hypothèse que la phase liquide était cinétiquement favorisée, justifiée par plusieurs considérations [208] et qui ont été discutés plus en détail. Dans nos études de la littérature expérimentale, nous avons noté qu'une majorité de composés fondait relativement tôt ou juste avant la décomposition, et que cette dernière intervenait bien avant l'atteinte du point de vaporisation ou juste avant. Le Tableau 5.1 met en exergue ce point-ci pour quelques composés.

Composé	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Point de décomposition (°C)
AN	169	210	210
AP	220	–	350
BTF	200	–	250
Comp B	80	–	220
DATB	286	–	350
HMX	285	–	285
NQ	257	–	257
PETN	140	–	200
RDX	205	–	205
TATB	325	–	325
TNT	80.9	–	280

Tableau 5.1. Point de fusion, d'ébullition et de décomposition de certains composés. A l'exception de l'AN se décomposant lors de sa vaporisation, l'ensemble des composés se décompose avant la vaporisation, pendant ou après la fusion. Les points de décomposition et de fusion ont été déterminés par DSC (avec une vitesse de chauffe $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$). Les données proviennent de [9].

Ces points donnent une importance cruciale à la cinétique en phase liquide, nous permettant de considérer que les cinétiques dans les phases solide et gaz ne participent pas à la cinétique globale de décomposition. Ces considérations permettent de simplifier considérablement l'équation précédente. En rappelant que les échanges à la surface sont décrits par des lois (d'échauffement et de refroidissement) de NEWTON, nous aboutissons à l'équation 5.2.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} &\sim \frac{\alpha}{S_0} \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) (T_{\infty,0} - T) + \frac{\alpha}{S_1} \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right) (T_{\infty,1} - T) \\ &+ \frac{q_l}{C_{p,l}} (1 - \rho_d) \rho_l S_l(t) + \frac{q_e}{C_{p,e}} \rho_d S_p(t) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Ici, nous avons introduit la diffusivité thermique α (en m^2/s) ainsi que les effusivités thermiques du système ϵ et des environnements ϵ_0 et ϵ_1 (en $\text{W}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$). Afin d'accéder à une description physique plus intuitive du problème, nous cherchons

maintenant à dériver des solutions analytiques approchées à cette équation.

5.2.2. Temps caractéristiques

Afin de s'approcher d'une description similaire à celle de SEMENOFF et FRANK-KAMENETSKII, nous souhaitons faire intervenir des temps caractéristiques plutôt que des cinétiques. Pour cela, il suffit de remarquer que l'analyse dimensionnelle de l'expression 5.2 montre qu'elle est homogène à une température divisée par un temps. Ces temps caractéristiques s'obtiennent ainsi en dérivant l'expression 5.2 par T . Nous identifions les temps caractéristiques de décomposition dans la phase liquide τ_l^{-1} , d'effondrement des pores τ_p^{-1} , d'échanges aux surfaces surface τ_i^{-1} et de diffusion au sein du système τ_{diff}^{-1} donnés par les relations 5.3. En toute rigueur, les temps caractéristiques possèdent une dépendance temporelle, cependant nous la négligerons dans la suite.

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_l^{-1} = \frac{q_l E_l^\ddagger}{C_p R T^2} \cdot \dot{\Gamma}_{l \rightarrow d}(t) \quad (\text{liquide}) \\ \tau_p^{-1} = \frac{q_p E_p^\ddagger}{C_p R T^2} \cdot \dot{\Gamma}_{p \rightarrow \epsilon}(t) \quad (\text{pore}) \\ \tau_i^{-1} = \frac{\alpha}{S_i} \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_i} \right) \quad (\text{surface}) \quad ; \quad i = 0, 1 \\ \tau_{\text{diff}}^{-1} = \frac{\alpha}{S} \quad (\text{diffusion}) \end{array} \right. \quad (5.3)$$

En injectant les expressions des temps caractéristiques 5.3 dans l'équation d'évolution simplifiée 5.2, nous obtenons l'équation 5.4.

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} \sim \frac{T_{\infty,0} - T}{\tau_0} + \frac{T_{\infty,1} - T}{\tau_1} + \left[\frac{R(1 - \rho_d)\rho_l}{E_l^\ddagger \tau_l} + \frac{R\rho_d}{E_p^\ddagger \tau_p} \right] T^2 \quad (5.4)$$

Nous pouvons introduire les coefficients a , b et c afin de simplifier les facteurs devant T^0 , T^1 et T^2 , faisant plus clairement apparaître la forme polynomiale de second ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{R(1 - \rho_d)}{E_l^\ddagger \tau_l} + \frac{R\rho_d}{E_p^\ddagger \tau_p} \\ b = -\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_1} \\ c = \frac{T_{\infty,0}}{\tau_0} + \frac{T_{\infty,1}}{\tau_1} \end{array} \right.$$

L'équation (non-linéaire) peut être résolue analytiquement. Pour cela :

- a) La différentielle totale de $\langle T \rangle$ étant égale à sa différentielle partielle par rapport au temps t , nous effectuons la transformation $\partial_t \rightarrow d_t$.

$$\frac{d\langle T \rangle}{dt} = a \langle T \rangle^2 + b \langle T \rangle + c$$

- b) Nous effectuons une séparation des variables $\langle T \rangle$ et t , et faisons passer la forme polynomiale au dénominateur de sorte à faire apparaître une forme remarquable lors de l'intégration.

$$\frac{d\langle T \rangle}{a \langle T \rangle^2 + b \langle T \rangle + c} = dt$$

- c) Nous intégrons de part et d'autre de l'égalité.

$$\int \frac{d\langle T \rangle}{a \langle T \rangle^2 + b \langle T \rangle + c} = \int dt$$

- d) L'intégrale de l'inverse d'un polynôme du second ordre fait apparaître une arc-tangente. En inversant l'expression, nous pourrions exprimer $\langle T \rangle$ comme une fonction de la tangente de t .

$$\frac{2 \operatorname{atan}\left(\frac{2a \langle T \rangle - T_0}{\sqrt{4ac - b^2}}\right)}{\sqrt{4ac - b^2}} = t$$

Finalement, en inversant la relation, nous pouvons exprimer l'évolution de la température $\langle T \rangle$ comme une fonction du temps t :

$$\langle T \rangle(t) = \frac{\sqrt{4ac - b^2} \tan\left(\frac{1}{2} \left(\operatorname{atan}\left(\frac{2aT_0 + b}{\sqrt{4ac - b^2}}\right) + \frac{t}{2} \sqrt{4ac - b^2} \right)\right) - b}{2a}$$

Pour simplifier les notations, nous pouvons introduire le discriminant polynômial $\Delta := b^2 - 4ac$ et aboutissons à l'expression 5.5.

$$\langle T \rangle(t) = \frac{\sqrt{-\Delta} \tan\left(\frac{1}{2} \left(\operatorname{atan}\left(\frac{2aT_0 + b}{\sqrt{-\Delta}}\right) + \frac{t}{2} \sqrt{-\Delta} \right)\right) - b}{2a} \quad (5.5)$$

Ainsi, l'expression 5.5 se comporte comme une tangente : elle diverge périodiquement. Physiquement, nous nous attendons à ce que la fonction décrive un accroissement de la température $\langle T \rangle$. Ceci n'est possible seulement si l'argument de la fonction est positif.

Comme nous le verrons plus bas, si l'on fait l'hypothèse d'une population de molécules non-décomposées constante, alors l'emballlement thermique est mathématiquement décrit par la divergence de la fonction $\langle T \rangle$.

5.2.3. Emballlement thermique

L'emballlement thermique correspond à l'instant lors duquel la production interne d'énergie est plus importante que l'énergie diffusée ou dissipée. Ceci entraîne une accumulation locale d'énergie pouvant finalement aboutir à l'emballlement thermique du système. Physiquement, ceci correspond à l'instant lors duquel le temps caractéristique de décomposition devient inférieur au temps caractéristique de diffusion. Dans l'équation de FRANK-KAMENETSKII, le temps de décomposition est simplement identifié à la cinétique de décomposition dans la phase considérée. Cependant, dans notre cas, les défauts jouent un rôle important et la cinétique apparente de décomposition est difficilement exprimable sous la forme d'une fonction simple incluant la décomposition en phase liquide et l'effondrement des pores.

En reprenant l'expression de $\langle T \rangle(t)$ donnée par 5.5, nous identifions l'emballlement thermique à l'existence d'un pôle, c'est-à-dire à l'existence d'une divergence de la fonction. A cet effet, nous savons que la fonction $\tan(u)$ présente une population périodique de pôles en $u_n = \pi/2 + n\pi$ où $n \in \mathbb{N}$. Une analyse avec des ordres de grandeur permettent d'identifier le pôle pertinent en $u_n = \pi/2$. Ainsi, mathématiquement, l'emballlement est associé à la solution à l'équation 5.6.

$$\frac{\tau_{\text{diff}}}{2} \sqrt{-\Delta} + \text{atan}\left(\frac{2T_0 + b}{\sqrt{-\Delta}}\right) \geq \frac{\pi}{2} \quad (5.6)$$

Nous pouvons noter que l'argument de l'arc-tangente est grand. En utilisant le fait que $\text{atan}(u) \rightarrow \pi/2$ lorsque $u \rightarrow \pm\infty$, l'emballlement thermique est simplement associé à la condition $\Delta \geq 0$. Cette condition porte ainsi explicitement sur les temps caractéristiques de décomposition τ_l , d'activation des pores τ_p et de diffusion τ_0 et τ_1 . En faisant l'hypothèse que la dissipation vers l'environnement est négligeable devant le temps caractéristique d'échauffement, nous aboutissons à la relation 5.7.

$$\frac{(1 - \rho_d)}{E_l^\ddagger} \cdot \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_l} + \frac{\rho_d}{E_p^\ddagger} \cdot \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_p} \geq 0 \quad (5.7)$$

Cependant, comme l'ensemble des valeurs intervenant dans l'expression ci-dessus sont positives, alors l'inégalité est systématiquement vérifiée. Ainsi, nous ne pouvons négliger la dissipation vers l'environnement. Pour cela, nous faisons alors apparaître explicitement les paramètres critiques de FRANK-KAMENETSKII $\delta_l := \tau_{\text{diff}}/\tau_{l \rightarrow d}$ associé à la décomposition en phase liquide et $\delta_p := \tau_{\text{diff}}/\tau_{p \rightarrow e}$ associé à l'activation des pores. Cette condition permet de définir une température critique, nécessaire à l'établissement d'un régime d'emballage thermique.

5.2.4. Définition d'une température critique

Dans ce contexte, nous pouvons nous ramener simplement à une condition entre les différents temps caractéristiques. Nous introduisons δ_c le paramètre critique de FRANK-KAMENETSKII. L'emballage est alors simplement donné par la relation 5.8. Notre système étant assimilé à échantillon tridimensionnel, nous faisons pour simplifier, l'hypothèse qu'il possède une symétrie sphérique. Dans ce cadre, nous identifions δ_c au paramètre de Frank-Kamenetskii sphérique, donné par $\delta_{\text{FK}}^{(\text{sphérique})} := 3.322$.

$$\frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_l} + \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_p} = \delta_c \quad (5.8)$$

Nous faisons l'hypothèse que la relation générale 5.8 peut alors être subdivisée en deux relations spécifiques à l'effondrement des pores et à la décomposition. Ceci revient à traiter indépendamment chaque phénomène. En faisant ceci, nous supposons que les deux mécanismes n'interagissent pas :

$$\begin{cases} \tau_{\text{diff}}/\tau_l = \delta_{c,l} \\ \tau_{\text{diff}}/\tau_p = \delta_{c,p} \end{cases}$$

Chaque condition fait alors apparaître une équation $u^2 \propto \exp(-1/u)$. Cette forme d'équation non-linéaire possède une solution analytique exprimable à partir de la fonction de Lambert \mathcal{W} :

$$\begin{cases} \frac{q_l E_l^\ddagger}{C_p R T_l^{\ddagger 2}} \cdot \dot{\Gamma}_{l \rightarrow d}(T_l^\ddagger) = \frac{\delta_{c,l}}{\tau_{\text{diff}}} \\ \frac{q_p E_p^\ddagger}{C_p R T_p^{\ddagger 2}} \cdot \dot{\Gamma}_{p \rightarrow e}(T_p^\ddagger) = \frac{\delta_{c,p}}{\tau_{\text{diff}}} \end{cases}$$

Ces deux relations permettant la définition des températures T_p^\ddagger et T_l^\ddagger nécessaires à l'activation de l'effondrement des pores et de la décomposition, sont données par 5.9. Nous introduisons ainsi la fonction de Lambert \mathcal{W}_n où n désigne l'indice de la branche. Ces deux expressions sont les solutions à l'équation employée par ROGERS

[25] pour décrire des mesures ODTX. Précisons ici que la notation $\mathcal{W}^{-1} \equiv 1/\mathcal{W}$ ne désigne pas la réciproque de la fonction W mais son inverse.

$$\begin{cases} T_p^\ddagger = -\frac{E_p^\ddagger}{2R} \mathcal{W}^{-1} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_p E_p^\ddagger}{Q_p R Z_p} \cdot \frac{\delta_{c,p}}{\tau_{\text{diff}}}} \right) \\ T_l^\ddagger = -\frac{E_l^\ddagger}{2R} \mathcal{W}^{-1} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_p E_l^\ddagger}{Q_l R Z_l} \cdot \frac{\delta_{c,l}}{\tau_{\text{diff}}}} \right) \end{cases} \quad (5.9)$$

Dans les deux cas, l'argument de la fonction W est très proche de zéro. Nous pouvons ainsi effectuer un développement limité de $W_{-1}(x)$ en considérant $x \rightarrow 0^-$. Dans ce contexte, nous avons $W_{-1}(x \rightarrow 0^-) \sim \ln(-x)$. Nous obtenons ainsi deux températures critiques : l'une associée à l'activation des pores et l'autre à la décomposition. Pour que les défauts aient une influence sur la décomposition, nous nous attendons à ce que $T_p^\ddagger < T_l^\ddagger$.

Dans le cas contraire, les défauts n'ont aucune influence. En supposant que les défauts s'activent avant la décomposition, nous pouvons supposer que leur effondrement permet de générer suffisamment de chaleur et abaisse l'énergie nécessaire à apporter au système pour qu'il se décompose. Nous définissons finalement la température critique T_c nécessaire à l'activation du processus de décomposition, tout en considérant au préalable l'activation de l'effondrement des pores.

$$T_c = T_l^\ddagger - \frac{\sigma_p Q_p}{C_p} \quad (5.10)$$

Ici, nous avons σ_p la fraction de pore dans le système, Q_p l'énergie libérée lors de l'écrasement (rapporté au volumique de l'échantillon) et C_p la capacité thermique. Naturellement, l'expression 5.10 illustre l'aspect positif des défauts sur la facilité d'activation des mécanismes de décomposition, notamment par l'abaissement de la température critique T_c que le système doit subir pour atteindre le régime d'emballage thermique. Ainsi, il apparaît que la facilité d'activation des défauts est directement corrélée à la sensibilité des matériaux énergétiques. Dans le chapitre précédent, nous avons noté qu'une activation trop précoce ou tardive des défauts n'avait pas d'impact sur la cinétique globale de décomposition. Ainsi, nous avons montré que cette activation avait un effet optimal lorsqu'elle prenait place juste après l'échauffement, c'est-à-dire après une distribution quasi-homogène des contraintes au sein du système.

Sur les Figures 5.1, 5.2 et 5.3, nous nous sommes intéressés à trois cas : une activation précoce des défauts, une activation optimale des défauts et une activation tardive des

défauts. Chaque expérience est représentée par deux graphiques. Le premier décrit l'évolution de la température du système en fonction du temps (courbe violette). En plus de cela, nous avons aussi tracé la dérivée première (en tirets rouges) et la dérivée seconde (en pointillés verts). Ces dernières donnent des indications concernant les possibles changements de régime (notamment lors du départ de la décomposition). Le second graphique décrit l'évolution des différentes phases (courbes pleines) ainsi que le degré de décomposition du système (courbe en pointillés). La courbe bleue représente la population en phase solide, la violette en phase liquide, la rouge en phase gazeuse et la verte les pores.

5.2.4.1. Activation trop précoce des défauts

Lors de l'activation trop précoce des défauts, leur effondrement libère de l'énergie alors que le système est encore en train de se thermaliser avec l'environnement. Ainsi, lorsque la température du système sature, c'est-à-dire lorsque l'environnement et le système sont en équilibre thermique, les défauts se sont déjà activés et ne permettent pas un pic thermique suffisamment important pour être à l'origine de la décomposition du système. Ce phénomène d'activation trop précoce est illustré sur la Figure 5.1.

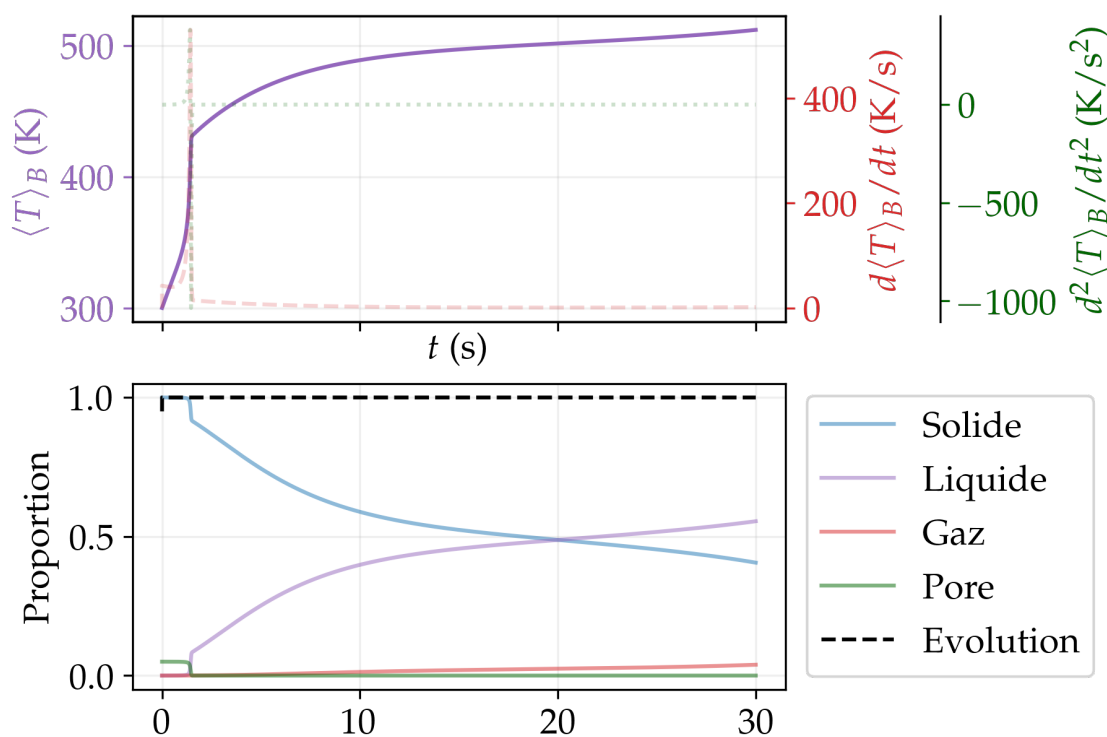


Figure 5.1. Activation trop précoce des défauts. Le pic thermique associé à l'effondrement des pores ne permet pas d'initier la décomposition.

Dans ce contexte, l'activation des pores et la porosité de façon générale ne contribuent pas à l'initiation de la décomposition et *in fine* à la sensibilité.

5.2.4.2. Activation optimale des défauts

Dans le cas où l'activation des pores se déroule après la thermalisation du système (lorsqu'il est en équilibre avec l'environnement), ceux-ci jouent *de facto* un rôle. En effet, et même si l'énergie libérée par l'effondrement des pores n'est pas comparable à celle produite par la décomposition, elle permet tout de même un soubresaut thermique. Ce dernier peut alors permettre d'atteindre une température suffisamment élevée, initiant la décomposition. Dans ce contexte, les défauts jouent un rôle prépondérant sur la décomposition et la sensibilité du système. Le phénomène d'activation optimale des défauts est illustré par la Figure 5.2.

