

文章编号:1006-9941(2005)01-0061-08

固体炸药起爆的经典分子动力学研究进展

谭晓莉¹, 曾新吾¹, 王 裴²

(1. 国防科学技术大学理学院应用物理系, 湖南长沙 410073;

2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: 现代高性能计算机上所进行的包含几百万个原子的分子动力学模拟,能够在原子尺度提供对于含能材料中爆轰过程的直观理解,本文综述应用经典分子动力学方法研究固体炸药冲击起爆问题的历史及现状。首先简要回顾分子动力学方法的发展;然后重点介绍应用这一方法研究固体炸药起爆问题的三个主要方面——固体炸药的冲击起爆机理、爆轰波的性质与能量转换机制、固体炸药的势函数;最后对固体炸药冲击起爆的分子动力学研究所面临的问题及其发展趋势进行了探讨:由于过于理想化的含能材料模型以及计算能力不足这两方面的限制,在可预见的未来,固体炸药起爆的经典分子动力学研究主要保持在建立模型以及定性研究的阶段。

关键词: 物理化学; 分子动力学; 固体炸药; 冲击起爆; 综述

中图分类号: TJ55; O552.4

文献标识码: A

1 引言

炸药等含能材料在撞击、冲击波、热、静电等外界作用下可能会发生快速的化学反应直至爆轰。由于爆轰现象具有独特的物理、化学特性,因此在军事和工业上得到广泛应用。19世纪80年代至今的一个多世纪里,爆轰物理领域的研究一直倍受重视,而固体炸药冲击起爆现象的研究则是其中一个重要方面。

到目前为止,尽管许多实验^[1]与理论^[2,3]方法致力于揭示爆轰这一快速剧烈反应的细节,但人们对激发与维持爆轰的化学反应机理的了解却依然甚少。在实验方面,爆轰过程中的瞬时超高压与能量的快速释放给研究工作带来极大的挑战,爆轰发生的时间尺度(皮秒量级)与空间尺度(纳米量级)使现有的测量手段与技术难以满足其精度要求,所以无法得到用以解释或验证炸药起爆机理的微观实验数据;在理论方面,虽然可用流体动力学和化学动力学的理论从宏观角度进行研究,但是关于这一问题原子层次上的细节描述尚未得到很好的解决。因此必须借助其它手段从微观角度去更加深入地探讨炸药的起爆机理。作为一种数值模拟方法,分子动力学以其经济性与高效性成为近年来在这方面研究中应用最为广泛的手段之一。

2 分子动力学方法

分子动力学方法利用数值积分求解模拟系统内原子的经典运动方程,得到每个原子的瞬时速度与位置,然后通过经典统计物理的处理方法来联系微观与宏观,获得系统在任意时刻的温度、压强、能量、热容等信息。1957年,Lawrence Livermore实验室的Alder和Wainwright^[4]将经典牛顿力学定律应用于硬球模型的原子间作用,进行了首次分子动力学模拟。

分子动力学模拟中,原子的运动服从经典牛顿力学,其运动规律可以用哈密顿量或者拉格朗日量来描述,也可以直接用牛顿运动方程来描述

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \quad (1)$$

其中 \vec{F} 为原子所受到的力, m_i 为原子的质量, \vec{r}_i 为原子的空间位置, t 为时间,而

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \quad (2)$$

其中 $V(\vec{r})$ 为系统势能, \vec{r} 为系统中所有原子的空间坐标。因此,应用分子动力学方法进行模拟,必须确定组成介质的分子之间的结合方式,以及这些分子内部原子之间的结合方式,即确定所有原子间的相互作用势 $V(\vec{r})$ 。而要精确确定原子间的作用势,必须考察电子云结构,也就意味着解多体薛定谔方程,事实上,除了类氢原子,要精确求解薛定谔方程是非常困难的,因此通常的做法是通过实验拟合或者经验解法得到原子间的势函数^[5]。原子间的势函数形式经历了从对势到

收稿日期:2004-04-28;修回日期:2004-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目资助(10176035)

作者简介:谭晓莉(1977-),女,博士研究生,从事爆轰过程的分子动力学模拟。e-mail: xl-tan@yeah.net

多体势的发展过程。在分子动力学模拟的初期,人们通常采用的是对势模型,该模型仅考虑近邻原子对之间的库仑作用和短程相互作用,并认为系统能量为各原子能量总和。对势模型认为原子间的两两相互作用与系统中其他原子的位置无关,而实际上,在多原子体系中,一个原子的存在及其位置变化将影响空间一定范围内的电子云分布,从而影响其他原子之间的有效相互作用,所以多原子体系的势函数应该用多体势表示^[6]。多体势于 20 世纪 80 年代初期开始提出,比较常见的有基于嵌入原子法或者等效介质理论提出的多体势函数等。

