

文章编号: 1006-9941(2007)06-0622-04

HMX 热膨胀系数的分子动力学模拟研究

肖继军¹, 黄 辉², 李金山², 张 航¹, 马秀芳¹, 肖鹤鸣¹

(1. 南京理工大学化工学院 分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094;

2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 首先通过分子动力学(MD)模拟考察了 COMPASS 力场对 HMX 的适用性。然后通过对 β -HMX($4 \times 2 \times 3$)超晶胞在常压 205 ~ 385 K 温度范围七个不同温度的 NPT 系综 MD 模拟, 计算出 β -HMX 晶体晶胞参数的变化, 并通过线性拟合求得 β -HMX 晶体沿不同棱边 a 、 b 、 c 方向的线膨胀系数和它的体膨胀系数, 结果与先前的实验和理论工作相符。

关键词: 物理化学; 分子动力学(MD); 环四甲撑四硝胺(HMX); 力场; 热膨胀系数

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引 言

环四甲撑四硝胺即奥克托今(1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, HMX)是综合性能最好的单体炸药。其结构-性能研究一直很活跃^[1-5], 在高聚物粘结炸药(PBX)和火箭推进剂等配方中均有广泛应用^[6-7]。热膨胀系数是反映材料热学性质的重要参数, 在 PBX 或火箭推进剂配方中, 各组分的热膨胀系数应相近以保证不同温度下均有较好的力学性能。

HMX 热膨胀系数的实验值国内外均有报道^[2,8], 通过分子动力学(MD)模拟预报 HMX 热膨胀系数先前亦有报道^[9-10]。但已有理论计算值均在硝胺类物质的专用力场下获得, 未见在普适性力场如 COMPASS 力场^[11-13]下的模拟计算。我们用 COMPASS 力场 MD 模拟主要进行了 PBX 力学性能的研究^[14-19], 但未涉及 HMX 的热性质。

与先前工作不同, 本文在证明 COMPASS 力场对 HMX 适用的基础上, 通过 MD 模拟预报 HMX 的热膨胀系数。本文的预报值既不是某一温度范围内的平均值, 也不是仅仅给出在某一温度下的数值; 本文对在 205 ~ 385 K 范围七个温度(205, 235, 265, 295, 325, 355, 385 K)下 NPT 系综 MD 模拟计算, 采用线性拟合方法, 求得该温度范围内不同温度点的线膨胀系数和体膨胀系数。

2 COMPASS 力场对 HMX 的适用性

COMPASS 力场是品优普适性力场, 能对多种类处

于孤立体系和凝聚态体系的构型、振动光谱和热力学等性质同时进行准确预报。因为 MD 模拟结果的准确性和可靠性首先取决于力场(即势能函数和结构参数)对被研究物质的适用性, 故本文首先考察 COMPASS 力场对 HMX 的适用性。

以中子衍射获得的 β -HMX 晶体数据为依据^[1], 搭建 HMX ($4 \times 2 \times 3$)超晶胞作为分子模拟周期箱。利用 Materials Studio(MS)^[20]软件包中的 DISCOVER 模块, 在 NPT 系综下进行 MD 模拟。时间步长为 1 fs, 压强为 0.001 GPa, 温度为 295 K, 采用 Andersen 控温方法和 Parrinello 控压方法。总模拟步数为 30 万步, 其中前 20 万步用于平衡, 后 10 万步用于统计分析。所求得的晶胞参数和密度如表 1, HMX 晶胞的棱长分别记为 a 、 b 、 c , 棱边夹角记为 α 、 β 、 γ 。

表 1 β -HMX 的晶胞参数和密度的 MD 计算值和实验值比较
Table1 Comparative values of calculation and experiment for crystal parameters and density of β -HMX

crystal parameters	MD		relative error /%
	experimental value ^[1]	calculation value	
$a/\text{\AA}$	6.540	6.560 (0.038)	0.32
$b/\text{\AA}$	11.050	10.625 (0.065)	3.84
$c/\text{\AA}$	8.700	9.113 (0.057)	4.76
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00 (0.38)	0.00
$\beta/^\circ$	124.30	123.71 (0.42)	0.48
$\gamma/^\circ$	90.00	90.02 (0.44)	0.02
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.89	1.86 (0.01)	1.72

Note: Standard deviation in parentheses.

