

文章编号:1006-9941(2009)05-0574-04

## L-J、Exp-6 两种形式势能函数对 计算无量纲第二维里系数的影响

韩 勇<sup>1</sup>, 龙新平<sup>2</sup>, 黄毅民<sup>1</sup>, 蒋治海<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**为考察势能函数形式(L-J、Exp-6)对计算无量纲第二维里系数 $B^*(T^*)$ 的影响,采用变步长辛卜生(Simpson)求积法近似计算了两种形式势能函数下的 $B^*(T^*)$ 。计算结果与文献值十分吻合,证明了本文计算方法的有效性。通过比较由L-J势能函数计算的 $B^*(T^*)_{L-J}$ 与由Exp-6势能函数计算的 $B^*(T^*)_{Exp-6}$ ,获得了其差值随 $T^*$ 的变化规律;在爆轰环境条件下, $T^*$ 在25~40之间, $B^*(T^*)_{L-J}$ 与 $B^*(T^*)_{Exp-6}$ 具有较大差异。

**关键词:**统计物理学;势能函数;维里系数;状态方程

**中图分类号:**TJ55; O414.12

**文献标识码:**A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.018

### 1 引 言

20世纪70年代,我国学者吴雄<sup>[1]</sup>首先将国际上应用很广的BKW状态方程引入国内。经使用发现,其爆温计算值较实验值偏低,且其计算难以满足现今更深入研究的要求,为此,吴雄应用张光鉴<sup>[2]</sup>的相似理论,提出了一个以Lennard-Jones 12-6势能函数为基础的简化维里模型的爆轰产物状态方程,即VLW爆轰产物状态方程,假设高阶维里系数与低阶维里系数相似,高阶维里系数可通过二阶维里系数求得,进而将维里物态方程以简化形式写出<sup>[3-4]</sup>。其根据VLW状态方程编制的FORTRAN VLW程序,计算了CHNO、CNO、HNO、NO、HN、CHNOF及CHNF各种类型的炸药的爆轰参数,并与实验值及BKW状态方程的计算值作了比较,结果表明,VLW状态方程的计算值较BKW状态方程的计算值更接近实验值<sup>[5]</sup>。

在表征爆轰产物状态时,VLW状态方程中最为关键的是如何获得 $B^*(T^*)$ ,VLW程序中,吴雄等学者均采用L-J势能函数形式求解 $B^*(T^*)$ 。然而据量子化学计算及分子束散射实验表明,排斥项采用指数函数更为合理<sup>[6]</sup>,近年的状态方程研究中,大部分采用Exp-6势能函数<sup>[7-9]</sup>。本文通过分析两种势能函数特点,采用变步长辛卜生求积法<sup>[10]</sup>近似求解两种形式势

能函数下的 $B^*(T^*)$ ,并与文献值进行了比较,以验证计算方法的有效性。进而比较分析了两者之间的差别及相关性,为进一步在VLW程序中考察采用Exp-6势能函数对计算炸药爆轰性能参数的影响奠定基础。

### 2 无量纲第二维里系数计算

由统计物理推导可得,维里方程的第二维里系数的理论表达式如式(1)所示<sup>[5]</sup>:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left( e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \quad (1)$$

式中, $N$ 为阿佛加德罗常数, $u(r)$ 为势能函数。无量纲第二维里系数 $B^*(T^*)$ 表示为<sup>[5]</sup>:

$$B^*(T^*) = B(T)/b_0 \quad (2)$$

式中, $b_0 = 2/3\pi N\sigma^3$ , $T^* = KT/\varepsilon$ , $\varepsilon$ 为势阱深度, $\sigma$ 为势能函数为零时对应的分子间半径。