从 20 世纪 50 年代末期至今的半个世纪里,分子动力学方法得到了大量改进,产生了许多分支,大致可分为经典分子动力学和现代分子动力学两大类^[5]。经典分子动力学通过实验结果或经验模型确定原子间作用势,优点是计算量较小,适用于解决较大规模的问题,缺点是可移植性差,针对不同的问题需要确定不同的经验参数。为了克服经典分子动力学的这一缺点,出现了现代分子动力学,直接从量子力学轨道理论出发获取原子间作用势。此外还相继出现了分子动力学方法与其它数值模拟方法的结合,比如与随机模拟方法 Monte Carlo 方法的结合、与宏观连续介质力学有限元计算方法的结合等。

分子动力学方法本身是一种较为成熟的工具,但是,由于模拟的时间和空间范围都受到计算机速度以及内存的制约,过去绝大多数分子动力学模拟主要集中在气相问题。20 世纪 80 年代后期,计算机技术的飞速发展使得应用此方法对固相过程进行模拟成为可能。近年来,分子动力学方法被广泛应用于物理学、化学、生物学等学科领域,应用分子动力学方法也取得了许多重要的研究成果,例如状态方程、相变问题、吸附问题等等。本文仅介绍应用经典分子动力学方法对固体炸药冲击起爆问题的研究状况。

3 固体炸药冲击起爆的经典分子动力学研究

早在 1966 年, Tsai 和 Beckett^[7] 就应用分子动力学方法来研究固体中不发生反应的冲击波。1975 年, Portnow^[8] 应用分子动力学方法研究了发生化学反应的硬球系统的粒子数波动现象,结果表明,这一方法是研究化学反应的有力工具。此后,人们开始用分子动力学方法来模拟化学相变、燃烧和爆轰等现象。20 世纪 80 年代后期以来,随着计算水平的提高和多体势模型的提出,这些方面的研究取得了许多重大进展。固

体炸药冲击起爆的分子动力学研究包括固体炸药的冲击起爆机理,爆轰波的性质以及能量转换机制,固体炸药的势函数等方面的内容。

3.1 固体炸药的冲击起爆机理

20 世纪 60、70 年代,对于冲击波如何引发爆轰这一问题的观点大致可分为两种^[9]:一种观点认为,在均质炸药中,冲击压缩产生的热能足以升高炸药的温度达到热分解,在非均质炸药中,冲击波仅在某些局部区域引起热分解(“热点”),而这些局部区域随后引发了爆轰,两种情况的基本机制都属于流体动力学加热,区别在于第一种是全局性的,第二种是局部性的;另一种观点强调,冲击波本身能够破坏结合键,产生离子、原子团和自由原子,当这些产物的数量大到足以维持合适的化学反应时,爆轰就开始于放热反应的位置。从 20 世纪 70 年代至今,研究者们进行了大量分子动力学模拟,从微观角度来揭示均质以及非均质固体炸药的冲击起爆机理,并且得到许多有用的结论,为后继工作积累了宝贵经验。

3.1.1 均质炸药

1977 年, Lawrence Livermore 实验室的 Karo 和 Hardy^[10] 最早应用分子动力学方法来研究冲击波引起的放热化学反应。1978 年,他们发现^[9],由于波阵面上的能量集中,冲击波确实能够破坏化学键,所以,尽管波后的压缩不足以使温度上升到使介质分解的程度,波阵面上还是会发生化学键的断裂,另外,由于冲击波阵面非常窄,任何真实材料都应当被看作是非均匀的。20 世纪 80 年代中期, Tsai 和 Trevino^[11] 应用分子动力学方法研究了局部加热和力学碰撞在凝聚介质中引起的爆轰。虽然他们采用的模型过于简单,但上述研究表明,可以用分子动力学方法来模拟分子尺度的固态爆轰。

20 世纪 80 年代末期,这方面工作取得了重要进展, U. S. Naval Research Laboratory 的 Brenner、White 及其合作者们引入多体势模型 REBO(Reactive Empirical Bond-Order) 来研究冲击波引起的化学反应和爆轰现象。1989 年,他们对二维情况的模拟表明^[12],若飞片能量足够大,可以通过撞击引起自持稳定的反应波,这一波动具有爆轰的所有特性;1993 年得到点火的临界飞片速度^[13];1998 年研究了初始条件以及模拟区域宽度对点火的影响^[14];2000 年研究了二维片状炸药爆轰的临界宽度^[15]。