由表 1 可见, 晶胞参数和密度的 MD 模拟计算值与实验值十分接近, 证明 COMPASS 力场能很好地适用于 HMX。

收稿日期: 2007-02-25; 修回日期: 2007-08-14

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金(No. 2004Z0503)和国家 973 项目
作者简介: 肖继军(1964 -), 男, 博士, 副研究员, 从事高分子物理和分子材料学研究。e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

3 热膨胀系数的 MD 模拟计算

3.1 热膨胀系数计算原理

理论热膨胀系数是从热力学理论出发推导出的理论表达式,能反映物体热膨胀的物理本质,但公式较复杂,且其中未知量难以确定,不具有实用性;为了研究与应用的方便,又提出所谓实用热膨胀系数,但它未考虑形体尺寸的影响,且实测结果是一定温度区间的平均值,精度不很高,也具有许多局限性^[21]。较为精确的热膨胀系数是将实用热膨胀系数以微分方法表示成温度的函数;由此作成表格或用图形表示,以便在实际使用时能精确知道某一温度点的热膨胀系数。

借助 HMX 超晶胞不同温度下 NPT 系综 MD 模拟,由如下公式求得微分线膨胀系数(α)和微分体膨胀系数(β):

$$\alpha = \frac{1}{L_n} \frac{dL}{dT} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{1}{V_n} \frac{dV}{dT} \quad (2)$$

式中, L_n 和 V_n 分别表示所测温度下超晶胞的平均晶胞边长和体积。在不追求高精度的情况下,晶胞边长和体积与温度 T 的关系均可表示为:

$$Y = A + BT \quad (3)$$

对不同温度下晶胞参数数据进行线性拟合可得 A 和 B 的数值,对(3)式两边求微分可得 $dY/dT = B$,而相应的 B 值可分别视为 dL/dT 和 dV/dT 。

3.2 不同温度下 HMX 晶体的 MD 模拟

仍取 HMX($4 \times 2 \times 3$)超晶胞作为 MD 模拟计算的周期箱,在 NPT 系综下,采用与前述相同的控温控压方法,在常压和 205 ~ 385 K 范围七个温度下分别完成 MD 模拟计算。积分时间步长和用于平衡以及统计分析的模拟步数均与前相同。

表 2 列出 HMX($4 \times 2 \times 3$)超晶胞在不同温度下 MD 模拟晶胞参数、体积和密度以及各自的标准偏差。由表 2 可见,晶胞参数 a 、 b 、 c 和 α 、 β 、 γ 等随温度的变化均很小。

3.3 不同温度下 HMX 热膨胀系数计算

运用表 2 中 HMX 在不同温度下的晶胞参数 a 、 b 、 c 和体积 V 的计算结果,通过拟合求得式(3)中 A 和 B 值列于表 3。拟合曲线基本呈线性变化,如图 1 所示。

由拟合所得 A 和 B 值,根据式(1)和式(2)分别求得 HMX 在不同温度下沿其晶胞 a 、 b 、 c 三个方向的线膨胀系数(α_a 、 α_b 、 α_c)和体膨胀系数(β),列于表 4。由表 4 可见,HMX 的线膨胀系数和体膨胀系数均随温度升高而缓慢下降。在同一温度下,HMX 晶体各棱边的线膨胀系数各

不相同,显示 HMX 的热膨胀具各向异性,沿其晶体 b 方向的热膨胀最为显著,这可能由于 HMX 晶体 b 方向的分子间作用力(如静电力或分子间氢键等)较小所致。

应该指出,本文模拟计算所得热膨胀系数与国内实验值 $5.04 \times 10^{-5}/K$ ^[2] 和国外文献实验值^[8] 以及国外专用力场模拟计算所得理论值^[9-10] 均较符合。本文得到的 HMX 晶胞 b 轴方向的线膨胀系数计算值最接近实验值,其余较实验值和文献理论值偏大。这由于不同文献使用的力场不同所致。比较结果可说明 COMPASS 普适性力场对 HMX 也是适用的。同时说明,本文借助 MD 模拟求物质热膨胀系数的方法是适用的;近期我们将这种方法用于计算 TNAD 晶体热膨胀系数的工作也已发表^[22]。