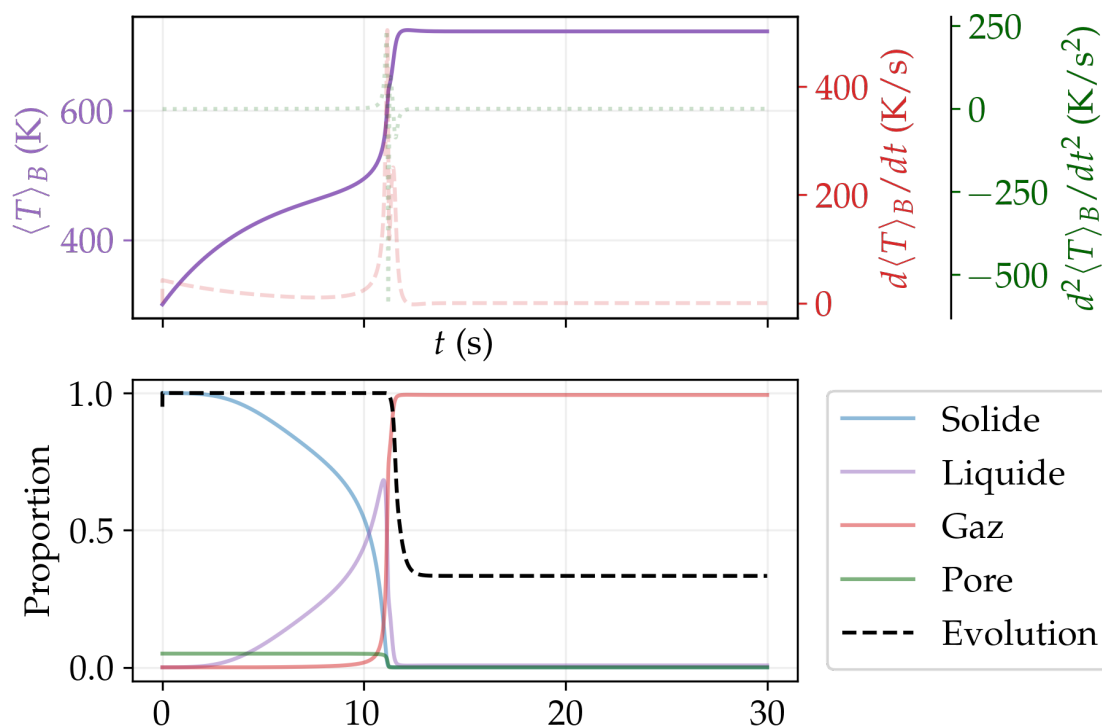


Figure 5.2. Activation optimale des défauts. Le pic thermique associé à l'effondrement des pores permet d'initier la décomposition.

Plus intéressant encore, nous pourrions même partir du principe que l'activation des défauts entraîne systématiquement la décomposition : la cinétique de décomposition serait alors identifiée à la cinétique d'activation des défauts.

5.2.4.3. Activation trop tardive des défauts

Même si l'activation des défauts intervient après la thermalisation du système, nous

pouvons imaginer qu'elle est lente devant les phénomènes dissipatifs. Dans ce cas, nous retrouvons un cas analogue à l'activation trop précoce des défauts et la porosité ne permet pas d'initier la décomposition. Le phénomène d'activation trop tardive des défauts est illustré par la Figure 5.3.

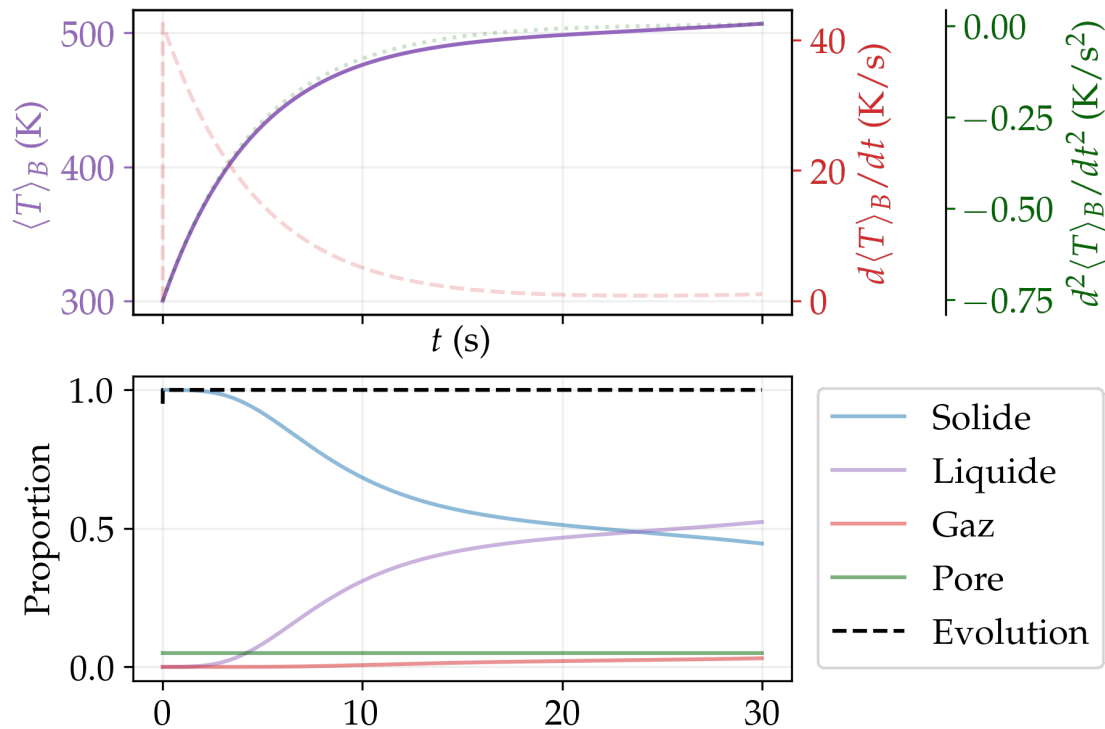


Figure 5.3. Activation trop tardive des défauts. Le pic thermique généré par l'effondrement des pores intervient après la thermalisation du système, lorsque des phénomènes dissipatifs peuvent intervenir (si l'on suppose un contact thermique avec une source plus froide que le système).

Une activation trop tardive des défauts, à condition que le système soit en contact avec une source plus froide, serait en concurrence directe avec des phénomènes dissipatifs. De ce fait, l'initiation de la décomposition risque d'être compromise.

Ainsi, pour que l'activation des défauts ait un rôle prépondérant dans l'initiation de la décomposition, la cinétique associée doit être plus lente que la thermalisation locale du système mais plus rapide que les phénomènes dissipatifs (s'ils existent). Il semble ainsi exister une fenêtre propice à l'activation dite « optimale » des défauts et qui permette d'initier la décomposition.

5.2.5. Définition d'une pression critique

Dans la sous-section précédente, nous avons abouti à une expression de la température critique de décomposition T_c . Celle-ci définit la contrainte thermique entraînant

systématiquement l'emballlement thermique du système.

L'une de nos hypothèses consiste à considérer que l'énergie dissipée sous forme thermique suite à l'application de la contrainte entraîne une suffisante de la température pour permettre la décomposition du système.

Une contrainte externe comme un impact ou une onde de choc apporte de l'énergie au système sous la forme d'un travail externe. Ce travail peut alors être assimilé à une pression exercée sur le système. Dans ce cadre, et comme dans la sous-section précédente, nous pouvons être amené à définir une pression critique, par analogie à la théorie de FRANK-KAMENETSKII. Pour cela, nous considérons l'équation de propagation des ondes acoustiques (pression) 5.11 à laquelle nous rajoutons un terme source $S(t, \mathbf{r})$.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \Delta \right) P(t, \mathbf{r}) = \ddot{S}(t, \mathbf{r}) \quad (5.11)$$

Où c désigne la vitesse des ondes acoustiques dans le système. Le terme source $S(t, \mathbf{r})$ décrit alors la cinétique de décomposition associée à la contrainte imposée (dans ce cas, la pression). Nous considérons que cette cinétique est décrite par la loi d'ARRHENIUS 5.12. Le travail W est alors directement opposé (en signe) à la hauteur de la barrière d'énergie potentielle. Ainsi, comme intuité, plus le travail fourni est important et plus la probabilité de décomposition devient élevée.

$$k = Z \exp\left(-\frac{E^\ddagger - W}{RT} \right) \quad (5.12)$$

Dans ce cadre et en faisant l'hypothèse des déformations élastiques, le travail $W := P\Delta V$ peut s'exprimer à partir des relations entre les tenseurs élastiques et des contraintes. En particulier, nous employons la loi de Hooke $\sigma = K\epsilon$ où $\epsilon = 1 - l/l_0$, avec σ la contrainte, K le module élastique et ϵ la déformation relative. Nous obtenons ainsi $\Delta V = V_0 \times \epsilon$. Ainsi, $\Delta V = V_0 \sigma / K$.

$$\mathcal{W} = \frac{\sigma^2 V_0}{K} \longrightarrow k = Z e^{-\beta E^\ddagger} e^{\beta \sigma^2 V_0 / K} \quad (5.13)$$

Comme mentionné plus haut, le terme source décrit la décomposition du système comme une fonction du temps. Ainsi, celui-ci peut s'écrire comme le produit d'une énergie libérée (sous forme de pression) $P_{\text{décomposition}} = Q/V$ où Q désigne l'énergie libérée et V le volume du système et d'une fréquence de décomposition (cinétique), ici identifiée à la constante de vitesse k . Nous identifions alors $S(t, \mathbf{r}) = Q k(t, \mathbf{r})^2 / V$.

L'équation acoustique réécrite est donnée par 5.14.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \Delta \right) P(t, \mathbf{r}) = \frac{Q}{V} k(t, \mathbf{r})^2 \quad (5.14)$$

Comme précédemment, nous nous intéressons aux états stationnaires, c'est-à-dire à l'existence de solutions stables. Rappelons que mathématiquement, nous identifions l'emballlement comme une impossibilité d'accommoder des solutions stationnaires stables. Ces derniers peuvent être obtenus en posant $\dot{P}(t, \mathbf{r}) = 0$. Dans ce cadre, nous obtenons simplement l'équation de POISSON 5.15 avec source.

$$c^2 \Delta P(t, \mathbf{r}) + \frac{Q}{V} k(t, \mathbf{r})^2 = 0 \quad (5.15)$$

Comme dans le cadre de la définition de la température critique, nous raisonnons à partir des temps caractéristiques de diffusion et d'initiation. Nous définissons ainsi $\tau_{\text{diffusion}}^2 := L^2/c^2$ comme le temps caractéristique de propagation de l'onde acoustique dans le milieu, où L désigne la longueur du système et $c := \sqrt{K/\rho}$ la vitesse de propagation du son dans le milieu, avec K le module d'élasticité et ρ la densité. De même, nous dérivons le temps caractéristique d'initiation à partir de l'expression du terme source.

$$\frac{1}{\tau_{\text{initiation}}^2} := \frac{\partial S(t, \mathbf{r})}{\partial P} = \frac{4\sigma Q Z^2}{K R T} \exp\left(-\frac{2E^\ddagger}{R T} + \frac{2\sigma^2 V_0}{K R T}\right) \quad (5.16)$$

Dans ce cadre, la condition de FRANK-KAMENETSKII se traduit par l'équation 5.17 où la pression critique P_c est une fonction de l'ensemble des paramètres thermodynamiques du système.

$$P_c = \sqrt{\frac{K R T}{4 V_0} \mathcal{W}_0\left(\frac{4 V_0}{K R T} \left(\frac{K^2 R T \delta_c^2}{4 \rho L^2 Q k_T^2}\right)^2\right)} \quad (5.17)$$

Comme précédemment, la fonction W de Lambert apparaît et peut être approximée en remarquant que son argument prend des valeurs relativement élevées. En effet, nous pouvons effectuer une rapide analyse numérique en prenant des ordres de grandeurs caractéristiques : $V_0 \simeq 10^{-8} \text{ m}^3$, $K \simeq 10^9 \text{ GPa}$, $R \simeq 10 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $T = 10^2 \text{ K}$, $\delta_c \simeq 1$, $\rho \simeq 10^3 \text{ kg/m}^3$, $L = 10^{-3} \text{ m}$, $Q = 10^5 \text{ J/mol}$ et $k_T \simeq 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Nous obtenons alors un argument de l'ordre de $10^{38} \gg 1$. Dans ce cadre, nous pouvons effectuer un développement asymptotique de la fonction de Lambert. Nous pouvons ainsi écrire $W_0(u \rightarrow +\infty) \sim \ln(u)$. Ainsi, en imaginant une initiation athermique uniquement liée aux effets de la pression, cette dernière doit alors prendre des valeurs conséquentes pour permettre la décomposition : allant de 10 GPa à 100 GPa.

5.2.6. Bilan

Dans les sous-sections précédentes nous avons simplifié l'équation de propagation des contraintes thermiques au sein d'un système énergétique, afin d'en tirer des solutions analytiques et faciliter la compréhension des implications physiques sous-jacentes. Pour cela, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- i. La phase liquide était cinétiquement privilégiée par rapport aux autres ;
- ii. Les défauts s'activaient de façon optimale, c'est-à-dire juste après la thermalisation du système et permettait d'atteindre un pic exothermique entraînant l'initiation du système.

Ceci nous a conduit à l'établissement d'une expression de la température critique, désignant la contrainte thermique nécessaire à l'établissement d'un régime d'emballlement thermique. De manière analogue, nous avons étendu cette réflexion à la propagation des ondes acoustiques au sein d'un système, notamment pour décrire l'impact et l'onde de choc. Nous avons alors dérivé l'expression d'une pression critique. La température et la pression critiques font intervenir la fonction W de Lambert qui par un développement en série peut être résumée à une fonction élémentaire (ici un logarithme).

5.3. EXPRESSIONS THÉORIQUES DES CRITÈRES DE SENSIBILITÉ

Dans cette section, nous souhaitons relier cette grandeur (caractérisant la stabilité thermique d'un composé) aux autres critères de sensibilité. Pour cela, nous faisons l'hypothèse générale que l'initiation est pûrement thermique et que l'ensemble des contraintes appliquées sur le système se trouvent dissipées. Afin d'obtenir des expressions analytiques, nous devons décrire deux phénomènes : l'application de la contrainte et sa conversion en chaleur (ou le cas échéant en pression). Cependant, nous anticipons d'avance le fait que certaines sensibilités comme l'impact ou l'onde de choc soient aussi associées à des effets de compression intense, et ainsi susceptibles d'être décrites à partir d'une pression critique.

A cet effet, nous pouvons faire l'hypothèse que les sensibilités à l'impact et à l'onde de choc sont en premier lieu associées à la génération d'une onde de compression se propageant dans l'ensemble du système sans dissipation thermique consécutive. Au contraire, les sensibilités à la friction et la décharge électrostatique sont associées à une contrainte dont une fraction est immédiatement dissipée sous forme thermique.

Dans les deux cas, il est premièrement nécessaire de décrire l'ensemble de l'énergie apportée par le travail externe pour s'intéresser ensuite à la fraction réellement disponible au niveau moléculaire. Enfin, qu'elle soit décrite comme une température ou une pression effective, nous souhaitons obtenir une relation explicite entre l'énergie apportée à l'échelle moléculaire et la contrainte initialement appliquée au système. Nous pouvons alors distinguer deux cas de figure :

- i. Une initiation thermique / directe : l'énergie dissipée lors de l'application de la contrainte se retrouve immédiatement disponible à l'échelle moléculaire et permet d'initier la décomposition.
- ii. Une initiation athermique / indirecte : l'énergie dissipée n'est pas disponible immédiatement à l'échelle moléculaire et des interactions avec d'autres échelles (notamment mésoscopique) sont nécessaires à la localisation de l'énergie sur les modes réactionnels. Dans ce cadre, la microstructure pourrait avoir un rôle déterminant.

Finalement, la dernière étape consiste à déterminer si la fraction disponible à l'échelle microscopique suffit à initier la décomposition. Cependant, les conditions nécessaires à l'emballement données par les expressions 5.9 et 5.17 sont suffisantes.

5.3.1. Sensibilité à l'impact

Lors d'une mesure de sensibilité à l'impact, un marteau de masse M est lâché d'une hauteur H sur un échantillon possédant un volume V et une masse m . Lors de l'impact, une proportion se retrouve directement dissipée par des effets de friction et le reste est converti en énergie de déformation. En faisant l'hypothèse d'une déformation élastique, cette déformation $\delta := l_0 - l$ où $l < l_0$ peut être déterminée simplement à partir du théorème de la conservation de l'énergie mécanique. Nous aboutissons ainsi à une équation du second degré où le déterminant est strictement positif. La racine « physique » 5.18 correspond alors à δ_+ où l'augmentation de la hauteur de chute H est associée à une augmentation de la déformation, et donc à une augmentation de ϵ .

$$\begin{aligned}
 Mg(H + \delta) &= \frac{l_0 K}{2} \delta^2 \\
 \Leftrightarrow \delta_{\pm} &= \frac{Mg}{l_0 K} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{2 H K l_0}{Mg}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

Ici, M désigne la masse du marteau (en kg), $g \simeq 9.81 \text{ m/s}^2$ l'accélération de la pesanteur, l_0 la longueur à vide du système (en m), K le module d'élasticité (en Pa) et H la hauteur de chute du marteau. Nous pouvons d'ores et déjà vérifier que l'expression 5.18 a le bon comportement en notant que l'augmentation du module d'élasticité (augmentation de la rigidité) est associée avec une diminution de la déformation ϵ tandis que l'augmentation de la hauteur de chute est associée avec une augmentation de la déformation. Nous définissons alors la pression ressentie par le système et associée à cette déformation comme $\sigma := K\epsilon$ (Loi de Hooke), avec la déformation relative définie par $\epsilon = \delta/l_0$. Naturellement, une déformation nulle est assimilée à une pression nulle.

Dérivation d'une relation entre échauffement et déformation : Dans l'hypothèse d'une initiation purement thermique, la compression soudaine du système entraîne son échauffement. Afin de décrire la température effective associée à cette compression, il est nécessaire de définir son équation d'état en phase solide. Pour cela, nous partons de l'expression infinitésimale 5.19 du volume dV , supposée être une dérivée totale.

$$dV \simeq \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP \quad (5.19)$$

Nous identifions ainsi le coefficient de dilatation thermique à pression constante α_P (en K^{-1}) et le module élastique à température constante K_T (en Pa).

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \alpha_P V ; \quad \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = V / K_T \quad (5.20)$$

En remplaçant les dérivées partielles par leurs équivalents donnés par 5.20 dans l'expression 5.19 puis en intégrant, nous aboutissons à l'équation d'état 5.21 d'un système isotrope. En toute rigueur, cette expression fait apparaître les intégrales du coefficient de dilatation thermique sur la température et du module élastique sur la pression. Cependant, nous pouvons faire l'hypothèse que sur les plages étudiées ces coefficients varient peu, et l'intégrale est simplement réduite à une différence entre les bornes maximale et minimale.

$$\begin{aligned} V(T, P) &= V_0 \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha_P(\xi) d\xi - \int_{P_0}^P \frac{d\xi}{K_T(\xi)} \right) \\ &\simeq V_0 \exp\left(\alpha_P (T - T_0) - \frac{(P - P_0)}{K_T} \right) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Nous supposons alors qu'à l'équilibre la déformation est complètement compensée par la dilatation thermique du système. Dans ce cadre, nous obtenons une relation explicite entre δ , le coefficient de dilatation thermique α_P et la température du système T .

$$\frac{\delta}{l_0} \simeq \alpha_P(T - T_0) \quad (5.22)$$

Afin d'aboutir à l'expression 5.22, nous avons fait l'hypothèse que l'argument dans l'exponentielle était suffisamment proche de zéro pour que son développement en série au premier ordre soit pertinent. Le coefficient de dilatation thermique étant relativement compliqué à estimer, il est intéressant de l'exprimer en fonction de d'autres grandeurs. Pour cela, nous employons la relation de GRÜNEISEN qui stipule une relation entre α_P et K_T . Il est alors nécessaire d'introduire le coefficient de GRÜNEISEN défini à partir de l'évolution des fréquences du système en fonction de sa variation volumique $\gamma := -\partial \ln(\omega) / \partial \ln(V)$. Sa définition exacte requiert l'étude du comportement anharmonique des phonons mais il peut généralement être posé égal à une constante. En particulier, et dans le cadre d'une contribution purement harmonique des phonons, celui-ci est égal à deux. Nous aboutissons ainsi à l'approximation 5.23.

$$\alpha_P \simeq \frac{2\rho C_{p,m}}{K_T} \quad (5.23)$$

Notons qu'une expression plus précise de γ peut être utilisée [66] mais requiert des calculs coûteux [209] ainsi que des données cristallographiques expérimentales. Finalement, nous reprenons l'expression de la déformation 5.18 ainsi que l'équivalence déformation–échauffement 5.22 et aboutissons à l'expression 5.24.

$$T = T_0 + \frac{K\delta}{2\rho l_0 C_{p,m}} \quad (5.24)$$

Nous pouvons effectuer une analyse dimensionnelle (*a.d.*) ainsi qu'une étude en ordre de grandeur (*o.d.g.*) afin de vérifier la cohérence de l'expression dérivée.

$$\begin{cases} [T] = [\theta] + \frac{[\text{Pa}][\cancel{L}]}{[\cancel{M}][L][\cancel{J}][\cancel{M}]^{-1}[\theta]^{-1}[\cancel{L}]} = [\theta] & (a.d.) \\ T \sim 10^2 + \frac{2 \times 10^{10} \times 10^{-4}}{10^3 \times 10^3 \times 10^{-2}} \sim \mathbf{10^2 \text{ K}} & (o.d.g.) \end{cases}$$

D'un point de vue dimensionnalité ainsi que d'ordre de grandeur, l'expression dérivée décrivant l'échauffement de l'échantillon comme une fonction de la déformation est correcte. Ainsi, nous définissons la hauteur de chute critique H_c à partir de la température critique nécessaire à l'emballlement thermique du système.

$$H_c = \frac{4\rho^2 C_{p,m}^2 V}{2 M g K} (T_c - T_0)^2 \quad (5.25)$$

Dérivation d'une relation déformation–pression : En supposant une initiation athermique, c'est-à-dire simplement par des effets associés à la compression, nous cherchons à décrire la sensibilité à l'impact à partir d'une pression critique. La dérivation est alors bien plus simple que précédemment. En effet, il suffit alors de reprendre la loi de Hooke $\sigma = K\epsilon$ ainsi que l'expression de la déformation donnée par 5.18. Nous avons alors simplement une relation de proportionnalité entre la hauteur de chute critique H_c et la pression critique P_c élevée au carré.

$$P_c = \frac{K\delta_+}{l_0} \Leftrightarrow H_c = \frac{VP_c^2}{2 M g K} \quad (5.26)$$

Comme précédemment, nous pouvons effectuer une analyse dimensionnelle ainsi qu'une étude en ordre de grandeur.