近年来所进行的模拟大部分都采用了 REBO 模型,只是不同的研究者根据自己的理解对其进行了修

改。例如,1993年,Haskins^[16]等人发表了改进模型的冲击点火特性;1998年发表了对二维 AB 分子系统以及二维 AB、CD 分子混合系统的模拟结果^[17],模拟中某一时刻的图像如图 1 所示,其中上面一幅图对应二维 AB 分子系统,下面一幅图对应二维 AB、CD 分子混合系统。1996年,U. S. Army Research Laboratory 的 Rice^[18]等人也对 Brenner 等人的模型进行了改进,实施了含能晶体爆轰过程的二维分子动力学模拟,并且与流体动力学理论结果进行了对比,发现两者有着较好的吻合,他们还比较了几种飞片速度所产生的不同结果,发现导致爆轰反应的第一步是将含能固体压缩到临界密度。

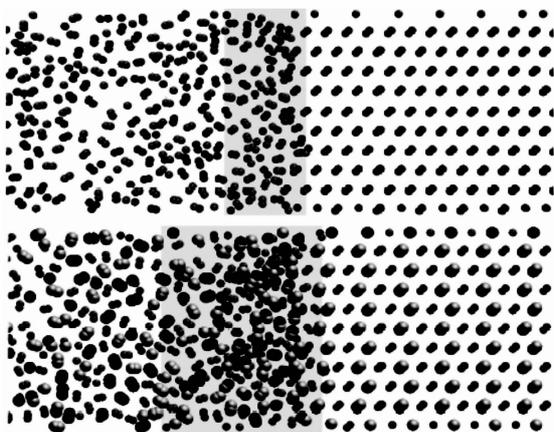


图 1 1998 年 Haskins 等人对均质炸药的模拟中得到的图像

Fig. 1 Snapshots of detonation in homogeneous explosives by Haskins et al in 1998

3.1.2 非均质炸药

真实炸药中存在着杂质,空位,晶界等诸多缺陷,属于非均质材料,而且,由于这些缺陷的存在而产生的“热点”起爆机理仍然是目前被广泛认可的一种理论,所以,在对均匀介质模型模拟的基础上,人们开始进行含缺陷介质模型的分子动力学模拟。

1991年,Tsai 和 Armstrong^[19,20]最早研究了缺陷周围的结构松弛在“热点”形成中的作用。研究表明,缺陷是一些具有高应变能、可以削弱点阵力学强度的局部点,在快速压缩中,当加载超过点阵的承受能力时,缺陷处就有可能出现结构松弛。这种松弛过程将缺陷周围的部分应变能转化为松弛的原子和分子的动能,引起局部加热。当这些松弛的原子和分子重新调整位置时,就产生了新的缺陷,使松弛区域沿着容易发生滑动的平面传播到点阵中别的部分。于是缺陷扩大,热点也随之扩大,而且热点的温度由变形点阵的应

变能源以及结构松弛的允许程度来决定。

1994年,Mintmire^[21]等人研究了双原子固体中的空位坍塌。发现当冲击强度低于临界值时,空位边界受到冲击后仍然保持完整;而当冲击强度高于临界值时,空位中的材料射流导致了湍流坍塌和值得关注的剧烈振动激励。

2002年,Los Alamos 实验室的 Germann^[22]等人也研究了含缺陷炸药中的爆轰波。发现除非在某些情况下只是引起了少量无法传播的局部反应,否则点缺陷对起爆阈值没有明显的影响;而大范围的结构缺陷通过形成非均匀的起爆点(“热点”)能有效地降低起爆阈值。他们重点描述了对二维晶体中空位坍塌的研究结果,图 2 表示加载后随着时间的推移,空位与爆轰波的相互作用,图中从左至右的三幅图分别表示三个相继的时刻。

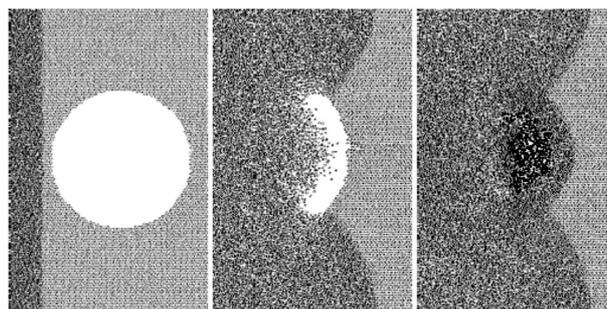


图 2 2002 年 Germann 等人对非均质炸药的模拟中得到的图像

Fig. 2 Snapshots of detonation in heterogeneous explosives by Germann et al in 2002

除了以上这些闭合(有限)空位,人们还研究了炸药中垂直于冲击方向的间隙或者纳米裂纹等缺陷的作用。

1992年,Maffre 和 Peyrard^[23]模拟了爆轰波接近间隙的情况,发现重新点火发生在间隙的下游边界。他们指出,在微观水平,缺陷具有两种相反的作用:或者破坏在理想晶体中所观察到的爆轰波传播的连贯性;或者产生有助于分子分解和维持爆轰的热点。