L-J形式的势能函数<sup>[5]</sup>:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

式中, $4\varepsilon(\sigma/r)^{12}$ 代表排斥力对势能所做的贡献,排斥力指数选用12,反映着排斥力变化的陡峭,只有在距离很小时,该项才会显著增长; $-4\varepsilon(\sigma/r)^6$ 代表吸引力对势能所做的贡献。以氩气为例, $\varepsilon/K$ 、 $\sigma$ 分别取122、3.43,表示L-J形式势能函数如图1所示。

文献[11]中已将L-J形式势能函数的 $B^*(T^*)_{L-J}$ 通过式(4)计算获得。

$$B^*(T^*)_{L-J} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{-2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) T^{*-(2j+1)/4} \quad (4)$$

对于Exp-6形式的势能函数<sup>[5]</sup>:

收稿日期:2009-02-12;修回日期:2009-05-05

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金(2008A0101003)

作者简介:韩勇(1976-),男,助理研究员,硕士,从事爆轰物理研究。  
e-mail: y\_han76@126.com

$$u(r) = \varepsilon \left\{ \begin{aligned} & \left[ \frac{6}{\alpha - 6} \exp\left(\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*}\right)\right) - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \right] r \geq r_{\max} \\ & + \infty \quad r < r_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中,  $r_{\max}$  为势能最大时的分子间半径,  $r^*$  为势能最小时分子间半径, 其与  $\sigma$  的关系是  $r^* = \sigma \times 2^{1/6}$  [11]。Hobbs 和 Baer [12] 通过对多种流体两贡献关系的拟合得出  $\alpha$  为 13 时, 能够较好的与实验数据相符。以氩气为例,  $\varepsilon/K, r^*$  分别取 122, 3.85, 表示 Exp-6 形式势能函数如图 2 所示。

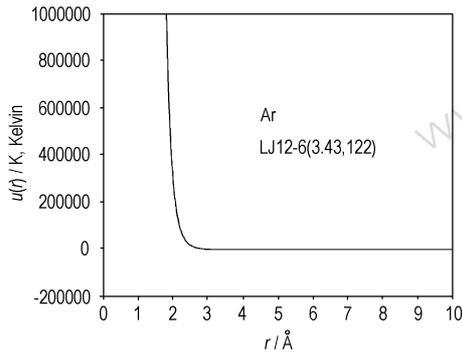


图 1 L-J 形式势能函数

Fig. 1 L-J potential function

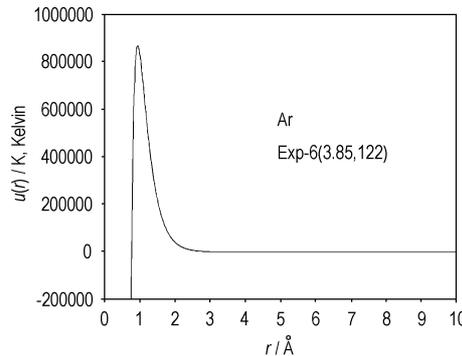


图 2 Exp-6 形式势能函数

Fig. 2 Exp-6 potential function

由于 Exp-6 形式的势能函数较为复杂, 计算  $B^*(T^*)$  时, 无法直接转化为级数的形式, 文献 [13] 通过多种途径计算获得了  $B^*(T^*)$  值, 过程十分复杂。

本文通过分析这两种势能函数形式特点, 利用变步长辛卜生 (Simpson) 求积法 [10] 对其进行了数值近似求解。

变步长辛卜生求积法计算步骤:

设积分函数  $F(x) = \int_a^b f(x) dx$

第一步: 用梯形公式计算:

$$T_n = h[f(a) + f(b)]/2 \quad (6)$$

式中  $n = 1, h = b - a$ 。

第二步: 利用变步长梯形法则计算:

$$T_{2n} = \frac{T_n}{2} + \frac{h}{2} \sum_{i=0}^{n-1} f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) \quad (7)$$

第三步: 用辛卜生求积公式计算:

$$S_{2n} = (4T_{2n} - T_n)/3 \quad (8)$$

第四步: 若  $|S_{2n} - S_n| < \varepsilon$ , 则过程结束,  $S_{2n}$  即为所求积分的近似值; 否则令  $2n \Rightarrow n, h/2 \Rightarrow h$ , 重复进行第二步及第三步。