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_c] = \frac{[L]^3 [Pa]^2}{[M][L][T]^{-2}[Pa]} = \frac{[L]^2 [Pa]}{[M][T]^{-2}} = \frac{[L]^2 [M][L]^{-1}[T]^{-2}}{[M][T]^{-2}} = [L] \quad (a.d.) \\ H_c \sim \frac{10^{-8} \times 10^{16}}{1 \times 10 \times 10^9} \sim \mathbf{10^{-2} \text{ m}} \quad (o.d.g.) \end{array} \right.$$

L'analyse dimensionnelle montre que H_c est bien homogène à une longueur et que sa valeur est de l'ordre du centimètre, ce qui est conforme aux valeurs mesurées expérimentalement.

5.3.2. Sensibilité à l'onde de choc

En combinant les deux expressions du critère de sensibilité à l'impact, nous identifions 5.27, la pression critique P_c comme une fonction de la température critique T_c .

$$P_c = 2 \rho C_{p,m} (T_c - T_0) \quad (5.27)$$

Nous pouvons, une nouvelle fois, vérifier que cette expression est homogène à une pression et que l'ordre de grandeur est correct. Les valeurs expérimentales se situent autour du GPa voire de la dizaine de GPa. Nous notons donc que l'expression 5.27 sous-estime la pression critique.

$$\begin{cases} [P_c] = \frac{[M]}{[L]^3} \frac{[J]}{[M][\emptyset]} [\emptyset] = \frac{[J]}{[L]^3} = [\mathbf{Pa}] & (a.d.) \\ P_c \sim 10^3 \times 10^3 \times 10^2 \sim \mathbf{10^{-1} \text{ GPa}} & (o.d.g.) \end{cases}$$

Nous pouvons proposer une explication à cette sous-estimation. Contrairement à l'impact lors duquel une onde de compression est générée directement dans l'échantillon, l'onde de choc vient s'appliquer sur la surface de l'échantillon. Il existe ainsi un effet lié à l'impédance acoustique. Celle-ci est décrite par la relation $Z = \rho c$ où ρ désigne la densité et c la vitesse de l'onde acoustique dans le matériau. Afin de décrire la pression associée à la fraction transmise de l'onde de choc, nous introduisons le coefficient de transmission $|t|^2 = Z_1 Z_2 / (Z_1 + Z_2)^2$ où Z_1 et Z_2 désignent les impédances du système et du matériau « donneur ». Par extension, il existe une différence entre la pression critique associée à l'impact donnée par 5.27 et celle associée à l'onde de choc, donnée par 5.28. Cette différence est principalement due au fait que les mesures expérimentales ne prennent pas en compte la réflexion partielle de l'onde de choc.

$$P_c^{(\text{choc})} = \frac{1}{|t|^2} P_c^{(\text{impact})} \quad (5.28)$$

Nous pouvons une nouvelle fois effectuer une analyse dimensionnelle ainsi qu'une étude en ordre de grandeur. La grandeur $P_c^{(\text{choc})}$ étant homogène à $P_c^{(\text{impact})}$ (le coefficient de transmission $|t|^2$ est sans dimension), alors la contrainte critique est bien homogène à une pression. Lors des mesures de sensibilité à l'onde de choc, l'onde se propage dans un matériau « donneur » puis dans des plaques de laiton avant d'atteindre le matériau « receveur ». Ainsi, le coefficient de transmission caractérise la transition entre le laiton et le système. Nous avons $\rho_{\text{laiton}} = 8560 \text{ kg/m}^3$ et $K_{\text{laiton}} = 115 \text{ GPa}$, ce qui nous donne $Z_{\text{laiton}} = 3 \times 10^7 \text{ Pa/m} \cdot \text{s}$. Pour un matériau énergétique « classique », nous avons $\rho_{\text{système}} = 1800 \text{ kg/m}^3$ et $K_{\text{système}} = 10 \text{ GPa}$, donnant $Z_{\text{système}} = 4 \times 10^6 \text{ Pa/m} \cdot \text{s}$. L'application numérique 5.29 donne un coefficient de transmission de l'ordre de 10^{-1} .

$$|t|^2 = \frac{Z_{\text{laiton}} Z_{\text{système}}}{(Z_{\text{laiton}} + Z_{\text{système}})^2} \sim 10^{-1} \quad (5.29)$$

De ce fait, $P_c^{(\text{shock})}$ prend alors des valeurs aux alentours du GPa, ce qui cohérent avec la littérature expérimentale.

5.3.3. Sensibilité à la friction

Lors du phénomène de friction, l'échauffement intervient du fait de l'existence de rugosité à la surface : l'exercice d'une contrainte sur cette microstructure entraîne de facto un échauffement très localisé. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que l'énergie apportée par le travail est immédiatement dissipée puis disponible à l'échelle microscopique sous forme thermique. De ce fait, nous négligeons toute cinétique associée à la dissipation et supposons qu'elle se produit instantanément, contrairement à l'impact, par exemple. Nous avons alors simplement $U = E_{\text{dissipée}}$ où U désigne l'énergie interne du système. Cette énergie interne peut être exprimée à partir de la capacité thermique spécifique $C_{p,m}$. La force associée aux frictions est donnée par $F = \mu N$ où μ est le coefficient de frottement (généralement proche de l'unité) et N est la force appliquée par la pointe sur l'échantillon. Nous obtenons ainsi l'énergie dissipée sous forme thermique dans le système comme $E_{\text{dissipée}} = \mu N L$ avec L la longueur de l'échantillon.

$$\begin{aligned} U &= m \int_{T_0}^T C_{p,m}(\xi) d\xi \\ \Leftrightarrow T_c &= T_0 + \frac{\mu N_c L}{m C_{p,m}} \\ \Leftrightarrow N_c &= \frac{m C_{p,m}}{\mu L} (T_c - T_0) \end{aligned} \quad (5.30)$$

La sensibilité à la friction est alors associée à la force appliquée N_c par la pointe sur l'échantillon, et donc à l'intensité de la force de friction. Nous pouvons vérifier que N_c a bien la dimension d'une force (c'est-à-dire des J/m³) et qu'elle prend des valeurs de l'ordre de 10² N, ce qui est comparable aux valeurs expérimentales.

$$\left\{ \begin{array}{l} [N_c] = \frac{[M][L][T]^{-2}}{[L]} = \frac{[M][L]^2[T]^{-2}}{[L]} = [\mathbf{N}] \quad (a.d.) \\ N_c \sim \frac{10^{-5} \times 10^3 \times 10^2}{1 \times 10^{-2}} \sim \mathbf{10^2 \text{ N}} \quad (o.d.g.) \end{array} \right.$$

Lors des mesures de sensibilité à la friction, une pointe est apposée sur le surface d'un échantillon, au préalable posé sur une plaque, à laquelle nous imposons une certaine force. Des mouvements de translation sont appliqués à la plaque, entraînant *de facto* un phénomène de friction entre l'échantillon et la pointe. La contrainte étant véhiculée par un médium, nous pouvons supposer que la friction entraîne

l'échauffement de ce médium et de la surface du système. De ce fait, seule une fraction de l'énergie totale du travail de friction n'est transférée à la surface du système. Il peut alors exister une impédance thermique. Nous pouvons estimer le coefficient de transmission 5.31 à partir d'un rapport entre la conductivité thermique du système et la conductivité thermique de la pointe (qui est en porcelaine).

$$|t|^2 = \frac{\lambda_{\text{système}}}{\lambda_{\text{médiateur}}} \sim 10^{-1} \quad (5.31)$$

De ce fait, nous obtiendrions des critères de sensibilité à la friction plus importants que ceux estimés simplement à partir de l'expression 5.30. Nous pourrions ainsi obtenir des valeurs théoriques de l'ordre de 10^3 N. Cependant, les protocoles expérimentaux ont une plage de fonctionnement allant jusqu'à seulement 360 N.

5.3.4. Sensibilité à la décharge électrostatique

Lors des mesures de sensibilité à la décharge électrostatique, un condensateur est complètement déchargé dans le *bulk* de l'échantillon étudié.

Nous pouvons supposer que cette décharge entraîne l'échauffement du système par effet JOULE. Ainsi, comme dans le cadre de la sensibilité à la friction, nous supposons que la contrainte est immédiatement dissipée et disponible localement sous forme de chaleur, n'interagissant que très faiblement avec la microstructure. L'énergie dissipée sous forme de chaleur $Q_{\text{dissipée}}$ est alors déterminée à partir de la résistivité et de la tension électriques.

$$Q_{\text{dissipée}} = R \int_0^t i^2(\xi) d\xi \quad (5.32)$$

Où R (en Ohm) désigne la résistance du « circuit », c'est-à-dire de l'échantillon. Dans l'hypothèse d'un « dipôle » idéal suivant la loi d'OHM, la tension électrique i est donnée par $i = u/R$. Ainsi, nous nous retrouvons avec une intégrale portant sur le courant électrique u . Lors de la décharge d'un condensateur de capacité C et de résistance r , le courant suit une loi exponentielle décroissante.

$$u(\xi) = \Delta u e^{-\xi/\tau} \quad (5.33)$$

Où Δu désigne la différence de potentiel et $\tau := rC$ désigne le temps caractéristique du condensateur. Nous aboutissons à l'expression 5.34 de la chaleur dissipée lors de la décharge du condensateur dans le système, avec t désignant le temps de décharge.

$$Q_{\text{dissipée}} = \frac{rC\Delta u^2}{2R} \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}}\right) \quad (5.34)$$

Nous vérifions que $Q_{\text{dissipée}}$ est homogène à une énergie. Pour cela, il suffit de remarquer que $C\Delta u^2$ est homogène à une énergie et que le ratio r/R est sans dimension. En reprenant l'expression de l'énergie interne 5.30 faisant intervenir la capacité thermique spécifique, nous aboutissons au voltage critique Δu_c nécessaire à l'emballement thermique du système.

$$\Delta u_c = \left(1 - e^{-\frac{2t}{rC}}\right)^{-1/2} \sqrt{\frac{2 R m C_{p,m}(T_c - T_0)}{r C}} \quad (5.35)$$

Nous pouvons effectuer une étude de l'ordre de grandeur. Nous avons donc été contraints de fixer deux grandeurs à des valeurs caractéristiques : $C = 1 \mu F$ (capacité du condensateur) et $r = 10^9 \Omega$ (résistance du condensateur) sans de réelles sources abondant dans le sens de ces valeurs pour les montages expérimentaux permettant de mesurer des sensibilités à la décharge électrostatique. Pour les autres grandeurs, nous prenons des valeurs caractéristiques des matériaux énergétiques : $R = 10^1 \Omega$, $m = 10^{-5} \text{ kg}$, $C_{p,m} = 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, $T_c - T_0 = 10^2 \text{ K}$, $t = 1 \text{ ms}$.

$$\begin{cases} [\Delta u_c] = \left(\frac{[\mathcal{Q}][M][J][M]^{-1}[\mathcal{Q}]^{-1}[\mathcal{Q}]}{[\mathcal{Q}][J][V]^{-2}} \right)^{1/2} = [V] & (a.d.) \\ \Delta u_c \sim \left(\frac{10 \times 10^{-5} \times 10^3 \times 10^2}{10^9 \times 10^{-6}} \right)^{1/2} = 10^2 \text{ V} & (o.d.g.) \end{cases}$$

Nous obtenons $\Delta u_c \sim 10^2 \text{ V}$ alors que la littérature expérimentale fait mention de valeurs comprises entre 8kV et 14kV, ce qui n'est pas tr satisfaisant. Trois phénomènes sont alors possibles :

- i. Les valeurs du condensateur sont très éloignées de celles utilisées dans les montages expérimentaux ;
- ii. La plupart de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur dans le médiateur et ne contribue pas à l'échauffement du système ;
- iii. L'énergie électrique n'est pas dissipée par effet JOULE et notre description est alors complètement fausse.

Des recherches supplémentaires sur le sujet sont à envisager afin d'expliquer les écarts considérables entre l'ordre de grandeur des valeurs calculées et l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

5.4. RELATIONS EMPIRIQUES ENTRE LES SENSIBILITÉS

La littérature expérimentale et empirique reporte de nombreuses relations empiriques entre certains critères de sensibilité. Dans la sous-section précédente, nous avons vérifié la dimensionnalité des expressions dérivées et effectué une analyse des ordres de grandeur. Nous avons ainsi montré que les valeurs calculées (en ordre de grandeur) correspondaient à la plage des mesures expérimentales. Nous rappelons les corrélations attendues entre les différents critères de sensibilité dans le Tableau 5.2.

Méthode / Critère	Impact (H_c)	Choc (P_c)	Friction (N_c)	D.E. (E_c)
Analytique	$H_c \propto T_c^2$	$P_c \propto T_c$	$N_c \propto T_c$	$E_c \propto T_c$
MURAVYEV ET AL.	$\log(H_c) \propto T_c$ $H_c \propto P_c^2$	–	$N_c \propto T_c$ $N_c \propto P_c$	–
SKINNER ET AL.	–	–	–	$E_c \propto T_c$

Tableau 5.2. Corrélations attendues ou constatées entre les différents critères de sensibilité. Les attentes liées aux relations analytiques sont comparées à différentes constatations faites par MURAVYEV ET AL. [10] et SKINNER ET AL. [11]

Les Figures 1 et 6 de MURAVYEV ET AL. [10] illustrent de nombreuses corrélations (obtenues graphiquement) entre différents critères de sensibilité. En particulier, ces auteurs reportent des corrélations entre la sensibilité à l'impact, à l'onde de choc, à la friction et à la chaleur. La Figure 4 de SKINNER ET AL. [11] illustre une corrélation entre la sensibilité à la décharge électrostatique et à la chaleur. Nous constatons que les expressions analytiques dérivées reproduisent correctement les tendances empiriques notées par MURAVYEV ET AL. et SKINNER ET AL.

5.5. APPLICATIONS NUMÉRIQUES

Dans les sections précédentes, nous avons considérablement simplifié l'équation 5.1 de propagation de la chaleur dans un système énergétique modèle. Nous avons fait l'hypothèse que la phase liquide était cinétiquement favorisée par rapport aux autres (solide ou gaz). Cet argument est largement supporté par le fait que la fusion de nombreux matériaux énergétiques entraîne généralement leur décomposition (voir Tableau 5.1). Ensuite, nous avons distingué les cas où l'initiation pouvait être purement thermique (friction, décharge électrostatique) ou athermique (impact, onde de choc). Dans le premier cas, une température critique associée à l'emballement thermique du système a été dérivé et dans le second cas, une pression critique a été

déterminée. En convertissant chacune des contraintes en température ou pression effective imposée au système, nous avons dérivé des expressions analytiques des différents critères de sensibilité. Dans cette section, nous cherchons maintenant à appliquer ces relations à différents composés énergétiques et comparons les valeurs prédites avec les valeurs expérimentales, disponibles dans la littérature.

5.5.1. Données et protocoles expérimentaux

Nous détaillons ici l'ensemble des protocoles et données expérimentales utilisées afin de vérifier le bon comportement des expressions analytiques des critères de sensibilité. D'avance, nous précisons que certaines grandeurs essentielles aux expressions sont peu (voire pas) disponibles dans la littérature. Dans ces cas particuliers, nous utiliserons des ordres de grandeurs raisonnables. Nous soulignons qu'une alternative intéressante serait d'employer des modèles afin de les estimer.

5.5.1.1. Données expérimentales

Nous utilisons les données disponibles dans l'ouvrage *Los Alamos National Laboratory (LLNL) Explosives Handbook* [9]. L'ensemble des données utilisées sont répertoriées dans le Tableau 5.3. Les structures tridimensionnelles des composés étudiés sont représentées dans la Figure 5.4.

Acronyme	A (s^{-1})	E_a (kJ/mol)	λ ($W/m \cdot K$)	ρ (kg/m^3)	$C_{p,m}$ ($J/kg \cdot K$)	Q kJ/kg
AN	5.01×10^{12}	169.4	0.24	1720	1670	1255 ^a
AP	2.09×10^9	126.4	0.4	1950	1290	2092 ^a
BTF	4.11×10^{12}	155.7	0.21	1870	1250	2510
Comp B	4.62×10^{16}	180.3	0.20	1710	1130	3171
DATB	1.17×10^{15}	193.8	0.251	1790	962	1255
HMX	5×10^{19}	220.5	0.42	1890	1040	2092
HNS	1.53×10^9	126.8	0.21	1720	962	2092
NQ	2.84×10^7	87.4	0.42	1775	1243	2092
NTO	2.3×10^{21}	251.0	0.5	1920	957	2092 ^a
PETN	6.3×10^{19}	196.6	0.25	1760	1088	1255
RDX	2.02×10^{18}	197.1	0.11	1806	1126	2092
TATB	3.18×10^{19}	250.6	0.5	1880	1031	2510
TNT	2.51×10^{11}	143.9	0.26	1630	970	1255

Tableau 5.3. Données cinétiques et thermodynamiques extraites du *LLNL Explosives Handbook*. (^a) Les valeurs ont été estimées.

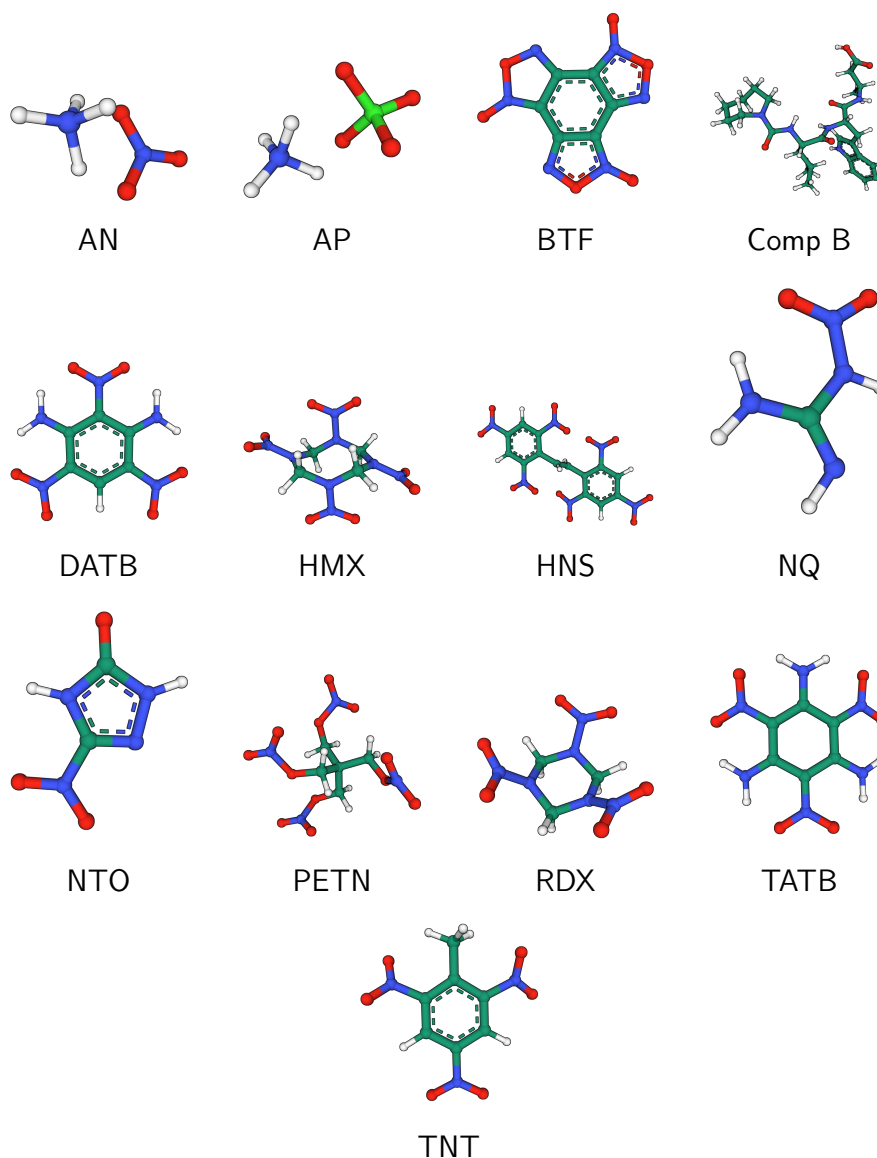


Tableau 5.4. Structures moléculaires et désignations chimiques associées aux différents composés dont les acronymes sont utilisés dans le Tableau 5.3. Précisons le code couleur atomique : Bleu → azote, rouge → oxygène, vert clair → chlore, vert foncé → carbone, blanc → hydrogène.