1998年,Rice^[24]等人研究了晶体炸药中的稀释剂对爆轰过程的影响。稀释剂指的是不与晶体中任何成分发生含能反应的一种惰性材料,以两种方式加入晶体炸药中:第一组模拟研究了理想晶体中的爆轰波穿过嵌入的一薄层稀释剂后能量的削弱,发现除非爆轰波的能量超过某一阈值,否则自持爆轰不能重建;第二组模拟研究了稀释剂以不同的比例混杂在理想晶体

中的情况。对于两组模拟,重建自持爆轰的关键都在于将冲击波阵面后的材料压缩到临界密度,一旦临界密度达到,炸药分子就会分解为原子,接着,形成于异种反应物原子化过程中的反应碎片重新结合,优先生成同种原子的产物。

2001年,White^[25]等人在研究中发现,不反应的冲击波越过间隙后能够导致稳定爆轰的激发与生长,而爆轰是否发生依赖于间隙的宽度。直到最近,才证明这种对间隙宽度的依赖性在于能否得到足够的射流压缩所作的功^[22]。

3.2 爆轰波的性质与能量转换机制

1977年,Karo和Hardy^[10]的模拟显示,运动中的冲击波宽度保持在几个原子的尺度,波阵面上的能量不会退化到随机热运动,波后区域在冲击波经过很长时间后才能恢复到热平衡。1987年,他们的研究表明^[26],冲击波阵面在原子尺度上极为陡峭,它能够将大量的平动能转化为分子的内部运动能,而且这种结合是迅速的(大约 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s),对应于爆轰波传播了几个单位元胞,这说明在凝聚相的爆轰中,分子分解可以发生在靠近波阵面的未达到热平衡的地方。

1985年,Peyrard^[27]等人的模拟能够解释含能化合物中爆轰的主要实验现象,特别是爆轰波速由材料性质决定而不是激发条件、存在对应于反应物分解和爆轰发生两个不同的阈值、强激发条件下的“超爆轰”等,另外还发现,材料的感度和爆轰波速几乎是不相关的。

1987年,日本京都大学的Kawakatsu^[28]等人模拟了反应波的一维传播,研究了其结构以及传播机制,与流体动力学理论结果进行了比较。认为爆轰是一种波前具有冲击压缩作用的超音速燃烧波,波阵面的厚度与原子平均自由程同阶,爆轰这种高度非平衡现象可以仅由三个特点来确定:平移运动、成分变化和放热。他们的模拟与实际最大的不符在于反应区的位置,模拟中的反应区紧跟波阵面,而实际的反应要落后于波前,原因在于他们所采用的模型没有内部自由度,冲击压缩引起的剩余平动能会立即激发反应。他们用产物的异构化作为驱动爆轰的放热反应机制,尽管这种模型预测到了相对于实际观测数据的合理的压力和温度上升,但这种驱动爆轰的化学反应在定性上是不现实的。

1989年,Elert^[29]等人的模拟得到了具有合理速度的稳定自持爆轰波,而且反应区也比较窄,放热重结合所产生的动能通过原子的集体运动传输给爆轰波阵

面,使得爆轰波速远大于反应区的原子平均速度;对于驱动过度的爆轰波,在达到稳定的爆速之前,速度会在稳态值周围振荡,反映了一种自我限制机制。

1991年,Tsai^[20]等人研究了分子晶体中能量在平动、转动和振动自由度之间的分配,这一问题对于确定热点处的能量平衡很重要。

1993年,Brenner^[13]等人的模拟验证了稳定的爆轰波速不依赖激发的初始条件这一现象。

1995年,Haskins^[30]等人的模拟表明,反应常常出现在靠近冲击波阵面、热平衡建立之前的地方。曾经有人提出过^[30]这一现象的可能性,很明显这一基本问题对于人们对点火与爆轰的理解和模型化具有重要意义。Haskins^[17]等人后来指出,在REBO模型中,结合强度对局部密度的极度依赖导致了这种本质上的非热分解,而问题的解决似乎需要从经验势函数转向那些基于对实际系统进行量子力学处理的模型。他们模拟得到的爆轰波结构(见图1),从图1中可以清楚的看到未扰动区,反应区以及产物飞散区这几个典型区域。模拟结果表明,活化能或者放热性的变化能够戏剧性地影响爆轰波速、反应区长度以及进行模拟的临界宽度。

由于爆轰的传播速度比化学反应的速度要快得多^[32],所以如何处理这两个显著不同的时间尺度成为一个重要问题。另外,在Lambrakos^[33]等人的研究中,考虑到分子内部运动模式的频率远高于分子间运动模式,于是将这两种运动效应分开处理,这样可以减少计算量,为引入更为复杂的模型进行研究提供了可能。

3.3 固体炸药的势函数

分子动力学方法的有效性与精确性很大程度上依赖于对材料势函数的确定,各种分子动力学模拟之间的关键区别也在于通过不同途径得到材料的势函数,因此,建立合适的固体炸药物理模型,即确定固体炸药的势函数是一项关键工作,这对爆轰现象的认识起着决定性作用。