由式 (1) 和式 (2) 可知,  $B^*(T^*)$  的积分区间为  $(0, +\infty)$ , 因此利用变步长辛卜生求积法计算  $B^*(T^*)$  关键是确定积分的上下限, 即  $a, b$  值, 只有当  $a, b$  取值适当时, 计算结果才能近似  $B^*(T^*)$  实际值。对于 L-J 形式势能函数, 由于其为连续函数,  $a$  值取为 0; 对于 Exp-6 形式势能函数, 由于其为分段函数, 根据其函数特点,  $a$  值设取为  $r_{\max}$ 。两种形式势能函数的  $b$  取值以满足函数  $F(b) < \varepsilon$  为准, 本文计算中  $\varepsilon$  取为  $10^{-8}$ 。

### 3 计算结果与讨论

采用上述方法, 计算了两种形式势能函数下的  $B^*(T^*)$  值, 并与文献值进行了比较, 计算结果见表 1。

表 1 L-J、Exp-6 两种形式势能函数计算的无量纲第二维里系数

Table 1 Reduced second virial coefficient calculated by using L-J and Exp-6 potential function

$T^*$	$B^*(T^*)_{L-J}$ [14]	$B^*(T^*)_{L-J}$	$B^*(T^*)_{Exp-6}$ [13]	$B^*(T^*)_{Exp-6}$
0.50	-	-8.7199	-8.7229	-8.7248
0.625	-5.7578	-5.7575	-	-5.7530
0.80	-3.7342	-3.7340	-3.7307	-3.7308
0.95	-2.7749	-2.7747	-2.7761	-2.7753
1.00	-2.5381	-2.5379	-2.5400	-2.5397
1.10	-2.1464	-2.1462	-2.1507	-2.1505
1.20	-1.8359	-1.8358	-1.8426	-1.8425
1.30	-1.5841	-1.5839	-1.5930	-1.5928
1.40	-1.3758	-1.3757	-1.3868	-1.3866
1.50	-1.2009	-1.2007	-1.2137	-1.2135
1.60	-1.0519	-1.0518	-1.0665	-1.0663
1.70	-0.9236	-0.9235	-0.9397	-0.9395
1.80	-0.812	-0.8119	-0.8296	-0.8294
1.90	-0.7141	-0.7140	-0.7331	-0.7329
2.00	-0.6276	-0.6275	-0.6479	-0.6477
3.00	-0.1152	-0.1151	-0.1448	-0.1447
4.00	0.1154	0.1155	0.0798	0.0799
5.00	0.2433	0.2434	0.2034	0.2034
10.0	0.4609	0.4609	0.4080	0.4080
20.0	0.5254	0.5254	0.4599	0.4600
30.0	0.5269	0.5270	0.4544	0.4543
40.0	0.5186	0.5186	0.4410	0.4410
50.0	0.5084	0.5084	0.4268	0.4269
60.0	0.4982	0.4982	0.4135	0.4136
70.0	0.4887	0.4887	0.4014	0.4014
80.0	0.4798	0.4798	0.3902	0.3903
90.0	0.4716	0.4716	0.3801	0.3802
100.0	0.4641	0.4641	0.3710	0.3710
200.0	0.4114	0.4114	0.3079	0.3079