5.5.1.2. Protocoles expérimentaux

Comme mentionné dans le Chapitre 1, les protocoles expérimentaux permettant la mesure des sensibilités des matériaux énergétiques sont normalisés. Ceux-ci sont associés aux normes STANAG [12]. Ainsi, de nombreux paramètres expérimentaux sont fixés, permettant une plus grande reproductibilité des mesures. Nous récapitulons l'ensemble de ces paramètres fixés dans le Tableau 5.5.

/	Impact	Choc	Friction	Décharge
Volume	40 mm ³ (BAM)	4.1 cm ³ (SSGT)	–	–
Masse	35 mg (ERL)	–	35 mg (BAM)	35 mg
Médiateur	Acier ?	Laiton	Porcelaine	Nickel

Tableau 5.5. Paramètres fixés par les normes STANAG lors des mesures de sensibilité des matériaux énergétiques.

Nous précisons que lors de ces mesures, les composés sont généralement sous forme de poudre. Cependant, lors des mesures de sensibilité à l'onde de choc, le matériau est généralement pressé, pouvant ainsi changer grandement son comportement et sa sensibilité. Dans la suite, nous supposons que l'ensemble des composés sont assimilables à des poudres homogènes (distribution uni-modale).

5.5.2. Prévision des sensibilités

Nous proposons dans cette sous-section d'utiliser l'ensemble des grandeurs thermodynamiques et cinétiques de la littérature expérimentale afin de prévoir l'ensemble des sensibilités des composés de la Figure 5.4. Nous précisons d'ores et déjà que nous nous intéressons aux sensibilités intrinsèques des composés, indépendamment des variations causées par des différences au niveau de la microstructure, c'est-à-dire de :

- La taille des grains ;
- La proportion du liant ;
- La qualité du pressage ;
- La quantité de défauts inter-grains.

De même, nous travaillons avec une masse fixe de matière $m = 35$ mg. Comme mentionné plus haut, de nombreuses grandeurs sont difficiles à calculer et ne peuvent être estimés empiriquement faute de données. Ainsi, nous sommes contraints de fixer ces grandeurs. Nous posons donc :

- Module d'élasticité : $K = 10^9$ Pa

- Coefficient de friction : $\mu = 1$
- Résistance électrique : $R = 10\Omega$
- Capacité du condensateur : $C = 1\mu F$
- Résistance du condensateur : $r = 10^9\Omega$

Comme précédemment, ces grandeurs sont caractéristiques des matériaux énergétiques. Exception faite de la capacité et de la résistance du condensateur dont les valeurs ont été fixées arbitrairement (ce sont des valeurs caractéristiques mais pas forcément propres aux montages expérimentaux). L'ensemble de ces considérations permet d'aboutir au Tableau 5.6 où l'ensemble des sensibilités calculées et expérimentales est présenté. Nous rappelons que T_c désigne la sensibilité à la chaleur (en °C), H_c la sensibilité à l'impact (en cm), N_c la sensibilité à la friction (en N), P_c la sensibilité à la pression (en Pa) et E_c la sensibilité à la décharge électrostatique.

	$T_{c,calc}$ (°C)	$T_{c,exp}$ (°C)	$H_{c,calc}$ (cm)	$H_{50,exp}$ (cm)	$N_{c,calc}$ (N)	$N_{50,exp}$ (N)	$P_{50,calc}$ (GPa)	$P_{c,exp}$ (GPa)	$E_{c,calc}$ (mJ)	$E_{50,exp}$ (J)
AN	286	–	93	136	894	–	1.5	–	1	0.58
AP	261	–	51	228	1085	>360	1.2	–	0.7	0.41
BTF	230	248	35	21	473	120	1	–	0.6	–
Comp B	187	216	16	49	312	–	0.6	–	0.4	–
DATB	282	320	31	>320	537	>360	0.9	4.6	0.6	–
HMX	227	258	24	32	778	130	0.8	1.1	0.5	0.21
HNS	257	320	24	54	401	–	0.8	2.6	0.5	0.66
NQ	162	200	15	>320	618	300	0.6	–	0.4	0.6
NTO	260	–	28	53	997	360	0.9	–	0.5	0.47
PETN	170	197	13	13–16	340	71	0.6	0.7	0.4	0.19
RDX	190	214	18	28	179	130	0.7	1.1	0.4	0.15
TATB	302	350	44	>320	1257	>360	1.1	7	0.7	2.56
TNT	246	286	21	148	468	>360	0.7	1.8	0.5	0.57

Tableau 5.6. Récapitulatif des critères de sensibilité calculés et expérimentaux pour l'ensemble des composés considérés. Certaines données absentes sont signalées par le caractère « – ».

Commençons par quelques remarques préliminaires avant l'analyse des résultats. Tout d'abord, les grandeurs fixées pouvant largement varier d'un composé à l'autre, il est peu probable que nous puissions retrouver des valeurs proches des mesures. Cependant, si nos hypothèses sont justes, nous devrions retrouver un ordre de sen-

sibilité similaire ainsi qu'une corrélation significative entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

5.5.2.1. Sensibilité à la chaleur

La Figure 5.4 illustre la corrélation entre les températures critiques calculées (en ordonnées) et les températures critiques expérimentales (en abscisses). Nous avons calculé le coefficient de PEARSON r_{Pearson} caractérisant la qualité de la corrélation. Celui-ci étant égal à $r_{\text{Pearson}} \simeq 0.98$, nous pouvons conclure à une corrélation d'excellente qualité.

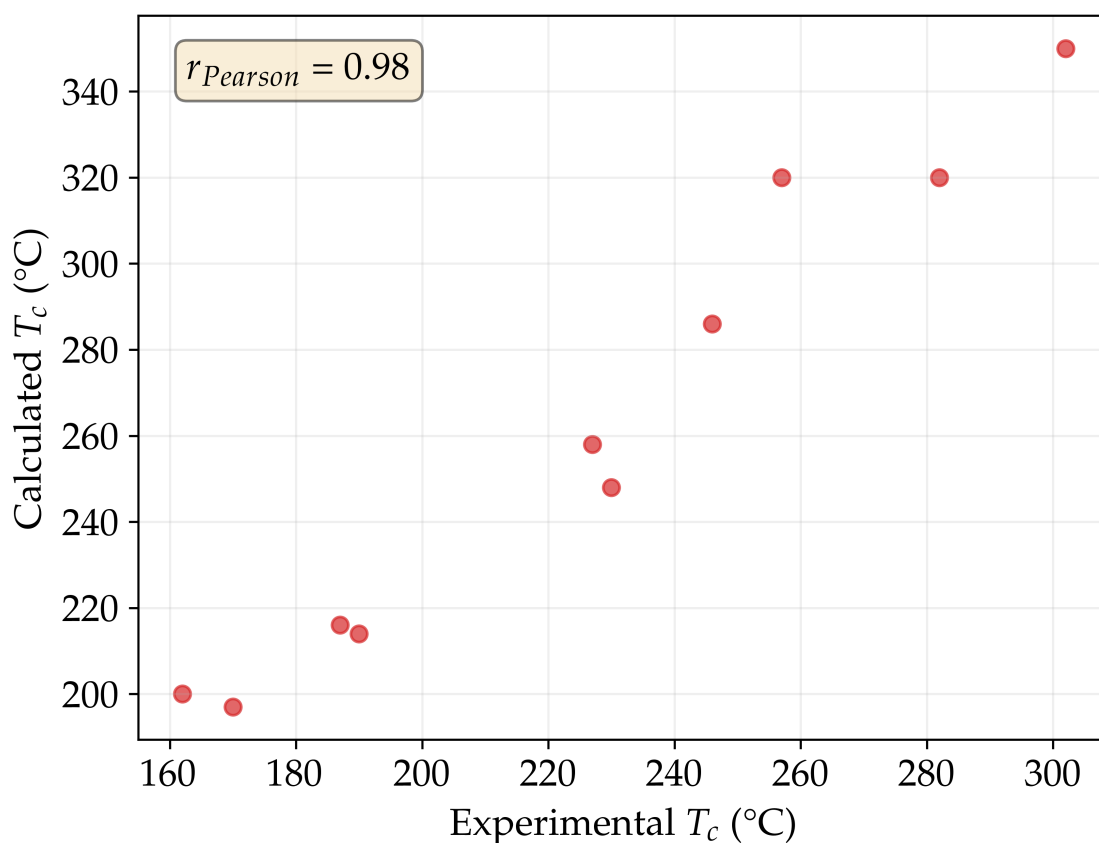


Figure 5.4. Corrélation entre les températures critiques calculées et expérimentales (en °C).

Ainsi, dans le cadre des sensibilités thermiques, il semble que nos hypothèses suivantes soient correctes :

- L'initiation semble être thermique ;

- Les contraintes thermiques semblent interagir faiblement avec la microstructure.

Soulignons que la contrainte thermique peut être considérée comme relativement homogène et que cela peut être un facteur à prendre en compte afin d'expliquer la bonne corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales.

5.5.2.2. Sensibilité à l'onde de choc

La Figure 5.5 illustre la corrélation entre les logarithmes des pressions critiques calculées (en ordonnées) et les logarithmes des pressions critiques expérimentales (en abscisses). Le coefficient de PEARSON $r_{\text{Pearson}} \simeq 0.91$ illustre une corrélation de très bonne qualité entre les valeurs calculées et expérimentales. Notons cependant qu'elle porte sur peu de composés (seulement 7) et qu'il est nécessaire d'être précautionneux quant à son extrapolation.

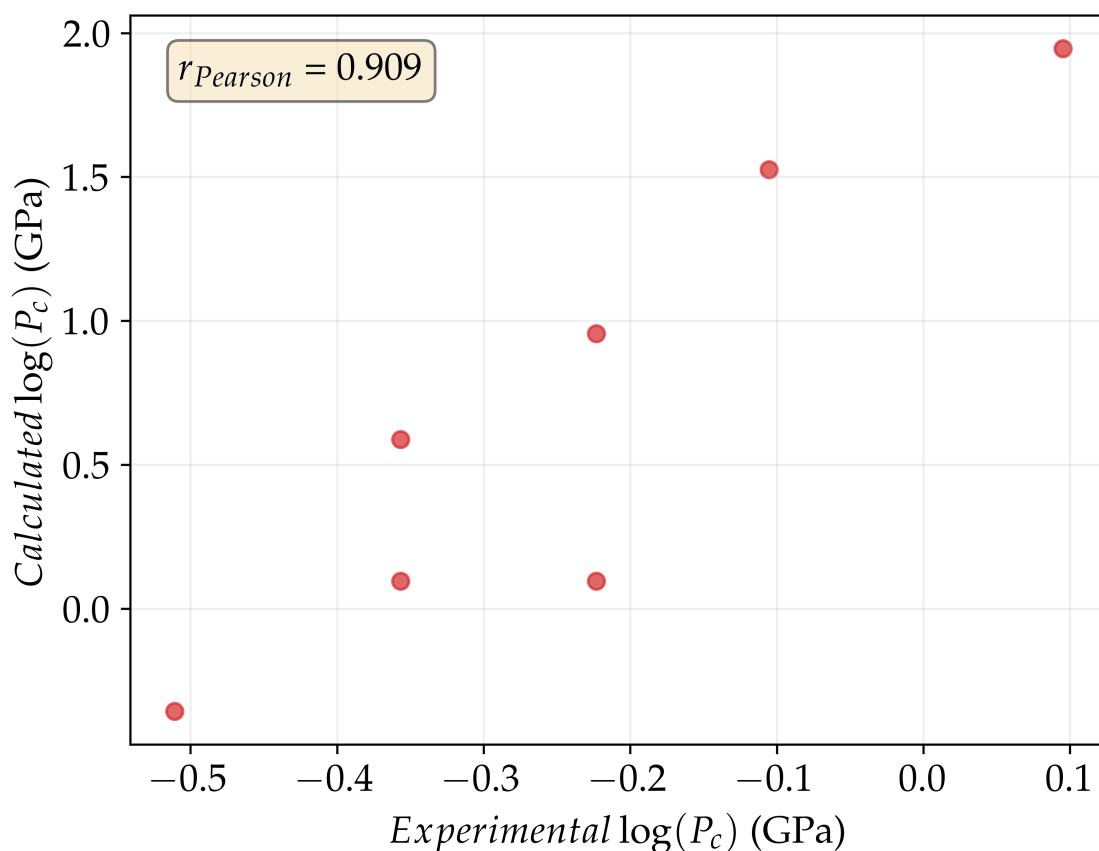


Figure 5.5. Corrélation entre les logarithmes des pressions critiques calculées et expérimentales (en GPa).

L'onde de choc générée traverse très rapidement (de l'ordre de la μs) et le système n'a le temps de thermaliser. Ainsi, nous pouvons supposer que la contrainte est appliquée de façon quasi-homogène. Contrairement à ce qui était attendu, l'onde de choc semble interagir faiblement avec la microstructure lorsque le système est pressé. Cependant, il est possible que des changements drastiques interviennent lors de la considérations de composés granulaires. Dans tous les cas, il semble que le mouvement de déformation mécanique (générée par l'onde acoustique) soit rapidement converti en agitation thermique locale.

5.5.2.3. Sensibilité à la friction

La Figure 5.6 illustre la corrélation entre les frictions critiques calculées (en ordonnées) et les frictions critiques expérimentales (en abscisses). Le coefficient de PEARSON est moins bon que ceux associés aux températures et pressions critiques, mais caractérise tout de même une corrélation de qualité correcte, avec $r_{\text{Pearson}} \simeq 0.61$.

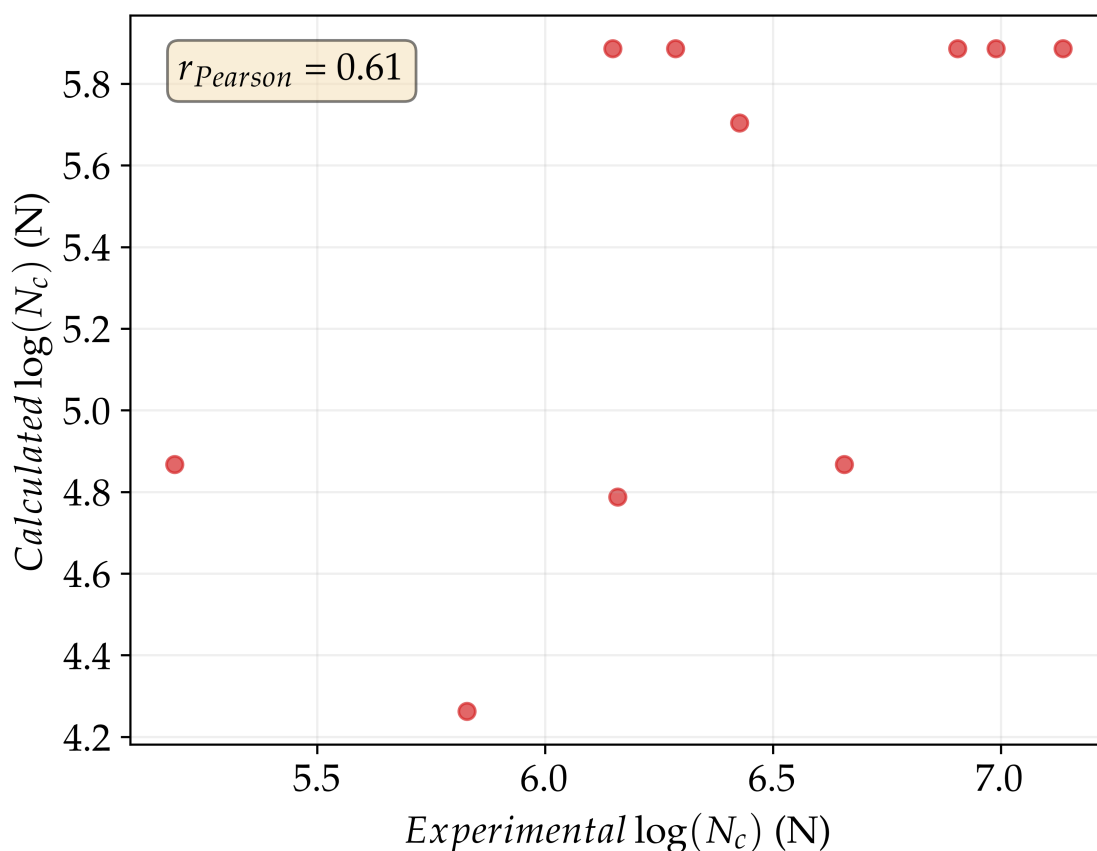


Figure 5.6. Corrélation entre les logarithmes des frictions critiques calculées et expérimentales (en N).

Bien que la friction puisse être intuitivement reliée à une contrainte de nature plutôt thermique, les phénomènes de friction sont globalement surfaciques et non volumiques. Ainsi, le système n'est pas chauffé de façon homogène : ceci est en désaccord avec nos hypothèses initiales. Des phénomènes de diffusion peuvent alors avoir un rôle non-négligeable que nous avons ici négligé. De plus, les mesures de sensibilité à la friction sont effectuées sur des composés granulaires. De ce fait, la microstructure doit intervenir.

5.5.2.4. Sensibilité à la décharge électrostatique

La Figure 5.7 illustre la corrélation entre les énergies critiques calculées (en ordonnées) et les énergies critiques expérimentales (en abscisses). Cette énergie est apportée lors d'une décharge électrostatique. Nous constatons qu'il existe une corrélation de qualité correcte, avec un coefficient de PEARSON $r_{\text{Pearson}} \simeq 0.5$. Soulignons cependant que les ordonnées sont en mJ tandis que les abscisses sont en J. En effet, comme mentionné plus haut, nous avons des difficultés à reproduire convenablement l'ordre de grandeur des sensibilités à la décharge électrostatique.

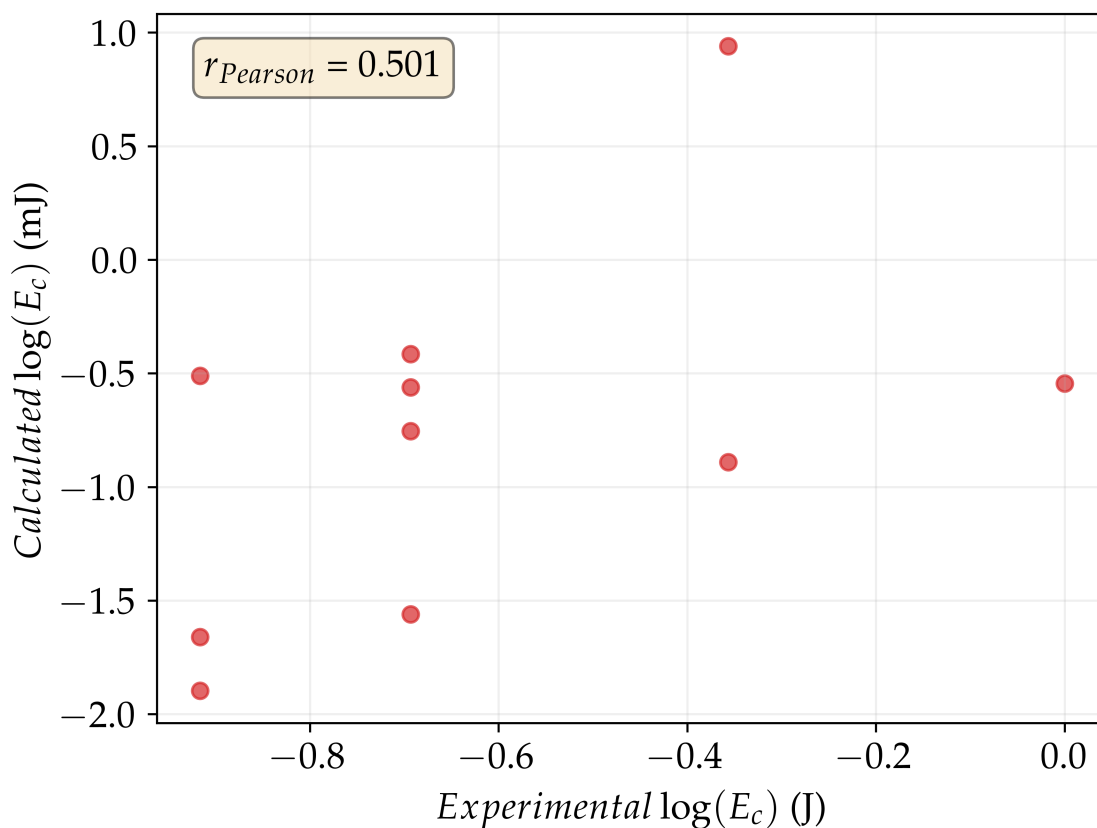


Figure 5.7. Corrélation entre les logarithmes des énergies critiques calculées et expérimentales, apportées lors d'une décharge électrostatique (en J).

La décharge électrostatique étant imposée à un système par le biais d'une aiguille conductrice, la contrainte est très localisée. Comme dans le cadre des sensibilité à la friction, des phénomènes de diffusion entrent en jeu. De plus, les mesures s'effectuent aussi sur des composés granulaires. Comme précédemment, la microstructure doit jouer un rôle prépondérant.