3.3.1 对势模型

早期对爆轰现象的分子动力学模拟采用的是对势模型。例如,1978年,Karo和Hardy^[9]在研究不同形式的势函数对于反应过程的影响时采用的标准Morse势和多项式势。结果表明,最初的分子分裂发生之后,系统的行为由原子间的势函数形式决定:若化学键的断裂是一个完全吸热的过程,反应会逐渐终止,系统最终将静止下来;若化学键的伸长超过某一限制后出现一个净放热的过程,有可能激发爆轰。他们的研究表

明原子间的势函数形式对于模拟结果起着关键作用。

20 世纪 80 年代, Peyrard 等人致力于在爆轰过程的分子动力学模拟中采用更为合理的炸药模型, 提出了许多一般性的原则。1985 年, 他们基于非线性系统研究的一些概念, 考虑到对分子电子状态的描述, 提出了一种模型, 并应用于硝基甲烷^[27], 同时指出, 固体的微观结构满足一定条件时才能够维持爆轰, 分子内势能在决定爆轰性质方面起着关键作用。1986 年, 他们又采用更为复杂的点阵模型研究了固体的结构特性如何影响爆轰波的性质^[34], 还提出了含能材料模型应该具有的特性: 一些化学键可以被大的放热效应破坏, 但这种放热键本身的性质并不足以决定爆轰波的性质, 晶体中分子的位置和取向以及这些分子如何以非放热键结合同样重要, 因此分子动力学模拟的微观模型应该反映这些性质。

这一时期的模型都依靠所谓的“预分解势”来提供反应中的能量释放。在这类模型中, 二聚物以亚稳态结合, 分子受力后克服势垒放热分解。倘若模拟过程中能量释放的同时保持对势简化, 应用这些模型可以得到一个理想的解, 但是对爆轰过程的精确模拟本质上属于多体问题, 应该采用多体势, 基于预分解势的模拟可能会导致冲击波阵面附近不切实际的能量沉积, 这样就会得到错误的冲击波速、反应区宽度、压力以及温度图像。

3.3.2 多体势模型

20 世纪 80 年代到 90 年代, Elert, White, Brenner 及其合作者们提出了一系列势函数模型, 通过使化学键的结合强度受局部原子环境影响, 即明确包含多体效应这一途径, 更为真实地描述了化学键断裂和生成过程: 低压下吸收能量破坏分子结合, 形成同核产物时释放大能量的异种双原子分子晶体。

1985 年, Abell^[35] 对分子结合作用与金属结合作用的一致性进行了分析, 推导出了这两种结合能的统一表达式, 这个表达式由近邻对相互作用的和组成, 并且根据局部原子密度进行了修正。受 Abell 的启发, Tersoff^[36,37] 于 1986 年最先对以共价键结合的系统提出了原子间势函数的经验表达式, 并于 1988 年对其进行了修改, 对硅和碳的势能进行了较为精确的预测。此后, 相似的表达式被成功应用于许多方面, 称为 EBO (Empirical Bond-Order) 模型。由于 Abell-Tersoff 表达式基于 Pauling 键序思想, 能够准确描述碳氢化合物、固体石墨和金刚石中的 C—C 键, 但是在化学反应中间状态的结合情况下, 近邻对相互作用和对所有原

子求和的假定会导致一些非物理的行为。1990 年, 在研究金刚石薄膜的 CVD (Chemical Vapor Deposition) 行为时, Brenner^[38] 对 EBO 模型进行了修改, 称为 REBO (Reactive Empirical Bond-Order) 模型。1993 年, Brenner 等人^[13] 指出, 由化学反应所维持的自持爆轰波的分子动力学模拟要求新的多体势形式, 这种势函数应该能够在快速变化的条件下模拟大量原子的动力学行为, 同时允许沿着由冷的固态反应物到热的气相分子产物这种合理的反应路径发生放热化学反应的可能性。另外, 对于分子固体 (许多典型的含能材料都属于这种类型), 这种势函数必须同时包含将分子结合为固体的分子间弱相互作用和将原子结合为分子的分子内强相互作用。他们基于多体势提出了一种具有这些关键因素的含能双原子分子固体的 REBO 模型, 并通过模拟表明, 这个模型能够用来再现化学反应驱动的冲击波, 并且在一定程度上反映了材料的固有性质, 其表达式如下:

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \{f_c(r_{ij}) \cdot [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})] + V_{vdw}\} \quad (3)$$