由表 1 可以看出, 采用本文计算方法计算的  $B^*(T^*)$  值与文献值十分吻合, 证明了本文算法的有

效性。在  $T^*$  较低时,采用两种形式的势能函数所计算的  $B^*(T^*)$  值基本一致,这说明在较低温度条件下,两种形式势能函数均能有效表征物质的同一种状态。随着  $T^*$  的增加,两者差别逐渐增大,具体差值  $\Delta(T^*)$  见图 3 中离散点所示。由于  $T^*$  代表物质所处的温度环境,表 1 及图 3 结果说明,在较高的温度条件下,两种形式的势能函数所表达的物质状态具有较大的差异。由文献[15]知,爆轰条件下, $T^*$  总在 25~40 之间变化,以  $T^* = 30$  为例,采用两种形式势能函数计算的  $B^*(T^*)$  差值为 0.0727,约占采用 Exp-6 势计算值的 16%。为将两者差值  $\Delta(T^*)$  表示为  $T^*$  的函数形式,本文选取了多种形式的拟合函数,基于最小二乘法拟合,最终确定采用式(9)能够较好拟合差值  $\Delta(T^*)$  与  $T^*$  的关系。式中  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ 、 $P_4$ 、 $P_5$ 、 $P_6$ 、 $P_7$ 、 $P_8$ 、 $P_9$ 、 $P_{10}$  均为拟合常数(见表 2),拟合曲线如图 3 所示,该关系式可用于 VLW 程序中计算 Exp-6 势能函数条件下炸药的爆轰性能参数。

$$\Delta(T^*) = B^*(T^*)_{\text{Exp-6}} - B^*(T^*)_{\text{L-J}} = P_1 \cdot T^{*P_2} + P_3 \cdot T^{*P_4} + P_5 \cdot T^{*P_6} + P_7 \cdot T^{*P_8} + P_9 \cdot T^{*P_{10}} \quad (9)$$

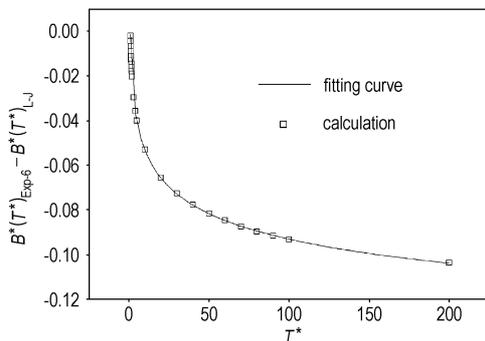


图 3 不同  $T^*$  两种形式势能函数计算的无量纲第二维里系数差值

Fig. 3 Difference value of reduced second Virial coefficient calculated by using L-J and Exp-6 potential function at different  $T^*$

表 2  $\Delta(T^*)$  与  $T^*$  关系式的拟合系数

Table 2 Fitting coefficients of relationship between  $\Delta(T^*)$  and  $T^*$

$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$
-1.09197	-0.42882	0.73452	-0.20121	0.09061
$P_6$	$P_7$	$P_8$	$P_9$	$P_{10}$
-0.5043	-0.36935	-0.04329	0.63478	-0.50705

## 4 结 论

(1) 采用变步长辛卜生求积法能够有效获得以 L-J、Exp-6 两种形式为势能函数的无量纲第二维里系

数  $B^*(T^*)$  值。

(2) 低温条件下,采用 L-J、Exp-6 两种形式势能函数计算的  $B^*(T^*)$  基本一致;高温条件下,两种势能函数计算的  $B^*(T^*)$  具有较大的差异。

(3) 本文获得的解析关系式可直接用于 VLW 程序中考察采用 Exp-6 势能函数对计算炸药爆轰性能参数的影响,同样也适用于基于类似 VLW 状态方程的热力学程序。