5.5.2.5. Sensibilité à l'impact

La Figure 5.8 illustre la corrélation entre les logarithmes des hauteurs de chute critiques calculées (en ordonnées) et les logarithmes des hauteurs de chute critiques expérimentales (en abscisses). Le coefficient de corrélation de PEARSON $r_{\text{Pearson}} \simeq 0.41$ traduit une corrélation de qualité correcte. Une moins bonne qualité est constatée par rapport aux autres sensibilités.

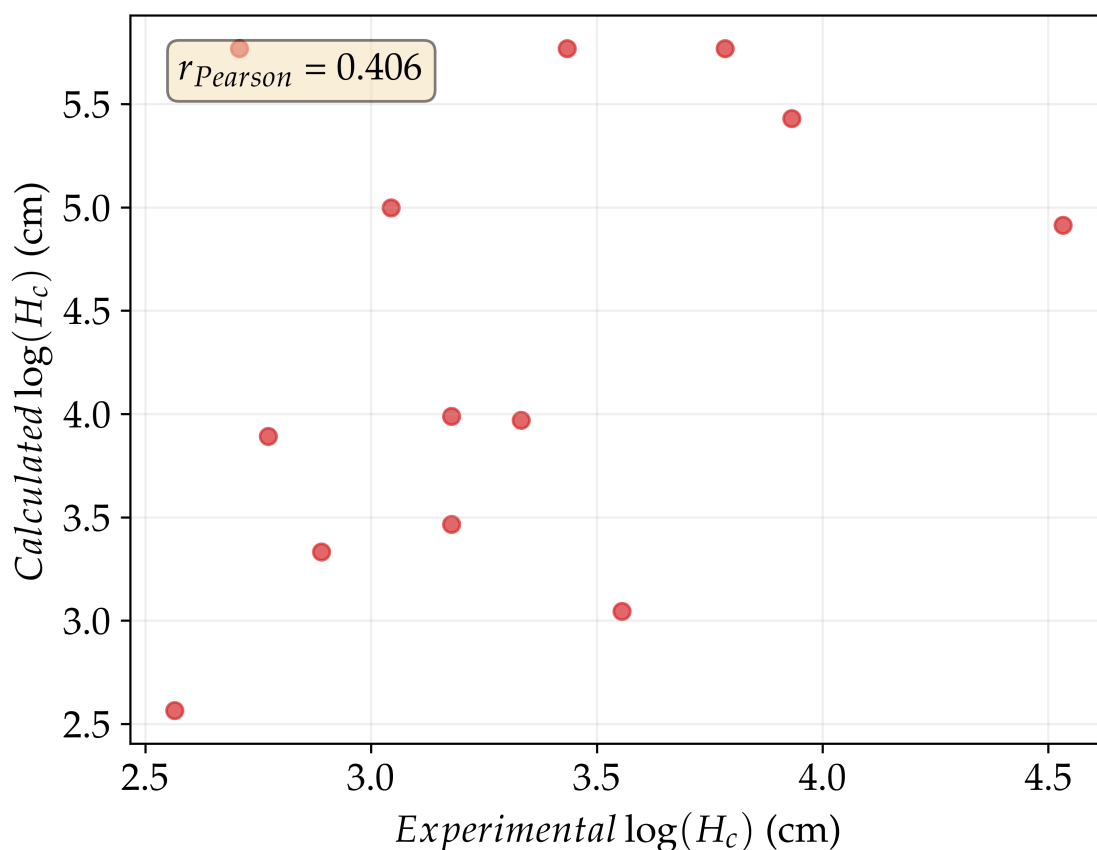


Figure 5.8. Corrélation entre les logarithmes des hauteurs de chute critiques calculées et expérimentales (en cm).

Comme les sensibilités à la friction et à la décharge électrostatique, la sensibilité à l'impact semble être difficilement descriptible à partir de nos hypothèses. Nous pouvons avancer les mêmes explications de précédemment : l'énergie est apportée

à la surface (conduisant à un échauffement hétérogène et à des phénomènes de diffusion) et les mesures impliquent des composés granulaires (influence sûrement notable de la microstructure).

5.5.2.6. Bilan

L'ensemble des critères de sensibilité calculés sont tracés en fonction de ceux expérimentaux, avec une échelle logarithmique à l'exception des températures critiques.

Tout d'abord, notons l'excellente corrélation ($r_{\text{Pearson}} = 0.98$) entre les températures critiques calculées et expérimentales. De même, la sensibilité à l'onde de choc est elle-aussi associée à un coefficient de Pearson proche de l'unité ($r_{\text{Pearson}} \simeq 0.91$). Ces accords sont notamment liés à l'existence de l'ensemble des données expérimentales nécessaires à l'application des expressions 5.9 et 5.27.

Nous notons que cet accord est beaucoup moins marqué pour l'ensemble des autres critères. Comme évoqué plus haut, l'une des explications provient du fait d'avoir fixé certaines grandeurs alors qu'elles varient d'un composé à l'autre. De plus, les expressions dérivées permettent de décrire des sensibilités « intrinsèques », c'est-à-dire indépendantes de la microstructure.

En plus des coefficients de PEARSON, nous avons calculé les p – valeurs associées. Cette quantité permet d'estimer si la corrélation obtenue est statistiquement significative. Ainsi, lorsqu'elle est inférieure à 5%, les hypothèses postulées sont concluantes d'un point de vue statistique. Dans le cas contraire, nous ne pouvons conclure explicitement quant à la validité des hypothèses faites. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.7.

Sensibilité	Chaleur	Onde de choc	Friction	Décharge	Impact
r_{Pearson}	0.98	0.91	0.61	0.5	0.41
p – valeur	$6 \times 10^{-5} \%$	0.4 %	6 %	14 %	17 %
$p \leq 5 \%$	✓	✓	✗	✗	✗

Tableau 5.7. Statistiques (coefficient de PEARSON et p – valeur associée) des différents critères de sensibilité étudié (chaleur, onde de choc, friction, décharge électrostatique, impact).

Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse que certains des critères associés aux coefficients de corrélation de PEARSON les moins probants (impact, friction, décharge électrostatique) doivent dépendre de l'échelle mésoscopique. Pour la sensibilité à la

décharge électrostatique, la moins bonne prévision semble aussi provenir de la difficulté à obtenir des données expérimentales reproductibles. Ces résultats permettent d'évaluer l'importance des paramètres autres que moléculaires sur la sensibilité.

Nous notons finalement que la sensibilité à la chaleur et l'onde de choc peuvent être décrites presque exclusivement à partir des cinétiques obtenues par DSC tandis que les sensibilités à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique dépendent explicitement de d'autres facteurs, notamment mésoscopiques.

Ainsi, s'il est difficile de prévoir avec précision, les valeurs numériques des critères de sensibilité des matériaux énergétiques à partir de considérations purement microscopiques, nous souhaitons vérifier que les ordres de sensibilité (très sensible, sensible, insensible, très insensible) sont correctement reproduits par les expressions analytiques.

5.5.3. Score de sensibilité générique

Lors de la conception de molécules énergétiques, une insensibilité globale est recherchée. C'est-à-dire que si l'un des critères de sensibilité ne satisfait pas un seuil donné, alors le composé sera refusé. De plus, plutôt que d'évaluer chaque sensibilité avec à chaque fois un risque d'erreur non-négligeable, il serait plus naturel de définir un score de sensibilité générique.

Nous employons le TATB comme référence d'insensibilité. Afin de pénaliser les composés dont les sensibilités sont très éloignées de celles du TATB, nous employons une fonction logarithmique. Nous aboutissons ainsi à la fonction « score » définie par 5.36, où χ_i désigne le critère de sensibilité i et $N(\chi)$ le nombre de critères utilisés pour le calcul du score. Ce dernier est susceptible de varier si les données de sensibilité ne sont pas disponibles.

$$\text{score} = \frac{1}{N(\chi)} \sum_i \log_{10} \left(\frac{\min(\chi_i^{(\text{composé})}, \chi_i^{(\text{TATB})})}{\chi_i^{(\text{TATB})}} \right) \quad (5.36)$$

Par construction, le score varie entre 0 (très insensible) et $-\infty$ (très sensible). L'idée est donc de calculer le score de chaque composé, à partir des données calculées puis des données expérimentales, pour enfin comparer les deux classements. Nous aboutissons à la Figure 5.9. Les scores associés aux valeurs expérimentales sont plus importants car les sensibilités expérimentales varient sur des plages plus importantes que les sensibilités calculées.

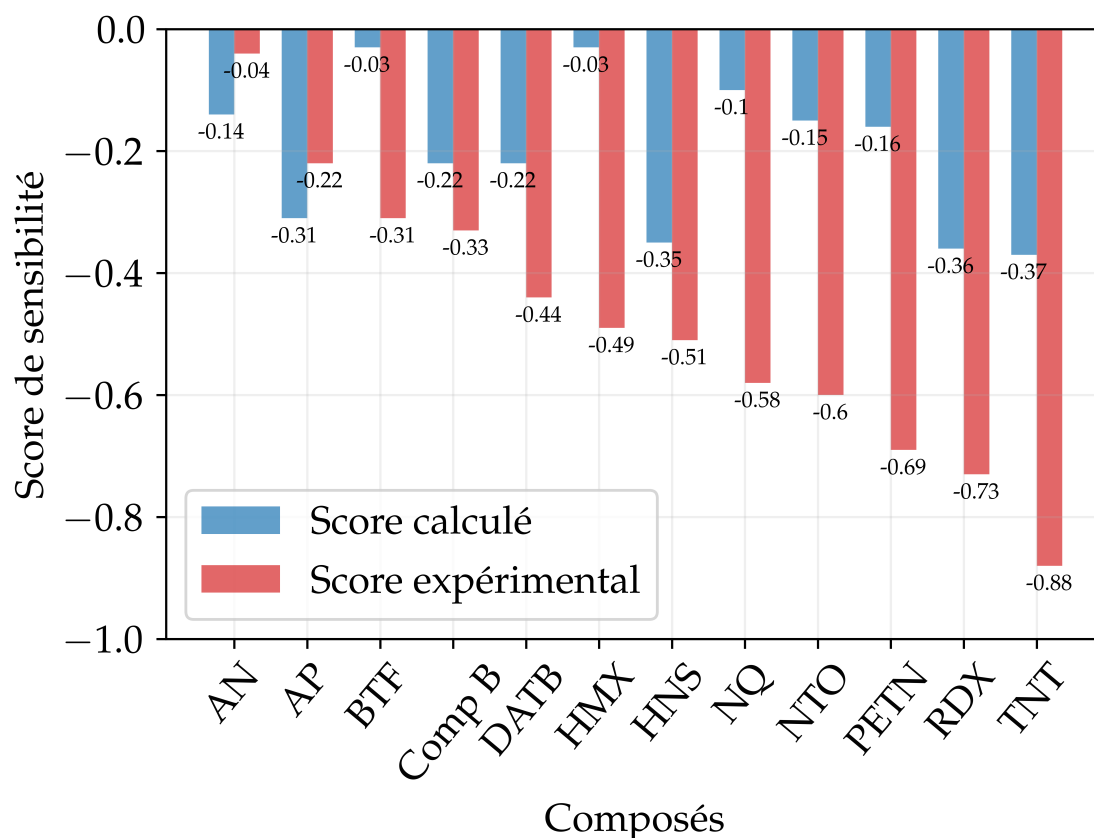


Figure 5.9. Scores de sensibilité calculés à partir des valeurs de sensibilité calculées (bleu) et expérimentales (rouge).

Sans grande surprise, nous remarquons que nous reproduisons difficilement l'ordre expérimental des sensibilités : nous avons calculé un coefficient de corrélation de Spearman $r_{\text{Spearman}} = 0.42$ entre le score calculé et le score expérimental. La p – valeur associée est égale à 17% : la corrélation entre l'ordre expérimental et l'ordre calculé semble ici fortuit.

En effet, à cause des nombreuses grandeurs fixées, les sensibilités calculées sont très corrélées aux sensibilités thermiques alors même qu'il peut exister de grandes différences entre les sensibilités thermiques et les sensibilités mécaniques d'un composé. Ainsi, nous constatons qu'il est nécessaire de faire des progrès dans la prévision de certaines grandeurs afin de reproduire convenablement l'ordre des sensibilités.

5.6. DISCUSSIONS

Dans cette section, nous proposons de discuter en détail de l'ensemble des approximations, méthodes utilisées et résultats obtenus dans ce chapitre. Conformément aux observations faites dans le Chapitre 3, nous avons supposé que l'initiation des

matériaux énergétiques était principalement d'origine thermique. C'est-à-dire que quelle que soit la contrainte appliquée, celle-ci se retrouve dissipée sous forme thermique à l'échelle microscopique, domaine où les réactions chimiques prennent place. Dans le Chapitre 4, nous avons montré que la présence de défauts avaient une influence considérable sur la cinétique de décomposition d'un système énergétique modèle. Ainsi, fort de ces observations, nous avons dérivé l'expression analytique d'une température critique nécessaire à l'emballement thermique du système. Cette dernière repose sur un grand nombre de paramètres thermodynamiques (notamment la conductivité thermique, la capacité thermique ou la densité) et cinétiques. Afin d'aboutir à des expressions analytiques des différents critères de sensibilité, nous sommes partis de l'hypothèse d'une initiation purement thermique.

5.6.1. Influence de la microstructure

Une première difficulté s'est rapidement posée car les expressions dépendaient explicitement de grandeurs susceptibles de fortement dépendre de la structure mésoscopique et macroscopique du système, comme :

- Le coefficient de friction ;
- Le module d'élasticité ;
- La résistivité électrique ;
- La conductivité thermique.

Ces dernières étant difficilement estimables et variant considérablement d'une étude à une autre [210], nous avons choisi des ordres de grandeur raisonnables pour chacune d'entre-elles. Cette (grossière) approximation empêchait *de facto* de chercher à prévoir précisément les critères de sensibilité tant les valeurs fixées peuvent varier d'un composé à un autre. Ainsi, et bien que les sensibilités à l'impact et à la décharge électrostatique calculées et expérimentales soient faiblement corrélées (respectivement $r_{\text{Pearson}} = 0.4$ et $r_{\text{Pearson}} = 0.5$), les sensibilités à la friction ($r_{\text{Pearson}} = 0.6$), et particulièrement à l'onde de choc ($r_{\text{Pearson}} = 0.9$) et à la chaleur ($r_{\text{Pearson}} = 0.98$) sont fortement corrélées. Ainsi, il apparaît (si l'on considère que les hypothèses faites initialement sont correctes) que certaines sensibilités semblent bien plus dépendantes de la microstructure que d'autres. Au contraire, la sensibilité à la chaleur et à

l'onde de choc semblent correctement représentées par une description purement microscopique. Contrairement aux autres mesures, l'échantillon est soumis de façon quasi-homogène à la contrainte, le rapprochant ainsi des hypothèses d'« idéalité » employées. Lorsque l'échantillon est sous forme de poudre, il est difficile d'estimer théoriquement son comportement et les grandeurs mécaniques associées (densité, coefficient de friction, module d'élasticité). La forme des grains peut alors avoir une influence majeure [211][177].

5.6.2. Influence de la cinétique

Une seconde difficulté provient de l'estimation de la cinétique de décomposition. Dans la section précédente, nous avons employé les grandeurs dérivées de mesures de DSC (énergies d'activation et préfacteurs). Cette cinétique est déterminée en appliquant lentement une contrainte thermique au système. La cinétique dérivée est ainsi propre aux basses températures. La cinétique peut donc être appliquée afin de décrire des contraintes peu intenses comme la sensibilité à la chaleur ou l'onde de choc. Cependant, il semble que les autres sensibilités soient associées à des échauffements beaucoup plus importants. Dans ce cadre, il est nécessaire de dériver une cinétique à haute température. En effet, les réactions peuvent largement différer en fonction du régime considéré [212]. A titre de comparaison, nous avons employé l'algorithme développé dans le Chapitre 2 afin de déterminer les cinétiques de décomposition de certains composés. De même, nous avons repris les résultats des travaux de CAWKWELL ET AL. [78]. Ces derniers ont effectué des simulations par dynamique moléculaire réactive et obtenu des cinétiques de décomposition. Le Tableau 5.8 récapitule les différentes grandeurs calculées et expérimentales.

Composé	Z_{calc} (s^{-1})	$E_{\text{calc}}^{\ddagger}$ (kJ/mol)	Z_{MD} (s^{-1})	E_{MD}^{\ddagger} (kJ/mol)	k_{DSC} (s^{-1})	k_{calc} (s^{-1})	k_{MD} (s^{-1})
BTF	1.5×10^{16}	133	–	–	10^{-15}	10^{-7}	–
DATB	3.2×10^7	179	1.2×10^{15}	185	10^{-19}	10^{-24}	10^{-17}
HMX	9.3×10^{15}	187	5.2×10^{14}	104	10^{-19}	10^{-17}	10^{-4}
NQ	3.4×10^{12}	134	3.9×10^{14}	156	10^{-8}	10^{-11}	10^{-13}
NTO	3.5×10^{10}	120	–	–	10^{-23}	10^{-11}	–
RDX	1.1×10^{13}	109	4.1×10^{14}	110	10^{-16}	10^{-6}	10^{-5}
PETN	–	–	1.8×10^{16}	143	10^{-15}	–	10^{-9}
TATB	1.8×10^9	170	1.1×10^{15}	175	10^{-24}	10^{-21}	10^{-16}
TNT	7×10^{11}	160	6.2×10^{15}	223	10^{-14}	10^{-17}	10^{-23}

Tableau 5.8. Données cinétiques calculées et extraites de mesures de DSC (k_{DSC}).

Nous remarquons qu'il n'existe pas de corrélation très probante entre les cinétiques calculées et expérimentales. Précisons que les cinétiques calculées sont extrapolées à partir de la rupture de la première liaison. Ainsi, contrairement à ce qui est supposé lors de l'emploi de l'hypothèse de liaison « gâchette » [104] (*trigger bond*), la rupture de la première liaison fragile (liaison « gâchette ») n'est pas systématiquement l'étape limitante de la décomposition. Afin d'aller un peu plus loin, nous avons déterminé les coefficients de corrélation de Pearson entre les données expérimentales et déterminées numériquement. Nous notons qu'il existe une corrélation partielle $r_{\text{pearson}} \simeq 0.4$ entre les cinétiques déterminées par DSC et les cinétiques calculées avec l'algorithme aRLE (à partir du premier mécanisme réactionnel le plus probable). Cependant, les simulations de dynamique moléculaire ne permettent de déterminer des cinétiques comparables à celles obtenues lors de mesure de DSC : un coefficient de corrélation de Pearson $r_{\text{pearson}} \simeq -0.01$ est obtenu. Les différentes valeurs des cinétiques sont tracées sur la Figure 5.10.

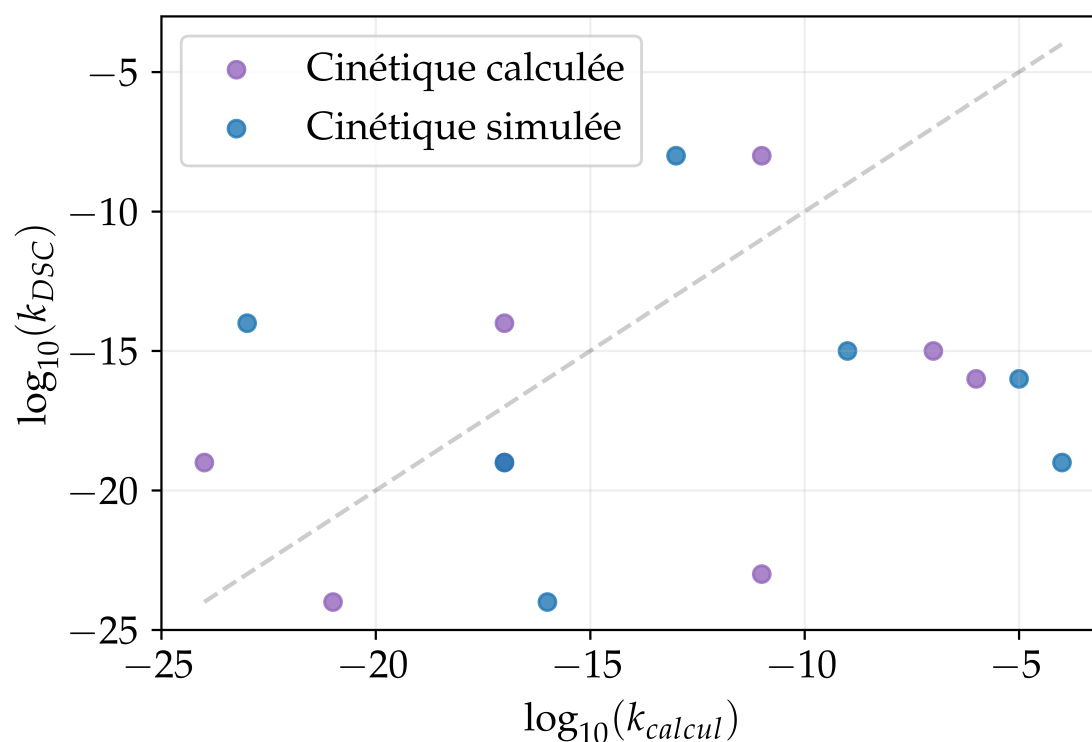


Figure 5.10. Cinétiques expérimentales tracées en fonction des cinétiques déterminées numériquement (calculées et simulées).