其中 N 为系统中的原子总数, V_{vdw} 是分子间作用, $f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})]$ 是双原子分子的分子内作用, $f_c(r_{ij})$ 光滑地将分子内作用在一定距离处减小到零, $V_R(r_{ij})$ 和 $V_A(r_{ij})$ 分别表示排斥作用和吸引作用, \bar{B}_{ij} 所代表的多体项根据原子 i 和 j 所构成的“ ij 对”周围的原子分布修正了这对原子的吸引作用, 使得一个原子对在经历不断增大的局部密度时 (例如冲击波经过的情况), 分子内的吸引作用减小, 这样, 局部密度或者压强就成为驱动分解反应发生的关键因素。

1996 年, Rice^[39] 等人认为, 不仅势能的引力项需要根据局部原子环境进行修正, 斥力项同样也会受到影响, 考虑到结合键的饱和性, 他们对上述模型进行了如下修改:

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \{f_c(r_{ij}) \cdot [(2 - \bar{B}_{ij}) \cdot V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})] + V_{vdw}\} \quad (4)$$

使得一个原子对在经历不断增大的局部密度时, 分子内的吸引作用减小, 同时排斥作用增大。

2002 年, Brenner^[40] 等人指出, 第一代 REBO 模型不能适时地适用于 C—C 键的平衡距离、能量和力常数, 而且当原子间的距离减小时, 引力项和斥力项都趋于有限值, 限制了含能原子碰撞这一典型过程的可能性。因此, 他们提出了第二代 REBO 模型。在第二代

模型中,斥力项在原子间的距离趋于零时趋于无穷,引力项有着更大的灵活性来适时地描述结合键的性质。至于这种势函数应用到爆轰过程的模拟中效果如何,还有待验证。

另外,近年来应用于这一领域并具有很大潜力的量子分子动力学即前面提到的现代分子动力学,最为常见的一种是第一原理分子动力学,也叫从头计算分子动力学^[41,42]。它与经典分子动力学的不同之处在于,不需要任何关于原子间相互作用的先验知识,即不需要预先确定材料的势函数,模拟中仅仅用到量子力学的相关定理和描述电子的基本物理方程,化学键的存在是电子相互作用以及量子力学定理的结果。这一问题超出本文的范围,在此不作讨论。

4 结束语

1989年,Lambrakos^[33]等人就曾经提出,对于爆轰结构的微观研究必须包含以下因素:

- (1) 点阵几何参数、单位元胞结构、微粒间结合力;
- (2) 点阵维数;
- (3) 构成爆轰波的不同区域的相互作用,例如这些区域之间能量传输的本质与作用;
- (4) 点阵中受力区分子分解的特征响应时间;
- (5) 从反应物到产物的化学反应方式。

到目前为止,尽管固体炸药冲击起爆的分子动力学研究在上述五个方面已经取得了许多进展,比较成功地进行过爆轰过程许多特性的重现,但是这一领域工作的主要限制依然在于高度理想化的含能分子描述。实际炸药的分子应为多种原子通过复杂作用结合而成的高分子,它从受外界起爆冲能的作用直至最后的爆轰过程往往包括若干个阶段,而模拟中大多采用双原子或叁原子分子晶体模型,能量的释放简化为分两个阶段进行。

另外,从计算的角度来看,存在两个基本问题。首先是计算时间,分子动力学必须,而且有必要采用较短的时间步长(一般小于一个飞秒),这就从根本上限制了对于所考虑问题的整个模拟时间(通常最多几个皮秒)。其次,模拟系统的大小也是一个关键因素。1977年Karo和Hardy^[10]的模拟只考虑了100个左右的原子,而目前已经可以用包含 10^6 个原子的系统来模拟冲击塑性和多晶型相变^[43],但是这样的系统在宏观上的大小仍然是次微米级的。所以Germann^[43]认为,在可预见的未来,爆轰过程的分子动力学模拟可能

还只是保持在建立模型以及定性研究的阶段,在致力于实现精确的模拟能力方面更有价值,而不可能象对于塑性和相变的模拟那样具有预测能力,因为至少在未来十年,实际爆炸的典型反应区长度(几个微米到几个毫米)还是远远超出分子动力学模拟的能力。这两个方面的限制意味着目前的分子动力学模拟还不能达到真实材料宏观实验中观察到的时间和空间尺度(一般是微秒、毫米量级),同时也意味着限制了对“介观尺度”(大约微米量级)结构的直接研究,众所周知,这一问题对于非均质材料的行为具有重要影响^[23]。然而,随着效率不断提高的大型并行计算机的出现,这类研究工作将很快成为可能。

尽管存在着高度理想化的模型以及计算能力不足这两方面的限制,分子动力学方法在探索化学与冲击波物理学之间的基本关系方面仍然具有较高的价值。在这一重要然而却所知甚少的领域,分子动力学可以用来模型化最基本的能量转换过程以及反应动力学过程,为人们提供了理解固体炸药冲击起爆这一现象的可能性。所以,今后的工作是继续建立更为真实的固体炸药势函数模型,在改进现有算法的基础上研究更为高效的算法,同时期待计算机水平的进一步提高,以便继续从微观角度去了解固体炸药冲击起爆的化学反应机理、驱动爆轰波传播的能量传输机理以及影响这些机理的因素,来弥补用流体动力学、化学动力学研究上述问题的不足,并为设计具有可控爆轰特性的含能材料提供有力的技术支持。