4 结 论

本文取 NPT 系综对 HMX 晶体进行 MD 模拟,验证了 COMPASS 力场对它的适用性。在此基础上,在 205 ~ 385 K 温度范围内,通过七个点的 MD 模拟计算,利用曲线拟合法求各温度点的热膨胀系数,与已有文献值相符。这不仅证实了该求热膨胀系数方法的可行性,亦进一步说明普适性力场对 HMX 的适用性。为利用 COMPASS 力场研究 HMX 为基的 PBX 做了基础性工作。

表 2 不同温度下 HMX 晶胞参数、体积和密度的 MD 计算值
Table2 MD calculation values of crystal parameters, volumes and densities of HMX as functions of temperature

	205 K	235 K	265 K	295 K	325 K	355 K	385 K
$a/\text{\AA}$	6.525 (-0.028)	6.538 (-0.030)	6.548 (-0.033)	6.560 (-0.038)	6.575 (-0.038)	6.590 (-0.043)	6.608 (-0.045)
$b/\text{\AA}$	10.515 (-0.050)	10.550 (-0.055)	10.585 (-0.060)	10.625 (-0.065)	10.670 (-0.070)	10.720 (-0.080)	10.770 (-0.080)
$c/\text{\AA}$	9.073 (-0.043)	9.083 (-0.047)	9.100 (-0.050)	9.113 (-0.057)	9.127 (-0.060)	9.137 (-0.063)	9.153 (-0.067)
$\alpha/^\circ$	89.99 (0.30)	89.99 (0.33)	90.01 (0.34)	90.00 (0.38)	89.99 (0.40)	90.02 (0.42)	90.03 (0.46)
$\beta/^\circ$	123.60 (0.32)	123.65 (0.34)	123.69 (0.38)	123.71 (0.42)	123.77 (0.42)	123.82 (0.48)	123.87 (0.49)
$\gamma/^\circ$	90.00 (0.35)	90.01 (0.37)	90.01 (0.40)	90.02 (0.44)	90.01 (0.46)	89.97 (0.47)	89.98 (0.50)
$V/\text{\AA}^3$	12432.48 (65.44)	12514.60 (66.95)	12591.85 (72.49)	12683.86 (82.09)	12774.78 (86.31)	12870.27 (92.47)	12976.10 (102.64)
ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.90 (0.01)	1.89 (0.01)	1.87 (0.01)	1.86 (0.01)	1.85 (0.01)	1.83 (0.01)	1.82 (0.01)

Note: Standard deviation in parentheses.

表 3 拟合所得 A 和 B 值(式 3)
Table3 A and B values resulting from curve-fitting (equation (3))