Cependant, des simulations de décompositions complètes (toujours par dynamique moléculaire) avaient été effectuées par CAWKWELL ET MANNER [77] en imposant de hautes températures et pressions, résultant en une cinétique effective ultra-rapide ($k \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 300 K). De ces simulations sont dérivées des températures critiques

(en supposant une loi d'ARRHENIUS) qui sont ensuite directement corrélées aux logarithmes des hauteurs de chute critique h_{50} . On retrouve alors un comportement observé empiriquement par MURAVYEV ET AL [10] (voir Tableau 5.2). Ainsi, ces observations semblent confirmer l'influence de la cinétique et du régime associé. Préliminairement, nous en concluons que les sensibilités à l'impact, à la friction ainsi qu'à la décharge électrostatique doivent être décrites à partir de cinétiques à hautes températures et pressions tandis que les sensibilités à la chaleur et à la pression semblent être descriptibles par des cinétiques à basses températures et pressions.

5.6.3. Influence des grandeurs

Enfin, une troisième difficulté provient des grandeurs thermodynamiques elles-mêmes. A l'exception des sensibilités à la chaleur et à la pression, les sensibilités reposent sur des grandeurs difficiles à estimer : le module d'élasticité, le coefficient de frottement et la résistivité électrique. En plus d'être difficile à déterminer théoriquement, la littérature expérimentale concernant ces quantités est relativement pauvre. En l'état, il est difficile de construire des modèles entraînés fiables (régression, apprentissage automatique) afin d'estimer ces grandeurs. Notons tout de même de récentes publications allant dans ce sens, notamment pour la prévision du module d'élasticité [210]. Il existe aussi des expressions théoriques concernant des phénomènes de friction dans les fluides qu'il serait intéressant d'étudier et d'adapter aux frottements solides [213].

5.6.4. Bilan

Des résultats positifs sont notés malgré les nombreuses approximations utilisées. En particulier, dans le formalisme actuel (initiation thermique), les sensibilités à la chaleur et à l'onde de choc sont grandement corrélées aux données expérimentales (respectivement $r_{\text{Pearson}} = 0.98$ et $r_{\text{Pearson}} = 0.9$) et l'ensemble des relations analytiques dérivées sont en accord avec les observations empiriques de MURAVYEV ET AL. [10] (voir Tableau 5.2). Ainsi, les expressions analytiques décrivent pour le moment qualitativement les comportements associés aux différentes sensibilités.

Rappelons que nous avons fait l'hypothèse que la sensibilité n'était qu'une conséquence de la propension à l'emballement thermique d'un système. De même, nous avons supposé que l'initiation était purement thermique. Ainsi, l'emballement thermique du système était conditionné à l'atteinte d'une température critique. Nous avons ainsi montré qu'en l'absence d'interactions importantes avec des échelles intermédiaires, cette description permettait effectivement d'expliquer les sensibilités de

certaines composés. Cette conclusion provient des très bonnes corrélations observées pour les sensibilités à la chaleur et à l'onde de choc. Ces mesures étant réalisées sur des matériaux pressés, la microstructure a moins d'importance que pour des matériaux sous forme de poudre. L'accord est bien moins bons sur des expériences impliquant des poudres plutôt que des pressés (impact, friction, décharge électrostatique) où la forme et la taille des grains est susceptible d'influencer fortement les sensibilités.

Dans le but d'estimer précisément les sensibilités des matériaux énergétiques (à l'expression des sensibilités à la chaleur et à la pression), il est nécessaire de poursuivre des investigations sur trois points :

- Décrire phénoménologiquement l'influence de la microstructure et sa propension à former des points chauds.
- Décrire la cinétique de décomposition dans différents régimes (basse et haute températures) et extraire les grandeurs associées.
- Mettre au point des méthodes permettant d'estimer avec une certaine précision l'ensemble des grandeurs thermodynamiques intervenant.

5.7. CONCLUSION

Concluons à présent sur l'ensemble des choses évoquées dans ce chapitre. Tout d'abord, nous avons supposé que l'initiation des matériaux énergétiques était en apparence thermique.

Nous avons développé une expression basée sur l'équation de chaleur décrivant un système énergétique modèle pouvant effectuer des transitions de phase et se décomposer. En remarquant que la fusion était généralement suivie de la décomposition, nous avons postuler que la phase liquide était cinétiquement favorisée par rapport aux autres phases. Nous avons aussi remarqué que les défauts contribuaient, lorsqu'ils étaient activés de façon « optimale », à initier la décomposition du système.

L'ensemble de ces considérations a permis de considérablement réduire la complexité de l'expression et d'aboutir à des solutions analytiques. Nous avons ainsi dérivé l'expression d'une température critique, équivalente à celle de FRANK-KAMENETSKII. Partant de l'hypothèse d'une initiation thermique, nous avons cherché à décrire les relations entre les contraintes externes (associées aux critères de sensibilité) et à la température effective induite dans le système.

Ceci a permis la dérivation d'expressions analytiques des différents critères de sensibilité. Ces dernières reposent sur de nombreux paramètres thermodynamiques, cinétiques et rhéologiques, souvent difficiles à estimer. En fixant certaines de ces grandeurs, nous avons calculé l'ensemble des sensibilités pour certains composés et avons comparé les valeurs obtenues avec la littérature expérimentale.

De très bonnes corrélations sont obtenues pour les sensibilité à la chaleur et à l'onde de choc, une bonne corrélation pour la sensibilité à la friction et de moins bonnes pour les sensibilités à l'impact et à la décharge électrostatique. Nous avançons trois points susceptibles d'expliquer ces corrélations de moins bonne qualité : l'influence de la microstructure, la cinétique (et particulièrement le régime associé) et les grandeurs fixées.

Finalement, au regard des résultats très positifs sont les contraintes interagissant peu avec la microstructure (chaleur, onde de choc) et contraignant de façon homogène le système, l'hypothèse de base semble vérifiée : la sensibilité peut être décrite à partir de la propension à l'emballement thermique d'un composé.

Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de décrire l'interaction des contraintes avec la microstructure, notamment lors de l'étude de composés sous forme de poudre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les matériaux énergétiques (MEs) peuvent stocker une quantité importante d'énergie sous forme chimique. Par conséquent, leur décomposition permet la libération de cette énergie, sous la forme d'une déflagration, d'une explosion voire d'une détonation. Une initiation involontaire de ces matériaux peut rapidement avoir des conséquences désastreuses, tant humaines que matérielles. Afin de prévenir ces situations, il est nécessaire de pouvoir anticiper et prévoir *a priori* les critères de sensibilité des composés énergétiques d'intérêt. C'est cette nécessité qui est l'origine des travaux poursuivis dans cette thèse.

La cinétique de décomposition des MEs étant susceptible de fortement influencer sur leurs sensibilités, il est souhaitable d'étudier de manière approfondie les mécanismes réactionnels associés. Pour cela, nous avons dans un premier temps, développé un algorithme interfaçant plusieurs logiciels de chimie quantique afin de construire et raffiner les graphes réactionnels des espèces étudiés automatiquement. De ces graphes ont ensuite été extraits les chemins de décomposition et les cinétiques associées. Nous disposons d'un outil performant et autonome permettant d'explorer efficacement l'espace réactionnel.

Les rares modèles de la littérature étant empiriques, nous avons travaillé sur l'un des modèles les plus généraux, proposant une relation explicite entre le critère de sensibilité à l'impact h_{50} et la vitesse de propagation de décomposition k . Le modèle étant initialement semi-empirique, il reposait sur de nombreux paramètres ajustables. Nous avons donc décrit plus précisément l'ensemble des phénomènes responsables de ces ajustements et en modélisant plus précisément le régime associé à l'emballement thermique, nous avons été en mesure de nous affranchir de la majorité de l'empirisme. Nous avons ainsi abouti à une expression *ab initio* de k à laquelle le critère h_{50} était directement lié. En particulier, nous avons montré qu'une meilleure description des mécanismes réactionnels permettait de corriger certaines déviations notables.

Ensuite, afin de mieux cerner la notion de sensibilité, nous sommes partis de l'hypothèse que la sensibilité des MEs n'était qu'une conséquence de l'établissement d'un régime d'emballement thermique (ET). Afin de le décrire, nous avons modélisé le comportement d'un système-modèle subissant des contraintes thermiques à sa surface, notamment afin de mimer des contraintes externes dissipées sous forme de

chaleur. Il est généralement admis que les défauts jouent un rôle prépondérant dans l'initiation des MEs. Afin de notamment quantifier leur influence, nous avons simulé l'évolution d'un système-modèle non-idéal, pouvant subir des transitions de phase et se décomposer. Une analyse paramétrique du poids de chaque phénomène sur la vitesse de décomposition a été menée. En particulier, nous avons retrouvé le fait que la cinétique ainsi que les défauts sont les principaux vecteurs associés à l'ET.

Finalement, afin d'aboutir à des expressions analytiques des différents critères de sensibilité, nous avons grandement simplifié les équations d'évolution du système-modèle développées précédemment. Afin de s'affranchir de toute la difficulté associée à la détermination des cinétiques de décomposition, nous avons décidé d'extraire des données cinétiques apparentes de mesures expérimentales de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). De même, ayant un manque d'information sur les différents paramètres associés aux défauts, nous avons choisi de les négliger. Ces considérations permettent de se focaliser uniquement sur les aspects physiques plutôt que chimiques. Nous avons ainsi abouti à des solutions analytiques décrivant les contraintes thermiques nécessaires à l'emballage thermique du système. Nous avons ensuite fait l'hypothèse que les contraintes externes étaient dissipées sous forme de chaleur dans le système. Un pont explicite la contrainte et la température ressentie par le système a été établi. Nous avons ensuite abouti à des expressions analytiques des différents critères de sensibilité. Nous avons montré qu'il existait un lien indubitable entre la sensibilité et l'établissement d'un régime ET. Ce point était soutenu par l'existence de nettes tendances entre les valeurs calculées et expérimentales, notamment pour les sensibilités thermiques et à l'onde de choc, ainsi que la restitution systématique des bons ordres de grandeurs pour l'ensemble des critères. Cependant, des tendances moins nettes sont observées pour d'autres critères, notamment à l'impact, la friction et la décharge électrostatique. Dans ce cadre, d'autres mécanismes semblent intervenir.

Ainsi, en plus de la détermination *ab initio* des cinétiques de décomposition et des nombreux paramètres physiques, des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de quantifier les interactions entre les contraintes appliquées, les déformations macroscopiques et leurs implications sur la microstructure. L'échauffement de cette microstructure peut alors être étudiée à partir de la théorie des points chauds, en supposant des phénomènes de friction inter-grains ou des effets d'accumulation de contrainte au niveau des bords. Ainsi, des progrès sont aussi à effectuer dans cette direction. Cependant, nous soulignons à nouveau que des travaux significatifs sur la prévision des cinétiques et des grandeurs physiques seraient à privilégier, étant donné leur poids conséquent sur les sensibilités.

En résumé, des résultats très encourageants sont obtenus : le formalisme théorique et les expressions analytiques qui en découlent confirment la causalité entre sensibilité des MEs et l'ET. Cependant, certaines contraintes interagissent fortement avec la microstructure et la sensibilité n'est plus simplement décrite par des considérations microscopiques. Finalement, il est nécessaire d'approfondir le développement d'outils permettant d'estimer les cinétiques de décomposition, les paramètres physiques, et dans une moindre mesure, la dérivation de formalismes décrivant plus précisément les différentes interactions aux échelles mésoscopiques.

ANNEXE A

GRAPHE RÉACTIONNEL CALCULÉ DU NITROMÉ- THANE

Le gradient coloré indique les valeurs prises par les constantes de vitesse associées à chacune des réactions, allant du rouge (maximale) jusqu'au bleu (minimale) et pondérée par la constante de vitesse de plus haute valeur.

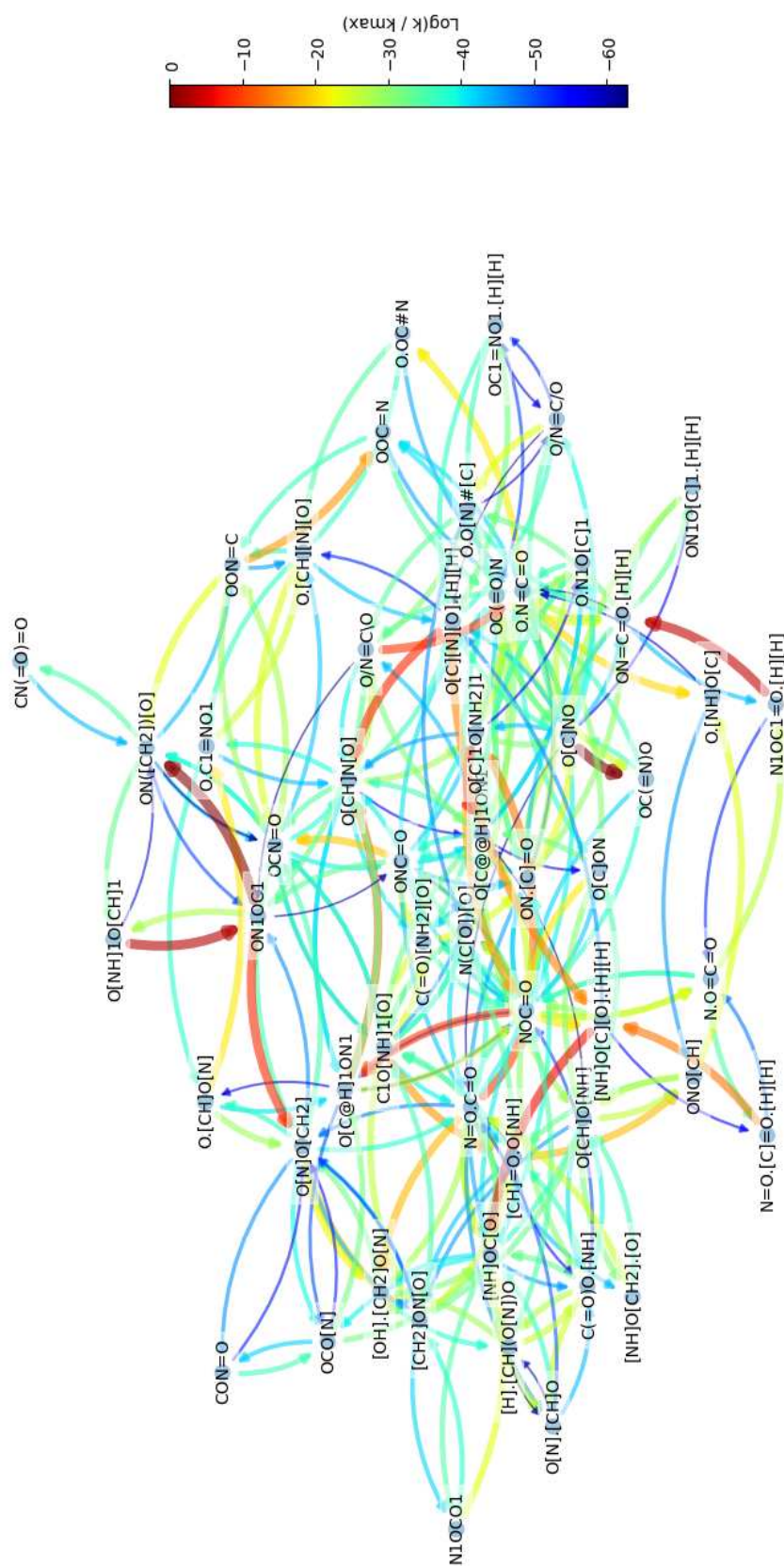


Figure A.1. Illustration du graphe réactionnel du Nitrométhane obtenu avec l'algorithme développé aRLE.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Frank W. Marrs, Virginia W. Manner, Alexandra C. Burch, John D. Yeager, Geoffrey W. Brown, Lisa M. Kay, Reid T. Buckley, Christine M. Anderson-Cook, et Marc J. Cawkwell. Sources of Variation in Drop-Weight Impact Sensitivity Testing of the Explosive Pentaerythritol Tetranitrate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60(13):5024–5033, apr 2021.
- [2] Didier Mathieu. Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical Relationships to Detonation Performance and Molecular Structure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(29):8191–8201, jul 2017.
- [3] Didier Mathieu et Itamar Borges. Chapter 12 - Molecular dynamics simulation of hot spot formation and chemical reactions. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 255–289. Elsevier, jan 2022.
- [4] Chaoyang Zhang, Xiaochuan Wang, et Hui Huang. Π -Stacked Interactions in Explosive Crystals: Buffers against External Mechanical Stimuli. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(26):8359–8365, jul 2008.
- [5] Yanguang Zhou et Ming Hu. Full quantification of frequency-dependent interfacial thermal conductance contributed by two- and three-phonon scattering processes from nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 95(11):115313, mar 2017.
- [6] Adam A. L. Michalchuk et Carole A. Morrison. Chapter 10 - From lattice vibrations to molecular dissociation. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 215–232. Elsevier, jan 2022.
- [7] Meiheng Lu, Panwang Zhou, Yanqiang Yang, Jianyong Liu, Bing Jin, et Keli Han. Thermochemistry and Initial Decomposition Pathways of Triazole Energetic Materials. *J. Phys. Chem. A*, 124(15):2951–2960, apr 2020.
- [8] O. Sen, N. K. Rai, A. S. Diggs, D. B. Hardin, et H. S. Udaykumar. Multi-scale shock-to-detonation simulation of pressed energetic material: A meso-informed ignition and growth model. *Journal of Applied Physics*, 124(8):85110, aug 2018.
- [9] B. M. Dobratz. LLNL explosives handbook: properties of chemical explosives and explosives and explosive simulants. Technical Report UCRL-52997, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), mar 1981.
- [10] Nikita V. Muravyev, Dmitry B. Meerov, Konstantin A. Monogarov, Igor N. Melnikov, Ekaterina K. Kosareva, Leonid L. Fershtat, Aleksei B. Sheremetev, Igor L. Dalinger, Igor V. Fomenkov, et Alla N. Pivkina. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds. *Chemical Engineering Journal*, 421:129804, oct 2021.
- [11] Darin Skinner, Douglas Olson, et Andrew Block-Bolten. Electrostatic Discharge Ignition of

- Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 23(1):34–42, 1998.
- [12] A. Lefrancois, Antoine Osmont, C. Collet, M. Vaullerin, et V. Le Gallo. Chapter 2 - Characterizing responses to insults from energetic materials. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 29–63. Elsevier, jan 2022.
- [13] Virginia W. Manner, Bryce C. Tappan, Brian L. Scott, Daniel N. Preston, et Geoffrey W. Brown. Crystal Structure, Packing Analysis, and Structural-Sensitivity Correlations of Erythritol Tetranitrate. *Crystal Growth & Design*, 14(11):6154–6160, nov 2014.
- [14] H. Czernski et W. G. Proud. Relationship between the morphology of granular cyclotrimethylene-trinitramine and its shock sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 102(11):113515, dec 2007.
- [15] H. D. Mallory. THE DEVELOPMENT OF IMPACT SENSITIVITY TESTS AT THE EXPLOSIVES RESEARCH LABORATORY, BRUCETON, PENNSYLVANIA DURING THE YEARS 1941-1945. Technical Report, NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD, mar 1956.
- [16] Henry Muraour. Note sur la détermination de la sensibilité au choc des explosifs. *Mém. d'Artill. Fr.*, 12:559–572, 1933.
- [17] R. Pape et E.G. Whitbread. Sensitiveness of Solid and Liquid Explosives, Part 3: The Application of a Gap Test to Liquid Explosives. 1953.
- [18] G.D. Edwards et T.K. Rice. Liquid Monopropellants: Detonation. Sensitivity. *NAVORD Rep.*, 2884, 1953.
- [19] G.P. Cachia et E.J. Whitbread. The Initiation of Explosives by Shock. *Proc. Roy. Soc. A*, 246:268–273, 1958.
- [20] Kirstin F. Warner, Mary M. Sandstrom, Geoffrey W. Brown, Daniel L. Remmers, Jason J. Phillips, Timothy J. Shelley, Jose A. Reyes, Peter C. Hsu, et John G. Reynolds. ABL and BAM Friction Analysis Comparison. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(4):583–589, 2015.
- [21] Robert Crosbie Farmer. CLVIII.—The velocity of decomposition of high explosives in a vacuum. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.*, 117(0):1432–1445, jan 1920.
- [22] J. Vaughan et L. Phillips. 306. Thermal decomposition of explosives in the solid phase. Part I. The thermal decomposition in a vacuum of certain mono- and dinitrobenzenediazoxides, with a note on the kinetics of thermal breakdown of 2-nitrobenzene-4-diazo-1-oxide. *J. Chem. Soc.*, (0):1560–1565, jan 1947.
- [23] R. N. Rogers, S. K. Yasuda, et John. Zinn. Pyrolysis as an Analytical Tool. *Anal. Chem.*, 32(6):672–678, may 1960.
- [24] Hyman Henkin et Russell McGill. Rates of Explosive Decomposition of Explosives. Experimental and Theoretical Kinetic Study as a Function of Temperature. *Ind. Eng. Chem.*, 44(6):1391–1395, jun 1952.
- [25] Raymond N. Rogers. Thermochemistry of explosives. *Thermochimica Acta*, 11(2):131–139, feb 1975.
- [26] Virginia D. Hogan et Saul Gordon. Pre-ignition and Ignition Reactions of the System Barium Peroxide–Magnesium–Calcium Resinate. *J. Phys. Chem.*, 61(10):1401–1405, oct 1957.
- [27] Clement Campbell et Garry Weingarten. A thermoanalytical study of the ignition and