参考文献:

- [1] Dlott D D, Fayer M D. Shocked molecular solids: Vibrational up pumping, defect hot spot formation, and the onset of chemistry [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 92 (6): 3798 - 3812.
- [2] Fickett W, Davis W C. Detonation [M]. Berkley: University of California Press, 1979.
- [3] Fickett W. Introduction to Detonation [M]. Berkley: University of California Press, 1985.
- [4] Alder B J, Wainwright T E. Phase transition for a hard sphere system [J]. *J. Chem. Phys.*, 1957, 27: 1208 - 1209.
- [5] 张田忠, 郭万林. 纳米力学的数值模拟方法 [J]. *力学进展*, 2002, 32(2): 175 - 188.
ZHANG Tian-zhong, GUO Wan-lin. Recent advances of numerical simulation methods in nanomechanics [J]. *Advances in Mechanics*, 2002, 32(2): 175 - 188.
- [6] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术 [J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65 - 73.
WEN Yu-hua, ZHU Ru-zeng, ZHOU Fu-xin, et al. An overview on molecular dynamics simulation [J]. *Advances in Mechanics*, 2003, 33 (1): 65 - 73.

- [7] Tsai D H, Beckett C W. Shock wave propagation in cubic lattices[J]. *J. Geophys. Res.*, 1966, 71(10): 2601–2608.
- [8] Portnow J. Molecular dynamics studies of fluctuation behavior[J]. *Phys. Lett. A*, 1975, 51(6): 370–372.
- [9] Karo A M, Hardy J R, Walker F E. Theoretical studies of shock-initiated detonations[J]. *Acta Astron.*, 1978, 5: 1041–1050.
- [10] Karo A M, Hardy J R. Molecular dynamics of shock-initiated detonations[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, 12, Suppl. (1): 333–343.
- [11] Tsai D H, Trevino S F. Simulation of the initiation of detonation in an energetic molecular crystal[J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(12): 5636–5637.
- [12] Brenner D W, Elert M L, White C T. Incorporation of reactive dynamics in simulations of chemically-sustained shock waves[A]. Shock Compression of Condensed Matter-1989[C], 1990. 263–266.
- [13] Brenner D W, Robertson D H, Elert M L, et al. Detonations at nanometer resolution using molecular dynamics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70(14): 2174–2177.
- [14] Robertson D H, Brenner D W, White C T. Molecular dynamics analysis of shock phenomena[A]. Davison L, Shahinpoor M. High-pressure Shock Compression of Solids III[C], Springer-Verlag, 1998. 37–57.
- [15] White C T, Robertson D H, Swanson D R, et al. Critical widths in molecular dynamics simulations of detonations[A]. Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R S. Shock Compression of Condensed Matter-1999[C], New York: American Institute of Physics, 2000. 377–380.
- [16] Haskins P J, Cook M D. Molecular dynamics studies of shock initiation in a model energetic material[A]. Proceedings of the APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter[C], 1993. 1341–1344.
- [17] Haskins P J, Cook M D, Fellows J, et al. Molecular dynamics studies of fast decomposition in energetic molecules[A]. Proceedings of the Eleventh Symposium (International) on Detonation[C], Snowmass, Colorado. 1998. 897–903.
- [18] Rice B M, Mattson W, Grosh J, et al. A molecular dynamics study of detonation: I. A comparison with hydrodynamic predictions[R]. ARL-TR-981, 1996.
- [19] Tsai D H. Structural defects and “hot spot” formation in a crystalline solid under rapid compression I. Vacancy clusters and slip bands[J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95(10): 7497–7503.
- [20] Tsai D H, Armstrong R W. Defect-enhanced structural relaxation mechanism for the evolution of hot spots in rapidly compressed crystals[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(43): 10997–11000.
- [21] Mintmire J W, Robertson D H, White C T. Molecular-dynamics simulations of void collapse in shocked model-molecular solids[J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 49(21): 14859–14864.
- [22] Germann T C, Holian B L, Lomdahl P S. Molecular Dynamics Simulations of Detonation in Defective Explosive Crystals[A]. Technical Papers of 12th International Detonation Symposium[C], 2002.
- [23] Maffre P, Peyrard M. Molecular-dynamics investigations of shock-induced detonations in inhomogeneous energetic crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(17): 9551–9561.
- [24] Rice B M, Mattson W, Trevino S F. Molecular dynamics investigation of the desensitization of detonable material[R]. ARL-TR-1744, 1998.
- [25] White C T, Swanson D R, Robertson D H. Molecular dynamics simulations of detonations[A]. Dressler R A. Chemical Dynamics in Extreme Environments[M]. Singapore: World Scientific, 2001. 547–592.
- [26] Karo A M, Hardy J R. Energy transfer processes in condensed molecular solids. Detonation theory in a crystal: limits[J]. *J. Phys. C*, 1987, 4: 235.
- [27] Peyrard M S, Odier E L, Schnur J M. Molecular model for cooperative of shock-induced detonations in energetic solids and its application to nitromethane[J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, 57(7): 2626–2636.
- [28] Toshihiro Kawakatsu, Takashi Matsuda, Akira Ueda. A molecular dynamics study of an exothermically reacting system; A detonation phenomenon[J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1987, 57(4): 1191–1198.
- [29] Elert M L, Deaven D M, Brenner D W, et al. One-dimensional molecular-dynamics simulation of the detonation of nitric oxide[J]. *Phys. Rev. B*, 1989, 39(2): 1453–1456.
- [30] Haskins P J, Cook M D. Molecular dynamics studies of thermal and shock initiation in energetic materials[A]. Proceedings of the APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter[C], 1995. 195–198.
- [31] Dremin A N. Shock discontinuity zone effect; The main factor in the explosive decomposition detonation process[A]. Proceedings of the Royal Society Discussion Meeting on Energetic Materials[C], 1991. 355–364.
- [32] Tokmakoff A, Fayer M D, Dlott D D. Chemical reaction initiation and hot-spot formation in shocked energetic molecular materials[J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(9): 1901–1913.
- [33] Lambrakos S G, Peyrard S M, Odier S, et al. Molecular-dynamics simulations of shock-induced detonations in solids[J]. *Phys. Rev. B*, 1989, 39(2): 993–1005.
- [34] Peyrard M S, Odier S, Oran E, et al. Microscopic model for propagation of shock-induced detonations in energetic solids[J]. *Phys. Rev. B*, 1986, 33(4): 2350–2363.
- [35] Abell G C. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding[J]. *Phys. Rev. B*, 1985, 31(10): 6184–6196.
- [36] Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56(6): 632–635.
- [37] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems[J]. *Phys. Rev.*, 1988, 37(12): 6991–7000.
- [38] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 42(15): 9458–9471.
- [39] Rice B M, Mattson W, Grosh J, et al. A molecular dynamics study of detonation: II. The reaction mechanism[R]. ARL-TR-982, 1996.
- [40] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons[J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, 14: 783–802.