	a	b	c	V
A	6.43	10.22	8.98	11805.19
B	0.000452	0.00142	0.000446	3.00611

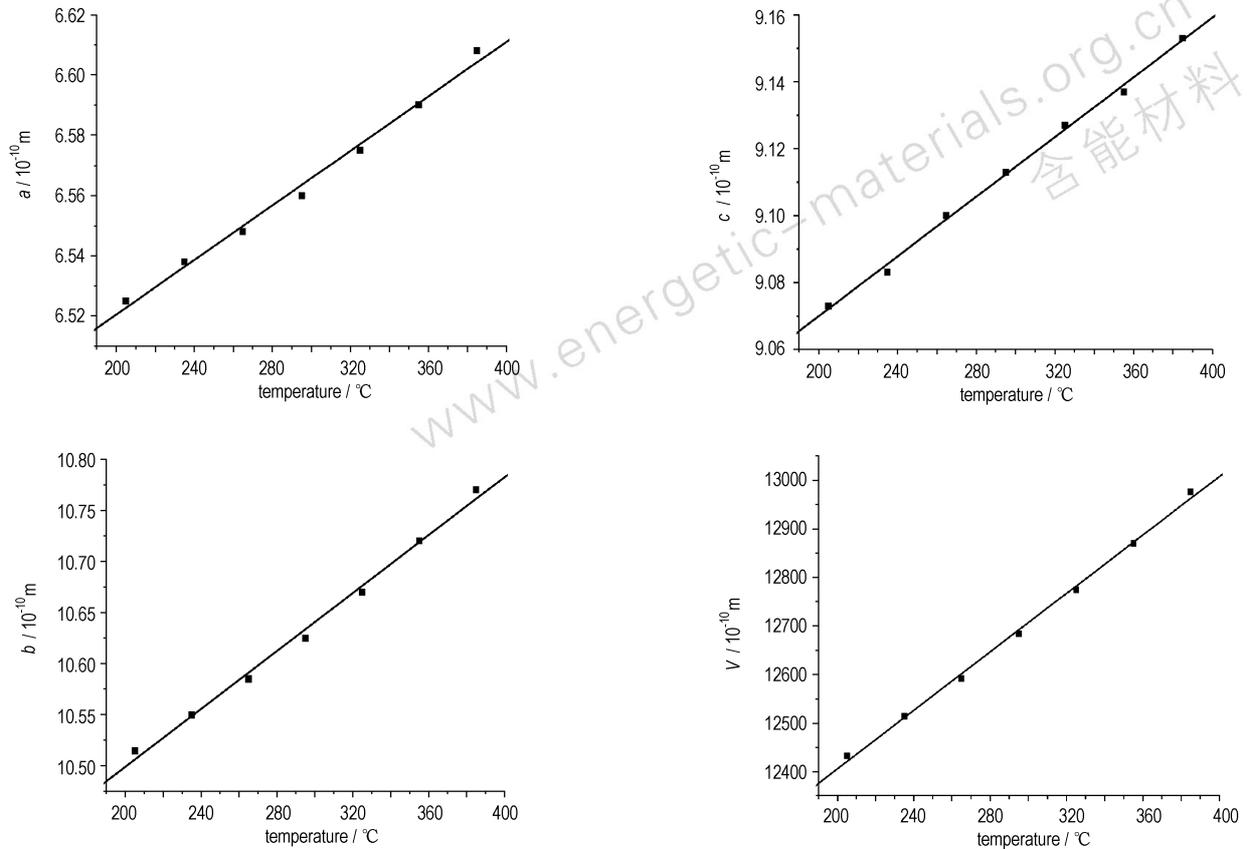


图1 HMX在不同温度下的晶胞棱长和体积

Fig. 1 The edge lengths and volumes of HMX crystal at different temperatures

表4 HMX在不同温度的热膨胀系数(10^{-5}K^{-1})Table 4 Thermal expansion coefficients (10^{-5}K^{-1}) of HMX as functions of temperature

parameters	205 K	235 K	265 K	295 K	295 K ¹⁾	300 K ²⁾	295 K ³⁾	325 K	355 K	385 K
α_a	6.94	6.92	6.91	6.90	-0.29	2.45	2.07	6.88	6.88	6.87
α_b	13.5	13.4	13.4	13.3	11.6	4.08	7.2	13.3	13.3	13.2
α_c	4.98	4.88	4.87	4.86	2.30	1.78	2.56	4.86	4.86	4.85
β	24.2	24.0	23.9	23.7	13.1	8.24	11.60	23.7	23.5	23.4

Note: 1) Experimental values from Ref. 8. 2) Predicted values from Ref. 9. 3) Predicted values from Ref. 10.

参考文献:

- [1] Chang S C, Henry P B. A study of the crystal structure of β -Cyclotetramethylene Tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Cryst B*, 1970, 26: 1235 - 1240.
- [2] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. High Energy Explosives and Correlative physical properties [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [3] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
XIAO He-ming. Structures and Properties of Energetic Compounds [M]. Beijing: National Defense Industrial Press, 2004.
- [4] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. β -HMX 晶体结构及其性质的高水平计算研究 [J]. 化学学报, 2002, 60(2): 194 - 199.
- JI Guang-fu, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. High level calculation on structure and properties of crystalline β -HMX [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(2): 194 - 199.
- [5] 肖继军, 张骥, 杨栋, 肖鹤鸣. 环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的DFT研究[J]. 化学物理学报, 2002, 15(1): 41 - 45.
XIAO Ji-jun, ZHANG Ji, YANG Dong, XIAO He-ming. The DFT studies on structure and property of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Chin J Chem Phys*, 2002, 15(1): 41 - 45.
- [6] 孙国祥. 高分子混合炸药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
SUN Guo-xiang. Polymer Blended Explosives [M]. Beijing: National Defense Industrial Press, 1984.
- [7] 谭惠民. 高能推进剂的发展方向-NEPE 推进剂[J]. 北京理工大学学报, 1992, (12): 1 - 7.