- combustion reactions of black powder. *Trans. Faraday Soc.*, 55(0):2221–2228, jan 1959.
- [28] E.E. Mason et H.A. Davis. The Application of Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis to Military High Explosives. *NAVORD Report*, 5802, 1960.
- [29] J. M. Pakulak et G. W. Leonard. Thermistorized Apparatus for Differential Thermal Analysis. Application for Determination of Thermograms of Nitrate Esters of Cellulose and Pentaerythritol. *Anal. Chem.*, 31(6):1037–1039, jun 1959.
- [30] A. A. Duswalt. Analysis of Highly Exothermic Reactions by DSC. Dans Roger S. Porter et Julian F. Johnson, éditeurs, *Analytical Calorimetry*, pages 313–317. Boston, MA, 1968. Springer US.
- [31] George D. Sammons. Study of the Thermal Behavior of Solid Propellants by Differential Scanning Calorimetry. Dans Roger S. Porter et Julian F. Johnson, éditeurs, *Analytical Calorimetry*, pages 305–311. Boston, MA, 1968. Springer US.
- [32] Charles-Augustin Coulomb. Second Mémoire sur l'Electricité et le Magnétisme. *Mém. Acad. Roy.*, pages 578–611, 1785.
- [33] M. S. Kirshenbaum. Response of Primary Explosives to Gaseous Discharges in an Improved Approaching-Electrode Electrostatic Sensitivity Apparatus. Technical Report ADA033118, Picatinny Arsenal Dover N J, 1976.
- [34] T. E. Larson, P. Dimas, et C. E. Hannaford. Electrostatic sensitivity testing of explosives at Los Alamos. Technical Report LA-UR-89-431; CONF-890811-15, Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), jan 1989.
- [35] R. J. Fisher. A severe human ESD (electrostatic discharge) model for safety and high reliability system qualification testing. Technical Report SAND-89-0194C; CONF-8909176-1, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), jan 1989.
- [36] W. J. Dixon et A. M. Mood. A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data. *Journal of the American Statistical Association*, 43(241):109–126, mar 1948.
- [37] Assaf P. Oron et Peter D. Hoff. The k-in-a-row up-and-down design, revisited. *Statistics in Medicine*, 28(13):1805–1820, 2009.
- [38] Barry T. Never. A D-Optimality-Based Sensitivity Test. *Technometrics*, 36(1):61–70, feb 1994.
- [39] John Aldrich. R.A. Fisher and the making of maximum likelihood 1912-1922. *Statistical Science*, 12(3):162–176, sep 1997.
- [40] Roland Wild et Elart von Collani. Modelling of Explosives Sensitivity Part 1: The Bruceton Method. 17(1):113–122, apr 2002.
- [41] F. Ruipérez. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *International Reviews in Physical Chemistry*, 38(3-4):343–403, oct 2019.
- [42] J. I. Perry et S. M. Walley. Vibration-Induced Heating of Energetic Materials: A Review. *J. dynamic behavior mater.*, 8(2):162–177, jun 2022.
- [43] Qi-Long Yan et Svatopluk Zeman. Theoretical evaluation of sensitivity and thermal stability for high explosives based on quantum chemistry methods: A brief review. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(8):1049–1061, 2013. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.24209>.
- [44] Shi-tai Guo, Jian Liu, Wen Qian, Wei-hua Zhu, et Chao-yang Zhang. A review of quantum chemical methods for treating energetic molecules. *Energetic Materials Frontiers*, 2(4):292–305, dec 2021.

- [45] Kai Zhong, Rupeng Bu, Fangbao Jiao, Guangrui Liu, et Chaoyang Zhang. Toward the defect engineering of energetic materials: A review of the effect of crystal defects on the sensitivity. *Chemical Engineering Journal*, 429:132310, feb 2022.
- [46] Aurélien Demenay. *Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli. Interprétation de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés*. Phd-thesis, Université Paris Saclay (COMUE), apr 2016.
- [47] Mark K. Transtrum, Benjamin B. Machta, Kevin S. Brown, Bryan C. Daniels, Christopher R. Myers, et James P. Sethna. Perspective: Sloppiness and emergent theories in physics, biology, and beyond. *J. Chem. Phys.*, 143(1):10901, jul 2015.
- [48] M. J. Kamlet et H. G. Adolph. The relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 4(2):30–34, 1979.
- [49] R. F. W. Bader. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.*, 18(1):9–15, jan 1985.
- [50] Jane S. Murray, Pat Lane, Peter Politzer, et Paul R. Bolduc. A relationship between impact sensitivity and the electrostatic potentials at the midpoints of C-NO₂ bonds in nitroaromatics. *Chemical Physics Letters*, 168(2):135–139, apr 1990.
- [51] Betsy M. Rice et Jennifer J. Hare. A Quantum Mechanical Investigation of the Relation between Impact Sensitivity and the Charge Distribution in Energetic Molecules. *J. Phys. Chem. A*, 106(9):1770–1783, mar 2002. Publisher: American Chemical Society.
- [52] Betsy M. Rice et Edward F. C. Byrd. Evaluation of electrostatic descriptors for predicting crystalline density. *Journal of Computational Chemistry*, 34(25):2146–2151, 2013.
- [53] Peter Politzer, Jane S. Murray, Pat Lane, Per Sjöberg, et Horst G. Adolph. Shock-sensitivity relationships for nitramines and nitroaliphatics. *Chemical Physics Letters*, 181(1):78–82, jun 1991.
- [54] F. J. Owens. Calculation of energy barriers for bond rupture in some energetic molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 370(1):11–16, oct 1996.
- [55] Betsy M. Rice, Samir Sahu, et Frank J. Owens. Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 583(1):69–72, apr 2002.
- [56] He-Ming Xiao, Jian-Fen Fan, Zi-Ming Gu, et Hai-Shan Dong. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds: (3) Nitro derivatives of aminobenzenes. *Chemical Physics*, 226(1):15–24, jan 1998.
- [57] J. Mullay. A Relationship between Impact Sensitivity and Molecular Electronegativity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 12(2):60–63, 1987.
- [58] A. Barry Kunz. Ab initio investigation of the structure and electronic properties of the energetic solids TATB and RDX. *Phys. Rev. B*, 53(15):9733–9738, apr 1996.
- [59] Chaoyang Zhang, Yuanjie Shu, Yigang Huang, Xiaodong Zhao, et Haishan Dong. Investigation of Correlation between Impact Sensitivities and Nitro Group Charges in Nitro Compounds. *J. Phys. Chem. B*, 109(18):8978–8982, may 2005.
- [60] Chaoyang Zhang. Investigation of the Correlations Between Nitro Group Charges and Some Properties of Nitro Organic Compounds. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(2):139–145, 2008.
- [61] Arputharaj David Stephen, Rajesh B. Pawar, et Poomani Kumaradhas. Exploring the bond topological properties and the charge depletion-impact sensitivity relationship of high ener-

- getic TNT molecule via theoretical charge density analysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 959(1):55–61, nov 2010.
- [62] Mohammad Hossein Keshavarz et Hamid Reza Pouretedal. Simple empirical method for prediction of impact sensitivity of selected class of explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1):27–33, sep 2005.
- [63] Mohammad Hossein Keshavarz, Hamid Reza Pouretedal, et Abolfazl Semnani. Novel correlation for predicting impact sensitivity of nitroheterocyclic energetic molecules. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3):803–807, mar 2007.
- [64] Mohammad Hossein Keshavarz. Prediction of impact sensitivity of nitroaliphatic, nitroaliphatic containing other functional groups and nitrate explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3):648–652, sep 2007.
- [65] Dana D. Dlott et Michael D. Fayer. Shocked molecular solids: Vibrational up pumping, defect hot spot formation, and the onset of chemistry. *J. Chem. Phys.*, 92(6):3798–3812, mar 1990.
- [66] Adam A. L. Michalchuk, Jack Hemingway, et Carole A. Morrison. Predicting the impact sensitivities of energetic materials through zone-center phonon up-pumping. *J. Chem. Phys.*, 154(6):64105, feb 2021.
- [67] C. S. Coffey et J. Sharma. Plastic deformation, energy dissipation, and initiation of crystalline explosives. *Phys. Rev. B*, 60(13):9365–9371, oct 1999.
- [68] Maija M. Kuklja, Eugene V. Stefanovich, et A. Barry Kunz. An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives. *J. Chem. Phys.*, 112(7):3417–3423, feb 2000.
- [69] M.M. Kuklja, B.P. Aduiev, E.D. Aluker, V.I. Krashenin, A.G. Krechetov, et A.Yu. Mitrofanov. Role of electronic excitations in explosive decomposition of solids. *Journal of Applied Physics*, 89(7):4156–4166, 2001.
- [70] Ernst-Christian Koch. Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle—Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30(1):5–16, 2005.
- [71] Lemi Türker. Contemplation on spark sensitivity of certain nitramine type explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1):454–459, sep 2009.
- [72] Chunyan Zhi, Xinlu Cheng, et Feng Zhao. The Correlation between Electric Spark Sensitivity of Polynitroaromatic Compounds and Their Molecular Electronic Properties. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(6):555–560, 2010.
- [73] Didier Mathieu et Thibaud Alaïme. Predicting Impact Sensitivities of Nitro Compounds on the Basis of a Semi-empirical Rate Constant. *J. Phys. Chem. A*, 118(41):9720–9726, oct 2014.
- [74] Elliot R. Bernstein. Chapter Two - On the Release of Stored Energy from Energetic Materials. Dans John R. Sabin, éditeur, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 69 de *Energetic Materials*, pages 31–69. Academic Press, jan 2014.
- [75] Zhipeng Lu, Ying Xiong, Xianggui Xue, et Chaoyang Zhang. Unusual Protonation of the Hydroxylammonium Cation Leading to the Low Thermal Stability of Hydroxylammonium-Based Salts. *J. Phys. Chem. C*, 121(50):27874–27885, dec 2017.
- [76] Junke Wang, Ying Xiong, Hongzhen Li, et Chaoyang Zhang. Reversible Hydrogen Transfer as New Sensitivity Mechanism for Energetic Materials against External Stimuli: A Case of the Insensitive 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide. *J. Phys. Chem. C*, 122(2):1109–1118,

- jan 2018.
- [77] M. J. Cawkwell et V. W. Manner. Ranking the Drop-Weight Impact Sensitivity of Common Explosives Using Arrhenius Chemical Rates Computed from Quantum Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. A*, 124(1):74–81, jan 2020.
- [78] Marc J. Cawkwell, Jack Davis, Nicholas Lease, Frank W. Marrs, Alexandra Burch, Suyana Ferreira, et Virginia W. Manner. Understanding Explosive Sensitivity with Effective Trigger Linkage Kinetics. *ACS Phys. Chem Au*, jun 2022.
- [79] Brian C. Barnes, Kenneth W. Leiter, James P. Larentzos, et John K. Brennan. Forging of Hierarchical Multiscale Capabilities for Simulation of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 45(2):177–195, 2020.
- [80] R. H. B. Bouma, A. E. D. M. van der Heijden, T. D. Sewell, et D. L. Thompson. *Simulations of Deformation Processes in Energetic Materials*. IntechOpen, sep 2011.
- [81] Qi An, William A. Goddard, Sergey V. Zybin, et Sheng-Nian Luo. Inhibition of Hotspot Formation in Polymer Bonded Explosives Using an Interface Matching Low Density Polymer Coating at the Polymer–Explosive Interface. *J. Phys. Chem. C*, 118(34):19918–19928, aug 2014.
- [82] Yuxiang Li, Peng Wu, Cheng Hua, Jun Wang, Bing Huang, Jin Chen, Zhiqiang Qiao, et Guangcheng Yang. Determination of the Mechanical and Thermal Properties, and Impact Sensitivity of Pressed HMX-based PBX. *Central European Journal of Energetic Materials*, Vol. 16(no. 2), 2019.
- [83] Danzhu Ma, Pengwan Chen, Kaida Dai, et Qiang Zhou. Specimen size effect of explosive sensitivity under low velocity impact. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 500(5):52026, may 2014.
- [84] Xiaolan Song, Fengsheng Li, Yi Wang, Chongwei An, Jingyu Wang, et Jinglin Zhang. A Fractal Approach to Assess the Risks of Nitroamine Explosives. *Journal of Energetic Materials*, 30(1):1–29, jan 2012.
- [85] Chaoyang Zhang, Qiang Peng, Liyan Wang, et Xiaochuan Wang. Thermal Sensitivity of HMX Crystals and HMX-Based Explosives Treated under Various Conditions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(6):561–566, 2010.
- [86] N. F. MOTT. Metal-Insulator Transition. *Rev. Mod. Phys.*, 40(4):677–683, oct 1968.
- [87] Sergey V. Bondarchuk. A unified model of impact sensitivity of metal azides. *New J. Chem.*, 43(3):1459–1468, jan 2019.
- [88] P. Politzer et J.S. Murray. Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space. *Journal of Molecular Modeling*, 20(5), 2014.
- [89] Miroslav Pospíšil, Pavel Vávra, Monica C. Concha, Jane S. Murray, et Peter Politzer. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds. *J Mol Model*, 16(5):895–901, may 2010.
- [90] Svatopluk Zeman, Ning Liu, Marcela Jungová, Ahmed K. Hussein, et Qi-Long Yan. Crystal lattice free volume in a study of initiation reactivity of nitramines: Impact sensitivity. *Defence Technology*, 14(2):93–98, apr 2018.
- [91] Miroslav Pospíšil, Pavel Vávra, Monica C. Concha, Jane S. Murray, et Peter Politzer. Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell. *J Mol Model*, 17(10):2569–2574, oct 2011.
- [92] John K. Bower, John R. Kolb, et Cesar O. Pruneda. Polymeric Coatings Effect on Surface Activity and Mechanical Behavior of High Explosives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,

- 19(3):326–329, sep 1980. Publisher: American Chemical Society.
- [93] J. Akhavan et T. C. Burke. Polymer Binder for High Performance Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 17(6):271–274, 1992. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.19920170602>.
- [94] K. Cowey, S. Day, et R. Fryer. Examination of Wax-Coated RDX by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 10(3):61–64, 1985. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.19850100302>.
- [95] Victor J. Bellitto et Mikhail I. Melnik. Surface defects and their role in the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine. *Applied Surface Science*, 256(11):3478–3481, mar 2010.
- [96] T. B. Brill et C. O. Reese. Analysis of intra- and intermolecular interactions relating to the thermophysical behavior of .alpha.-, .beta.-, and .delta.-octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocine. *J. Phys. Chem.*, 84(11):1376–1380, may 1980. Publisher: American Chemical Society.
- [97] Travis E. Jones. Role of Inter- and Intramolecular Bonding on Impact Sensitivity. *J. Phys. Chem. A*, 116(45):11008–11014, nov 2012. Publisher: American Chemical Society.
- [98] H. Czerski, M. W. Greenaway, W. G. Proud, et J. E. Field. Links between the Morphology of RDX Crystals and their Shock Sensitivity. *AIP Conference Proceedings*, 845(1):1053–1056, jul 2006.
- [99] M. M. Kuklja, S. N. Rashkeev, et F. J. Zerilli. Shear-strain induced decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene. *Appl. Phys. Lett.*, 89(7):71904, aug 2006.
- [100] M.M. Kuklja et A.B. Kunz. Compression-induced effect on the electronic structure of cyclotrimethylene trinitramine containing an edge dislocation. *Journal of Applied Physics*, 87(5):2215–2218, 2000.
- [101] K. Raha et J. S. Chhabra. Static charge development and impact sensitivity of high explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 34(3):385–391, aug 1993.
- [102] Antoine E. D. M. van der Heijden, Richard H. B. Bouma, et Albert C. van der Steen. Physicochemical Parameters of Nitramines Influencing Shock Sensitivity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29(5):304–313, 2004. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.200400058>.
- [103] Hartmut Kröber et Ulrich Teipel. Crystallization of Insensitive HMX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1):33–36, 2008. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/prop.200800205>.
- [104] Romain Claveau, Julien Glorian, et Didier Mathieu. Chapter 7 - Thermal initiation and propagation of the decomposition process. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 157–169. Elsevier, jan 2022.
- [105] John E. Field. Hot spot ignition mechanisms for explosives. *Acc. Chem. Res.*, 25(11):489–496, nov 1992.
- [106] Brad Lee Holian, Timothy C. Germann, Jean-Bernard Maillet, et Carter T. White. Atomistic Mechanism for Hot Spot Initiation. *Phys. Rev. Lett.*, 89(28):285501, dec 2002.
- [107] Takahiro Hatano. Spatiotemporal Behavior of Void Collapse in Shocked Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 92(1):15503, jan 2004.
- [108] Elodie Kaeshammer. *Etude expérimentale et numérique de la sensibilité de compositions*

- énergétiques : influence de la microstructure et rôle de l'endommagement*. Phdthesis, Université Paris sciences et lettres, mar 2021.
- [109] R. W. Armstrong. Dislocation Mechanisms for Shock-Induced Hot Spots. *J. Phys. IV France*, 05(C4):0, may 1995.
- [110] J. J. Dick. Effect of crystal orientation on shock initiation sensitivity of pentaerythritol tetranitrate explosive. *Appl. Phys. Lett.*, 44(9):859–861, may 1984.
- [111] J. J. Dick et J. P. Ritchie. Molecular mechanics modeling of shear and the crystal orientation dependence of the elastic precursor shock strength in pentaerythritol tetranitrate. *Journal of Applied Physics*, 76(5):2726–2737, sep 1994.
- [112] Sergey V. Bondarchuk. Impact sensitivity of crystalline phenyl diazonium salts: A first-principles study of solid-state properties determining the phenomenon. *International Journal of Quantum Chemistry*, 117(21):0, 2017.
- [113] Mitchell A. Wood et Alejandro Strachan. Nonequilibrium Reaction Kinetics in Molecular Solids. *J. Phys. Chem. C*, 120(1):542–552, jan 2016.
- [114] Sheah Chen, William A. Tolbert, et Dana D. Dlott. Direct Measurement of Ultrafast Multiphonon Up-Pumping in High Explosives. *J. Phys. Chem.*, 98(32):7759–7766, aug 1994. Publisher: American Chemical Society.
- [115] Hackjin Kim et Dana D. Dlott. Theory of ultrahot molecular solids: Vibrational cooling and shock-induced multiphonon up pumping in crystalline naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 93(3):1695–1709, aug 1990.
- [116] C. S. Coffey et E. T. Toton. A microscopic theory of compressive wave-induced reactions in solid explosives. *J. Chem. Phys.*, 76(2):949–954, jan 1982.
- [117] A. Tokmakoff, M. D. Fayer, et Dana D. Dlott. Chemical reaction initiation and hot-spot formation in shocked energetic molecular materials. *J. Phys. Chem.*, 97(9):1901–1913, mar 1993.
- [118] Adam A. L. Michalchuk, Peter T. Fincham, Peter Portius, Colin R. Pulham, et Carole A. Morrison. A Pathway to the Athermal Impact Initiation of Energetic Azides. *J. Phys. Chem. C*, 122(34):19395–19408, aug 2018.
- [119] K. L. McNesby* et C. S. Coffey. Spectroscopic Determination of Impact Sensitivities of Explosives. apr 1997. Archive Location: world Publisher: American Chemical Society.
- [120] Shuji Ye, Kenichi Tonokura, et Mitsuo Koshi. Energy transfer rates and impact sensitivities of crystalline explosives. *Combustion and Flame*, 132(1):240–246, jan 2003.
- [121] Laurence E. Fried et Anthony J. Ruggiero. Energy Transfer Rates in Primary, Secondary, and Insensitive Explosives. *J. Phys. Chem.*, 98(39):9786–9791, sep 1994. Publisher: American Chemical Society.
- [122] Jonathan Bernstein. Ab initio study of energy transfer rates and impact sensitivities of crystalline explosives. *J. Chem. Phys.*, 148(8):84502, feb 2018. Publisher: American Institute of Physics.
- [123] Svante Arrhenius. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4U(1):96–116, jul 1889. Publisher: De Gruyter (O).
- [124] M. G. Evans et M. Polanyi. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.*, 31(0):875–894, jan 1935. Publisher: The Royal Society of Chemistry.