## 参考文献:

- [1] 吴雄,龙新平,何碧,等. VLW 状态方程的回顾与展望[J]. 高压物理学报,1999,13(1): 55-58.  
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. Review and look forward to the progress of VLW equation of state[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(1): 55-58.
- [2] 张光鉴. 相似论[M]. 南京: 江苏科技出版社,1992.
- [3] 吴雄. 新型爆轰产物物态方程[J]. 高压物理学报,1991,5(2): 98-103.  
WU Xiong. A new equation of state for detonation products[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1991, 5(2): 98-103.
- [4] 吴雄,龙新平,何碧,等. VLW 爆轰产物物态方程[J]. 中国科学 B 辑: 化学,2008,38(12): 1129-1132.  
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. VLW equation of state of detonation products[J]. *Science in China, Series B: Chemistry*, 2008, 38(12): 1129-1132.
- [5] 张熙和,云主惠. 爆炸化学[M]. 北京: 国防工业出版社,1989.
- [6] Mason E A, Rice W E. The intermolecular potentials of helium and hydrogen[J]. *The Journal of Chemical Phys*, 1954, 22(3): 522-535.
- [7] Fried L E, Howard W M, Souers P C. Exp6: A new equation of state library for high pressure thermochemistry[C] // Proceedings of 12th International Symposium on Detonation. San Diego, California, 2002.
- [8] Fried L E, Nir G, I-Feng W K, et al. Non-molecular phases of  $H_2O$  and HF under detonation-like conditions[C] // Proceedings of 13th International Symposium on Detonation. Virginia, Norfolk, 2006.
- [9] 田春玲,蔡灵仓,顾云军,等. 用多次冲击压缩方法研究稠密氢氦等摩尔混合气体的物态方程[J]. 物理学报,2007,56(7): 4180-4186.  
TIAN Chun-ling, CAI Ling-cang, GU Yun-jun, et al. Investigation of the pressure-volume-temperature equation of state for dense hydrogen-helium mixture using multi-shock compression method[J]. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(7): 4180-4186.
- [10] 徐士良. 常用算法程序集[M]. 北京: 清华大学出版社,1995: 221-223.
- [11] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B. Molecular Theory of Gases and Liquids[M]. Wiley, New York, 34, 1954.
- [12] Hobbs M L, Baer M R, Mcgee B C. Extension of the JCZ product species database[C] // Proceedings of 11th International Symposium on Detonation. Snowmass, Colorado, 1998: 958-968.
- [13] Willam E Rice, Joseph O Hirschfelder. Second Virial coefficients of gases obeying a modified buckingham (Exp-Six) potential[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(2): 187-192.

[14] Barker J A, Leonard P J, Pompe A. Fifth virial coefficients[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(11): 4206-4211.  
 with the VLW equation of state[C]//Proceedings of 8th International Symposium on Detonation. Albuquerque, New Mexico, 1985: 796-804.

[15] WU Xiong. Detonation performance of condensed explosive computed

### Effect of L-J or Exp-6 Potential Function on Calculation of Reduced Second Virial Coefficient

HAN Yong<sup>1</sup>, LONG Xin-ping<sup>2</sup>, HUANG Yi-min<sup>1</sup>, JIANG Zhi-hai<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to study the effect of potential function (L-J, Exp-6) on calculation of the reduced second Virial coefficient  $B^*(T^*)$ , the Simpson's changing step length integral was introduced to approximately calculate the different  $B^*(T^*)$ . The calculation results are in agreement with literature values, which prove the availability of the calculation method introduced. By the comparison of  $B^*(T^*)_{L-J}$  calculated by L-J potential function and  $B^*(T^*)_{Exp-6}$  calculated by Exp-6 potential function, the changing relationship between difference value ( $\Delta(T^*)$ ) and reduced temperature ( $T^*$ ) was obtained. The result reveals that in detonation environment, when  $T^*$  is 25-40, there is obvious difference between  $B^*(T^*)_{L-J}$  and  $B^*(T^*)_{Exp-6}$ .