- [41] Stephen A D, Tom K W, Dongqing Wei, et al. AB initio molecular dynamics simulations of bimolecular collisions of nitromethane and compressed liquid nitromethane [A]. Technical Papers of 12th International Detonation Symposium [C], 2002.
- [42] Lawrence Livermore National Laboratory. Quantum simulations tell the atomic-level story [R]. S&TR April 2002. Quantum Molecular Simulations. 4-10.
- [43] Germann T C. Large-scale molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity, phase transformations, and detonation [A]. Furnish M D, Thadhani N N, Hone Y. Shock Compression of Condensed Matter - 2001 [C], American Institute of Physics, 2002. 333 - 338.

Review on Classical Molecular Dynamics Studies of Initiation in Solid Explosives

TAN Xiao-li¹, ZENG Xin-wu¹, WANG Pei²

(1. Department of Applied Physics, College of Science, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China;

2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: Using modern computers, multimillion-atom molecular dynamics simulations can offer a direct insight into the atomic processes of detonation in energetic materials. In this paper, history and recent advances of classical molecular dynamics studies of shock initiation in solid explosives are reviewed.

The molecular dynamics method was first introduced by Alder and Wainwright in the late 1950s to study the interactions of hard spheres. All of the following studies emerged from their works. Section 2 of this paper will tell you something about molecular dynamics, such as the theoretical foundations of this method, the development of it and its applications in many fields.

Karo and Hardy appear to have carried out the first molecular dynamics simulations of shock-induced exothermic reactions in 1977. From then on, a great deal of work has been done to study the detonation in energetic material using this method. In section 3, we focus on the following three aspects of these works. First, shock initiation mechanism in solid explosives, the results of simulations on homogeneous explosives and heterogeneous explosives are presented respectively. Secondly, properties of shock waves and energy transition mechanism. Thirdly, potential functions of solid explosives, that developed from pair-potential to many body potential, REBO model from Brenner and co-workers was in common used recently:

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \{ f_c(r_{ij}) \cdot [V_R(r_{ij}) \cdot [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})]] + V_{vdw} \}$$

At the end of this paper, some difficulties and possible directions of further researches are discussed; because of the limitation in highly idealized representation of the energetic material and insufficient computer power, studies are more likely to remain in a qualitative, model-building capacity for the foreseeable future.

Key words: physical chemistry; molecular dynamics; solid explosive; shock initiation; review