- TAN Hui-ming. Nitrate ester plasticized polyether propellant- a novel development in solid propellant [J]. *J Beijing Inst Tech*, 1992, (12): 1-7.
- [8] Herrmann M, Engel W, Eisenreich N. Thermal expansion, transitions, sensitivities and burning rates of HMX[J]. *Propellants, Explosives, Polytechnics*, 1992, 17(4): 190-195.
- [9] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Isothermal-isobaric molecular dynamics simulations of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane(HMX) crystals [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6692-6695.
- [10] Bedrov D, Ayyagar C, Smith G D, Sewell T D, Menikoff R, Zaug J M. Molecular dynamics simulations of HMX crystals polymorphs using a flexible molecule force field [J]. *J Comp Mat Desi*, 2001, 8: 77-85.
- [11] SUN Hui, Rigby D. Polysiloxanes: Ab initio forcefield and structural, conformational, and thermophysical properties[J]. *Spectrochimica Acta, A*, 1997, 53: 1301-1323.
- [12] SUN Hui. An ab initio force-field optimized for condense-phase application-overview with details on alkanes and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338-7364.
- [13] Bunte S W, SUN Hui. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS force field [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 104: 2477-2489.
- [14] XIAO Ji-jun, FANG Guo-yong, JI Guang-fu, et al. Simulation investigations in the binding energy and mechanical properties of HMX-based polymer-bonded explosives [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(1): 21-26.
- [15] 肖继军, 谷成刚, 方国勇, 等. TATB 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(6): 439-444.
- XIAO Ji-jun, GU Cheng-gang, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB-based PBXs [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63 (6): 439-444.
- [16] XIAO Ji-jun, HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of TATB/Fluorine-polymers PBXs along different surfaces [J]. *Science in China Series B, Chemistry*, 2005, 48 (6): 504-510.
- [17] 马秀芳, 肖继军, 黄辉, 等. 分子动力学模拟浓度和温度对 TATB/PCTFE PBX 力学性能的影响 [J]. *化学学报*, 2005, 63 (22): 2037-2041.
- MA Xiu-fang, XIAO Ji-jun, HUANG Hui, et al. Effects of concentration and temperature on mechanical properties of TATB/PCTFE PBX by molecular dynamics simulation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63 (22): 2037-2041.
- [18] MA Xiu-fang, XIAO Ji-jun, HUANG Hui, et al. Simulative calculation on mechanical property, binding energy and detonation property of TATB/fluorine-polymer PBX [J]. *Chinese J Chem*, 2006, 24: 473-477.
- [19] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation for pure ϵ -CL-20 and ϵ -CL-20-based PBXs [J]. *J Phys, Chem B*, 2006, 110: 7203-7207.
- [20] San D C. Discover Material Studio 3.0 [CP]. Accelrys Software Inc., 2004.
- [21] 费业泰, 赵静. 材料热膨胀系数的发展与未来分析[J]. *中国计量学院学报*, 2002, 13(4): 259-263.
- FEI Ye-tai, ZHAO Jing. Analysis of the development and future tendency of material thermal expansion coefficient [J]. *J China Inst Metrology*, 2002, 13(4): 259-263.
- [22] QIU Ling, XIAO He-ming, ZHU Wei-hua, et al. Ab initio and molecular dynamics studies of crystalline TNAD (trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin) [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 10651-10661.

A MD Simulation Study of the Coefficients of Thermal Expansion for β -HMX Crystal

XIAO Ji-jun¹, HUANG Hui², LI Jin-shan², ZHANG Hang¹, Ma Xiu-fang¹, XIAO He-ming¹

(1. Molecule and Material Computation Institution, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In this paper molecular dynamics (MD) simulation was applied to validate COMPASS force field for HMX. The crystal parameters of β -HMX crystal under atmospheric pressure and at seven different temperatures from 205 to 385 K were then calculated with MD simulation using NPT ensemble for β -HMX ($4 \times 2 \times 3$) primary simulation cell. Both linear coefficients of thermal expansion (CTEs) in the crystal a, b and c directions and volume CTEs were obtained using linear correlation method. These theoretical calculation results are in agreement with the previous experimental and theoretical data.

Key words: physical chemistry; molecular dynamics (MD); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX); force field; coefficients of thermal expansion (CTEs)