- [125] Baron Peters. Chapter 10 - Transition state theory. Dans Baron Peters, éditeur, *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*, pages 227–271. Elsevier, Amsterdam, jan 2017.
- [126] Baron Peters. Chapter 17 - Grote-Hynes theory. Dans Baron Peters, éditeur, *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*, pages 451–471. Elsevier, Amsterdam, jan 2017.
- [127] Baron Peters. Chapter 16 - Kramers theory. Dans Baron Peters, éditeur, *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*, pages 435–450. Elsevier, Amsterdam, jan 2017.
- [128] B. F. Henson et L. Smilowitz. Chapter 15 - Chemical kinetics and the decomposition of secondary explosives. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 369–402. Elsevier, jan 2022.
- [129] Haixiang Gao, Qinghua Zhang, et Jean’ne M. Shreeve. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019). *Journal of Materials Chemistry A*, 8(8):4193–4216, 2020.
- [130] Thomas M. Klapötke. *Chemistry of High-Energy Materials*. De Gruyter, aug 2022.
- [131] M. Riad Manaa et Laurence E. Fried. Chapter Six - The Reactivity of Energetic Materials Under High Pressure and Temperature. Dans John R. Sabin, éditeur, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 69 de *Energetic Materials*, pages 221–252. Academic Press, jan 2014.
- [132] S. A. Shackelford. A General Concept Concerning Energetic Material Sensitivity and Initiation. *J. Phys. IV France*, 05(C4):0, may 1995.
- [133] Hikaru Yanai, Takumi Suzuki, Florian Kleemiss, Haruhiko Fukaya, Yasuo Dobashi, Lorraine A. Malaspina, Simon Grabowsky, et Takashi Matsumoto. Chemical Bonding in Polarised Push–Pull Ethylenes. *Angewandte Chemie*, 131(26):8931–8936, 2019.
- [134] Amanda L. Dewyer, Alonso J. Argüelles, et Paul M. Zimmerman. Methods for exploring reaction space in molecular systems. *WIREs Computational Molecular Science*, 8(2):0, 2018.
- [135] Piotr S. Gromski, Alon B. Henson, Jarosław M. Granda, et Leroy Cronin. How to explore chemical space using algorithms and automation. *Nat Rev Chem*, 3(2):119–128, feb 2019. Number: 2 Publisher: Nature Publishing Group.
- [136] Jan P. Unsleber et Markus Reiher. The Exploration of Chemical Reaction Networks. *Annual Review of Physical Chemistry*, 71(1):121–142, 2020. _eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-071119-040123>.
- [137] Alberto Baiardi, Stephanie A. Grimmel, Miguel Steiner, Paul L. Türtscher, Jan P. Unsleber, Thomas Weymuth, et Markus Reiher. Expansive Quantum Mechanical Exploration of Chemical Reaction Paths. *Acc. Chem. Res.*, 55(1):35–43, jan 2022.
- [138] Gregor N. Simm, Alain C. Vaucher, et Markus Reiher. Exploration of Reaction Pathways and Chemical Transformation Networks. *J. Phys. Chem. A*, 123(2):385–399, jan 2019.
- [139] Weihua Zhu. Chapter 13 - Quantum chemical investigations of reaction mechanism. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 291–345. Elsevier, jan 2022.
- [140] M. J. Cawkwell, S. R. Ferreira, N. Lease, et V. W. Manner. Chapter 14 - Ranking explosive sensitivity with chemical kinetics derived from molecular dynamics simulations. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 347–367. Elsevier, jan 2022.
- [141] Mengjie Liu, Alon Grinberg Dana, Matthew S. Johnson, Mark J. Goldman, Agnes Jocher, A. Mark Payne, Colin A. Grambow, Kehang Han, Nathan W. Yee, Emily J. Mazeau, Katrin Blondal, Richard H. West, C. Franklin Goldsmith, et William H. Green. Reaction Mecha-

- nism Generator v3.0: Advances in Automatic Mechanism Generation. *J. Chem. Inf. Model.*, 61(6):2686–2696, jun 2021.
- [142] Michael J. S. Dewar, Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy, et James J. P. Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13):3902–3909, jun 1985.
- [143] James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods I. *Method. Journal of Computational Chemistry*, 10(2):209–220, 1989.
- [144] Zhuoran Qiao, Matthew Welborn, Animashree Anandkumar, Frederick R. Manby, et Thomas F. Miller. OrbNet: Deep learning for quantum chemistry using symmetry-adapted atomic-orbital features. *J. Chem. Phys.*, 153(12):124111, sep 2020. Publisher: American Institute of Physics.
- [145] Christoph Bannwarth, Sebastian Ehlert, et Stefan Grimme. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multiple Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.*, 15(3):1652–1671, mar 2019.
- [146] C. M. Goringe, D. R. Bowler, et E. Hernández. Tight-binding modelling of materials. *Rep. Prog. Phys.*, 60(12):1447–1512, dec 1997.
- [147] Jan Gerit Brandenburg, Christoph Bannwarth, Andreas Hansen, et Stefan Grimme. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *J. Chem. Phys.*, 148(6):64104, feb 2018.
- [148] Stefan Grimme. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs Computational Molecular Science*, 1(2):211–228, 2011.
- [149] Christoph Bannwarth, Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, Philipp Pracht, Jakob Seibert, Sebastian Spicher, et Stefan Grimme. Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Computational Molecular Science*, 11(2):0, 2021.
- [150] Johannes Steinmetzer, Stephan Kupfer, et Stefanie Gräfe. Pysisyphus: Exploring potential energy surfaces in ground and excited states. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(3):0, 2021.
- [151] Frank Neese. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, 2(1):73–78, 2012.
- [152] Ivan S. Ufimtsev et Todd J. Martínez. Graphical Processing Units for Quantum Chemistry. *Computing in Science & Engineering*, 10(6):26–34, nov 2008.
- [153] Alan E. Reed, Robert B. Weinstock, et Frank Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83(2):735–746, jul 1985.
- [154] Philipp Pracht, Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, et Stefan Grimme. A Robust Non-Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemistry Method for large Molecules. Jul 2019.
- [155] Vern L. Schramm. Enzymatic transition states, transition-state analogs, dynamics, thermodynamics, and lifetimes. *Annu Rev Biochem*, 80:703–732, 2011.
- [156] H. Bernhard Schlegel. Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods. *Journal of Computational Chemistry*, 24(12):1514–1527, 2003. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.10231>.
- [157] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, et Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, 113(22):9901–9904, dec 2000.

- [158] Graeme Henkelman et Hannes Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, 113(22):9978–9985, dec 2000.
- [159] Liqun Deng et Tom Ziegler. The determination of intrinsic reaction coordinates by density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 52(4):731–765, 1994.
- [160] Jason Ford, Stefan Seritan, Xiaolei Zhu, Michael N. Sakano, Md Mahbub Islam, Alejandro Strachan, et Todd J. Martínez. Nitromethane Decomposition via Automated Reaction Discovery and an Ab Initio Corrected Kinetic Model. *J Phys Chem A*, 125(7):1447–1460, feb 2021.
- [161] Akira Matsugi et Hiroumi Shiina. Thermal Decomposition of Nitromethane and Reaction between CH₃ and NO₂. *J Phys Chem A*, 121(22):4218–4224, jun 2017.
- [162] M. Riad Manaa, Laurence E. Fried, et Evan J. Reed. Explosive chemistry: Simulating the chemistry of energetic materials at extreme conditions. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 10(2):75–97, may 2003.
- [163] Robert Shaw, P. S. Decarli, D. S. Ross, E. L. Lee, et H. D. Stromberg. Thermal explosion times of nitromethane, perdeuteronitromethane, and six dinitroalkanes as a function of temperature at static high pressures of 1–50 kbar. *Combustion and Flame*, 35:237–247, jan 1979.
- [164] Romain Perriot, M. J. Cawkwell, Enrique Martinez, et Shawn D. McGrane. Reaction Rates in Nitromethane under High Pressure from Density Functional Tight Binding Molecular Dynamics Simulations. *J Phys Chem A*, 124(17):3314–3328, apr 2020.
- [165] Naomi Rom, Sergey V. Zybin, Adri C. T. van Duin, William A. Goddard, Yehuda Zeiri, Gil Katz, et Ronnie Kosloff. Density-dependent liquid nitromethane decomposition: molecular dynamics simulations based on ReaxFF. *J Phys Chem A*, 115(36):10181–10202, sep 2011.
- [166] Gang Li et Chaoyang Zhang. Review of the molecular and crystal correlations on sensitivities of energetic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 398:122910, nov 2020.
- [167] Guillaume Fayet et Patricia Rotureau. How to Use QSPR Models to Help the Design and the Safety of Energetic Materials. Dans Manoj K. Shukla, Veera M. Boddu, Jeffery A. Steevens, Reddy Damavarapu, et Jerzy Leszczynski, éditeurs, *Energetic Materials: From Cradle to Grave*, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, pages 67–90. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [168] Daniel C. Elton, Zois Boukouvalas, Mark S. Butrico, Mark D. Fuge, et Peter W. Chung. Applying machine learning techniques to predict the properties of energetic materials. *Sci Rep*, 8(1):9059, jun 2018.
- [169] Alexander Tropsha, Paola Gramatica, et Vijay K. Gombar. The Importance of Being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. *QSAR & Combinatorial Science*, 22(1):69–77, 2003.
- [170] J.C. Dearden, M.T.D. Cronin, et K.L.E. Kaiser. How not to develop a quantitative structure–activity or structure–property relationship (QSAR/QSPR). *SAR and QSAR in Environmental Research*, 20(3-4):241–266, apr 2009.
- [171] Csaba Szántai-Kis, István Kövesdi, György Kéri, et László Örfi. Validation subset selections for extrapolation oriented QSPAR models. *Mol Divers*, 7(1):37–43, mar 2003.
- [172] Betsy M. Rice. A perspective on modeling the multiscale response of energetic materials. *AIP Conference Proceedings*, 1793(1):20003, jan 2017.

- [173] Didier Mathieu et Thibaud Alaime. Impact sensitivities of energetic materials: Exploring the limitations of a model based only on structural formulas. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 62:81–86, nov 2015.
- [174] Adam A. L. Michalchuk, Morris Trestman, Svemir Rudić, Peter Portius, Peter T. Fincham, Colin R. Pulham, et Carole A. Morrison. Predicting the reactivity of energetic materials: an ab initio multi-phonon approach. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(33):19539–19553, 2019.
- [175] R. R. McGuire et C. M. Tarver. Chemical-decomposition models for the thermal explosion of confined HMX, TATB, RDX, and TNT explosives. Technical Report UCRL-84986; CONF-810602-15, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), mar 1981.
- [176] F. Petitpas, Richard Saurel, E. Franquet, et A. Chinnayya. Modelling detonation waves in condensed energetic materials: multiphase CJ conditions and multidimensional computations. *Shock Waves*, 19(5):377–401, oct 2009.
- [177] Michel Akiki et Suresh Menon. A model for hot spot formation in shocked energetic materials. *Combustion and Flame*, 162(5):1759–1771, may 2015.
- [178] Thomas Luther Jackson, Antoine M.D. Jost, Ju Zhang, Prashanth Sridharan, et Guilherme Amadio. Multi-dimensional mesoscale simulations of detonation initiation in energetic materials with density-based kinetics. *Combustion Theory and Modelling*, 22(2):291–315, mar 2018.
- [179] Scott M. Woodley et Richard Catlow. Crystal structure prediction from first principles. *Nature Mater*, 7(12):937–946, dec 2008.
- [180] Rahul Nikhar et Krzysztof Szalewicz. Reliable crystal structure predictions from first principles. *Nat Commun*, 13(1):3095, jun 2022.
- [181] Carlo Cavallotti. Automation of chemical kinetics: Status and challenges. *Proceedings of the Combustion Institute*, jul 2022.
- [182] Dana M. Dattelbaum, Stephen A. Sheffield, Shawn D. Mcgrane, Daniel E. Hooks, Mark Short, Cynthia A. Bolme, David S. Moore, Kyle J. Ramos, Scott I. Jackson, John S. Morris, Lewis Stephens, Nenad Velisavljevic, Ralph S. Menikoff, Marc J. Cawkwell, Shijin Zhao, Edward M. Kober, William L. Perry, Brian B. Glover, Andrew M. Dattelbaum, Brian M. Patterson, et Thomas D. Sewell. Hot spot chemistry and physics in energetic materials initiation. Technical Report LA-UR-09-05546; LA-UR-09-5546, Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), aug 2009.
- [183] John A. Joule. *Heterocyclic Chemistry, 3rd Edition*. CRC Press, London, 3 edition, nov 2020.
- [184] William M. Sherrill, Eric C. Johnson, et Joseph E. Banning. A Method for the Synthesis of Tetranitroglycoluril from Imidazo-[4,5-d]-imidazoles with Loss of Dinitrogen Oxide. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(5):670–676, 2014.
- [185] Xiao Hui Duan, Wen Peng Li, Chong Hua Pei, et Xiao Qing Zhou. Molecular dynamics simulations of void defects in the energetic material HMX. *J Mol Model*, 19(9):3893–3899, sep 2013.
- [186] Sason Shaik, Debasish Mandal, et Rajeev Ramanan. Oriented electric fields as future smart reagents in chemistry. *Nature Chem*, 8(12):1091–1098, dec 2016.
- [187] Kaushik L. Joshi et Santanu Chaudhuri. Reactive simulation of the chemistry behind the condensed-phase ignition of RDX from hot spots. *Physical Chemistry Chemical Physics*,

- 17(28):18790–18801, 2015.
- [188] N. Semenov. Zur Theorie des Verbrennungsprozesses. *Z. Physik*, 48(7):571–582, jul 1928.
- [189] David A. Frank-Kamenetskii. Towards temperature distributions in a reaction vessel and the stationary theory of thermal explosion. *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 18:411–412, 1938.
- [190] P. L. Chambré. On the Solution of the Poisson-Boltzmann Equation with Application to the Theory of Thermal Explosions. *J. Chem. Phys.*, 20(11):1795–1797, nov 1952.
- [191] John Zinn. Initiation of Explosions by Hot Spots. *J. Chem. Phys.*, 36(7):1949–1949, apr 1962.
- [192] J. B. Rosen. Theory of Laminar Flame Stability. I. Analytic Stability Condition. *J. Chem. Phys.*, 22(4):733–742, apr 1954.
- [193] A. G. Merzhanov. On critical conditions for thermal explosion of a hot spot. *Combustion and Flame*, 10(4):341–348, dec 1966.
- [194] A.G. Merzhanov, V.V. Barzykin, et V.T. Gontkovskaya. A problem of local thermal explosion. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 148(2):380–383, 1963.
- [195] David L. Bonnett et P. Barry Butler. Hot-spot ignition of condensed phase energetic materials. *Journal of Propulsion and Power*, 12(4):680–690, 1996.
- [196] M. A. Wood, D. E. Kittell, C. D. Yarrington, et A. P. Thompson. Multiscale modeling of shock wave localization in porous energetic material. *Phys. Rev. B*, 97(1):14109, jan 2018.
- [197] S. M. Walley, J. E. Field, et M. W. Greenaway. Crystal sensitivities of energetic materials. *Materials Science and Technology*, 22(4):402–413, apr 2006.
- [198] R. Belmas et J.-P. Plotard. Physical Origin of Hot Spots in Pressed Explosive Compositions. *J. Phys. IV France*, 05(C4):0, may 1995.
- [199] Stephen M. Walley, John E. Field, Richard A. Biers, William G. Proud, David M. Williamson, et Andrew P. Jardine. The Use of Glass Anvils in Drop-Weight Studies of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(3):351–365, 2015.
- [200] Xue-Xue Zhang, Zhi-Jian Yang, Fude Nie, et Qi-Long Yan. Recent advances on the crystallization engineering of energetic materials. *Energetic Materials Frontiers*, 1(3):141–156, dec 2020.
- [201] A. K. Burnham, R. K. Weese, A. P. Wemhoff, et J. L. Maienschein. A historical and current perspective on predicting thermal cookoff behavior. *J Therm Anal Calorim*, 89(2):407–415, aug 2007.
- [202] Didier Mathieu, Thibaud Alaïme, et Jason Beaufrez. From theoretical energy barriers to decomposition temperatures of organic peroxides. *J Therm Anal Calorim*, 129(1):323–337, jul 2017.
- [203] Roman V. Tsyshevsky, Onise Sharia, et Maija M. Kuklja. Molecular Theory of Detonation Initiation: Insight from First Principles Modeling of the Decomposition Mechanisms of Organic Nitro Energetic Materials. *Molecules*, 21(2):236, feb 2016.
- [204] J. Kang, P. B. Butler, et M. R. Baer. A thermomechanical analysis of hot spot formation in condensed-phase, energetic materials. *Combustion and Flame*, 89(2):117–139, may 1992.
- [205] Sergey Vyazovkin. Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of. *Molecules*, 25(12):2813, jan 2020.
- [206] Nikita V. Muravyev, Alla N. Pivkina, et Nobuyoshi Koga. Critical Appraisal of Kinetic Calculation Methods Applied to Overlapping Multistep Reactions. *Molecules*, 24(12):2298, jan 2019.

- [207] Sergey V. Bondarchuk. Chapter 9 - Interplay between chemical and mechanical factors. Dans Didier Mathieu, éditeur, *Theoretical and Computational Chemistry*, volume 22 de *Molecular Modeling of the Sensitivities of Energetic Materials*, pages 195–213. Elsevier, jan 2022.
- [208] Valery P. Sinditskii, Viacheslav Yu Egorshchikov, Valery V. Serushkin, Anton I. Levshenkov, Maxim V. Berezin, et Sergey A. Filatov. COMBUSTION OF ENERGETIC MATERIALS GOVERNED BY REACTIONS IN THE CONDENSED PHASE. *IJEMCP*, 9(2), 2010.
- [209] David Cuffari et Angelo Bongiorno. Calculation of Mode Gr^{uneisen} Parameters Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 124(21):215501, may 2020.
- [210] Qianqian Deng, Jing Hu, Liying Wang, Yijing Liu, Yanzhi Guo, Tao Xu, et Xuemei Pu. Probing impact of molecular structure on bulk modulus and impact sensitivity of energetic materials by machine learning methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 215:104331, aug 2021.
- [211] Lionel Borne, Julien Mory, et Franck Schlessler. Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX) in Pressed Formulations: Respective Effects of Intra-Granular Pores, Extra-Granular Pores and Pore Sizes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1):37–43, 2008.
- [212] T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, et R. B. Wardle. Decomposition, combustion, and detonation chemistry of energetic materials. Jul 1996.
- [213] V. R. Sanal Kumar, Vigneshwaran Sankar, Nichith Chandrasekaran, Vignesh Saravanan, Ajith Sukumaran, Vigneshwaran Rajendran, Shiv Kumar Choudhary, Pradeep Kumar Radhakrishnan, Charlie Oommen, Dhruv Panchal, Sulthan Ariff Rahman Mohamed Rafic, Rajaghatta Sundararam Bharath, Yash Raj, et Srajan Shrivastava. Universal benchmark data of the three-dimensional boundary layer blockage and average friction coefficient for in silico code verification. *Physics of Fluids*, 34(4):41301, apr 2022.



Romain CLAVEAU

Modélisation de la décomposition des matériaux énergétiques et de leurs sensibilités

Les matériaux énergétiques (MEs) libèrent une grande quantité d'énergie lors de leur décomposition. Pour cela, ils sont autant prisés pour des applications civiles (ergols, propergols, combustibles) que militaires (compositions pyrotechniques, explosifs). Cependant, leur utilisation est accompagnée de multiples inconvénients. En effet, une initiation involontaire peut rapidement entraîner des conséquences dramatiques, autant humaines, matérielles qu'environnementales.

Afin de mesurer la sensibilité des MEs, c'est-à-dire leur propension à s'initier sous des contraintes plus ou moins intenses, il existe de nombreux protocoles expérimentaux normalisés. Or, ces procédures s'appliquent uniquement aux composés disponibles en quantité suffisante et ne peuvent donc être employées pour en rechercher de nouveaux efficacement.

Dans ce cas, la modélisation s'avère nécessaire. Malgré une littérature foisonnante, il n'existe à ce jour aucun consensus sur l'origine de la sensibilité, la dimensionnalité du problème prohibant toute étude exhaustive. Ces divers constats sont à l'origine de cette thèse. Particulièrement, nous souhaitons comprendre l'origine de la sensibilité des MEs. Dans ce mémoire, nous avons privilégié une approche théorique plutôt qu'empirique.

Pour cela, nous devons décrire un grand nombre de mécanismes intervenants depuis l'application de la contrainte jusqu'à la décomposition du système. Nous montrons que la sensibilité n'est qu'une conséquence de la tendance d'un système à l'emballement thermique. De ce fait, nous apportons ainsi un éclairage physico-chimique conséquent sur la sensibilité des MEs.

Matériaux énergétiques – Modélisation de la décomposition – Modélisation des sensibilités

Energetic materials (EMs) release considerable energy during their decomposition. For this reason, we use them for civilian (propellants, fuels) and military (pyrotechnic compositions, explosives) applications. However, many disadvantages go with their use. Indeed, an unintentional initiation can quickly have dramatic human, material, and environmental consequences.

To measure the sensitivity of EMs, i.e., their propensity to initiate under more or less intense constraints, there are numerous standardised experimental protocols. However, these procedures only apply to compounds that are available in sufficient quantity and cannot be used to search for new compounds efficiently.

In this case, modelling is necessary. Unfortunately, despite the abundant literature, there has yet to be a consensus on the origin of sensitivity, as the problem's dimensionality prohibits any exhaustive study. These various observations are at the origin of this thesis. We wish to understand the origin of the sensitivity of EMs. In this thesis, we have favoured a theoretical rather than an empirical approach.

To do this, we must describe many mechanisms involved, from applying the constraint to the decomposition of the system. We show that sensitivity is only a consequence of the tendency of a system to thermal runaway. Thus, we provide a consequent physicochemical insight into the sensitivity of EMs.

Energetic materials – Decomposition modelling – Sensitivities modelling