**Key words:** statistical physics; potential function; Virial coefficient; equation of state



#### 《含能材料》2008 年第 5 期被 EI 收录论文

题 名	第一作者	出版年卷期页
Zr/KClO <sub>4</sub> 激光点火延迟时间与装药密度的关系	严 楠	(2008)16-05-0487-03
三基发射药 M32 和 SD 的热安全性	赵凤起	(2008)16-05-0490-04
高能发射药有效安定剂消耗反应动力学研究	衡淑云	(2008)16-05-0494-04
高聚物理论估算溶型火药拉伸强度的应用研究	堵 平	(2008)16-05-0498-04
硼系延期药燃烧特性分析	武双章	(2008)16-05-0502-05
纳米 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 对钨系延期药燃烧性能的影响	黄寅生	(2008)16-05-0507-04
超细 HNS 颗粒状态研究	王 平	(2008)16-05-0511-04
超细 A <sub>5</sub> 传爆药的制备及表征	梁逸群	(2008)16-05-0515-04
超细 BNCP 比表面积对其性能的影响	郁卫飞	(2008)16-05-0519-02
显微红外光谱法测定 EI 发射药中钝感剂扩散系数	潘 清	(2008)16-05-0521-04
环境湿度对某新型推进剂热分解动力学的影响	张 军	(2008)16-05-0525-02
火药燃烧气体产物检测方法研究	胡 岚	(2008)16-05-0527-04
可见分光光度法测定 PBX 传爆药中 HMX 含量	梁逸群	(2008)16-05-0531-04
基于 Bootstrap 方法的火工品可靠性评估	温玉全	(2008)16-05-0535-04
某火工品贮存老化效应分析研究	涂小珍	(2008)16-05-0539-04
薄膜桥火工品的制备与性能研究	王广海	(2008)16-05-0543-04
桥丝式电火工品射感度试验研究	陈明华	(2008)16-05-0547-03
特定条件下的可靠性试验信息熵	蔡瑞娇	(2008)16-05-0550-03
火工品可靠性计量-计数评估方法的有效性研究	董海平	(2008)16-05-0553-03
基于序约束的火工品可靠性试验数据分析	洪东跑	(2008)16-05-0556-04
灼热桥丝式电火工品发火可靠性设计方法	董海平	(2008)16-05-0560-04
半导体桥电爆过程的能量转换测量与计算	张文超	(2008)16-05-0564-03
吡啶类化合物结构与性能关系的理论研究	殷 明	(2008)16-05-0567-05
四氮烯异构体的密度泛函理论研究(英)	崔 燕	(2008)16-05-0572-05
二硝酰胺胍(GDN)的晶体结构和热行为(英)	徐抗震	(2008)16-05-0577-04
偶氮四唑二胍的合成优化与性能表征	王义惠	(2008)16-05-0581-04
四氮烯起爆药的电喷雾电离质谱裂解研究	刘俊伟	(2008)16-05-0585-03
碳纳米材料红外图像遮蔽特性研究	王红霞	(2008)16-05-0588-02
微粉石墨在燃烧型抗红外烟幕中的应用	霸书红	(2008)16-05-0592-03
碳纤维织物铜银复合镀层及其 3 毫米波 RCS 特性	侯 伟	(2008)16-05-0595-04
纳米镍粉对 1.06μm 和 10.6μm 激光的消光性能研究(英)	刘香翠	(2008)16-05-0599-04
具有脉动燃烧效应的烟火药水中燃烧声频特性	欧阳的华	(2008)16-05-0603-03
聚乙烯醇缩丁醛包覆氯酸钾及其安全性研究	钱新明	(2008)16-05-0606-03
新型含能粘合剂羟烷基纤维素醚硝酸酯分子设计及合成	邵自强	(2008)16-05-0609-05
GAP 基热塑性弹性体的合成及表征	菅晓霞	(2008)16-05-0614-04
Miniature Detonating Cord (MDC) for Breaking Organic Glass Plates	Bogdan ZYGMUNT	(2008)16-05-0618-03
超细钝感 HMX 小尺寸拐角装药延迟时间研究	李晓刚	(2008)16-05-0621-04
液体推进剂液滴点火特性的实验研究	余永刚	(2008)16-05-0625-04
底排点火具在高压速率下瞬态燃烧特性的实验研究	陆春义	(2008)16-05-0629-04
低敏感高能发射药等离子体点火研究动态	肖正刚	(2008)16-05-0633-06