

文章编号: 1006-9941(2009)05-0561-07

HMX 状态方程与弹性性能的分子动力学研究

石一丁, 黄风雷

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:利用 COMPASS 力场, 采用 NPT 系综对 β -HMX 晶体进行了温度为 295 K, 压力为 0 ~ 27 GPa 的分子动力学模拟并进行静态力学分析。研究了 β -HMX 的压缩各向异性, 得到了 295 K 下 β -HMX 的等温线, 用不同状态方程对结果进行拟合, 求得了零压下 β -HMX 体积模量 K_0 及其关于 p 的一阶导数 K'_0 。计算结果表明, 用不同方程拟合得到的 K_0 和 K'_0 存在差异。通过静态力学分析, 得到了弹性系数以及各模量随压力的变化情况, 通过对 G/K 与 C_{12} - C_{44} (柯西压) 的研究发现 β -HMX 的硬度随着压力的增大而增大, 在大压力作用下材料由脆性到韧性转变。

关键词:工程力学; β -HMX; 分子动力学; 等温线; 弹性性能

中图分类号: TJ5; O521+.21;

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.016

1 引言

含能材料的高压热动力学性质与化学性质是研究炸药非理想爆轰及安定性与感度关系的基础。这些性质包括状态方程、晶体结构、相变以及一定压力和温度范围内的化学分解等。炸药在某些条件下发生快速的化学反应, 很难获得许多关键参数。分子动力学 (MD) 模拟方法成为炸药性能研究的新方法, 它可以补充某些不太充分的实验数据, 还可以计算预估某些无法通过实验获得的材料性质^[1]。

奥克托今 (1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine, HMX) 是当前已使用的能量水平最高、综合性能最好的单质炸药, 在高聚物粘结炸药 (PBX) 和高性能固体推进剂中均有广泛应用^[2]。国外研究人员采用硝酸类物质的专用力场对 HMX 状态方程与弹性性能进行了模拟计算^[3-7]。国内, 肖继军^[8]采用普适性 COMPASS 力场对 HMX 的力学性能也进行了研究, 他通过正则系综 (NVT 系综) 对 HMX 晶体进行模拟, 得到了 295 K 下 β -HMX 弹性系数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 、 C_{15} 、 C_{25} 、 C_{35} 、 C_{46} 分别为 12.8、10.9、11.4、5.9、4.6、4.8、3.4、4.9、5.2、-0.4、-2.7、-0.4、-1.8 GPa, C_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) 为广义虎克定律弹性系数矩阵元, 单斜晶体 β -HMX 共有 13 个独立的弹性系数; 各向同性假设下,

弹性模量 E 、剪切模量 G 分别为 6.9 和 3.6 GPa。朱伟、肖继军等人^[9]采用等温等压系综 (NPT 系综) 对 RDX 进行了 195 ~ 445 K 的分子动力学模拟, 195 ~ 345 K 时, 纯 RDX 的弹性系数和模量均随温度升高呈递减趋势; 345 ~ 445 K 时, 弹性系数和模量几乎不变。

状态方程是研究炸药的感度和安全性的基础, 弹性性能是材料本构模型的重要组成部分, 炸药的状态方程以及力学性能是人们的关注点, 通过实验获得这些数据不仅困难且成本高昂。因此利用分子动力学对 HMX 进行不同压力与温度条件下的力学性能研究及其状态方程计算十分必要。为此, 本研究采用 COMPASS 力场对 HMX 晶体进行了不同压力下的分子动力学模拟, 计算了 295 K 下 HMX 的状态方程, 并探讨了弹性性能随压力的变化规律。

2 计算理论与模型

COMPASS 力场是将以往分别处理的有机分子体系的力场与无机分子体系的力场相统一的分子力场, 该力场能够准确地预报孤立态和凝聚态的结构、构象、振动以及内聚能等热力学性质以及其它相关性质^[10-11]。研究工作表明, 该力场适用于 HMX 和其它硝酸类化合物等力学性质的模拟计算^[8, 12-15]。

HMX 有 4 种晶型, β -HMX 是常温常压下最稳定的晶型。为此, 本研究选择 β -HMX 为研究对象, 以中子衍射晶体数据为依据^[16], 搭建了 HMX ($4 \times 2 \times 3$) 超晶胞模型, 以 Material Studio 软件包 DISCOVER 模块进行了 MD 模拟, 采用的是 COMPASS 力场和等温等压 (NPT) 系综^[17]。NPT 系综是系统的原子数 N 、压力 p 和温度 T 保持不变, 通过调节系统的速度或加一约束

收稿日期: 2009-02-25; 修回日期: 2009-03-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (10832003)

作者简介: 石一丁 (1981 -), 男, 博士研究生, 从事含能材料高压态研究。e-mail: shiyiding@bit.edu.cn

通讯联系人: 黄风雷 (1965 -), 男, 教授。e-mail: huangfl@bit.edu.cn

力来实现温度的恒定,通过标度系统的体积来实现压力的恒定。由于需要模拟不同压力下的体系,因此选择 NPT 系综。模拟计算的温度为 295 K,压力范围为 0 ~ 27 GPa,当系统达到以温度平衡和能量平衡为标志的平衡阶段后,模拟一定步数用于统计分析。根据压力及相应的体积,拟合等温压缩线,计算不同压力下的弹性性能。

3 数据分析方法

3.1 等温压缩线

Olinger 等人^[18]在 1978 年发表了 β -HMX 的等温压缩线,他们根据 Hugoniot 关系^[19]进行了计算

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{u_p}{u_s}, \quad p = p_0 + \rho_0 u_p u_s \quad (1)$$

式中, V 为 β -HMX 比体积, V_0 为大气压下 β -HMX 比体积, p 为压力, p_0 为大气压力, u_p 为粒子速度, u_s 为冲击波速。

由于 Hugoniot 关系为冲击绝热关系,与实验的等温压缩有一定区别,因此 Olinger 等人将通过 Hugoniot 关系计算得到的粒子速度 u_p 和冲击波速 u_s 称之为伪粒子速度 u_p 和伪冲击波速 u_s 。

通过 (p, V) 数据得到伪粒子速度 u_p 和伪冲击波速 u_s :

$$u_p = [(p - p_0)(V_0 - V)]^{1/2},$$

$$u_s = V_0 \left[\frac{p - p_0}{V_0 - V} \right]^{1/2} \quad (2)$$

通过冲击波关系式

$$u_s = c + s u_p \quad (3)$$

得到状态方程(EOS):

$$p(V) = \frac{V_0 - V}{[V_0 - s(V_0 - V)]^2} c^2 \quad (4)$$

式(3)中的拟合参数 c, s 与体积模量 K_0 和 K_0' 关于 p 的一阶导数 K_0' 存在如下关系: $K_0 = \rho_0 c^2, K_0' = 4s - 1$ 。

Yoo 和 Cynn 在 1999 年发表了另一个等温压缩线^[20],他们采用 3 阶 Birch-Murnaghan (BM) EOS^[21],

$$p(V) = \frac{3}{2} K_0' [\eta^{-7/3} - \eta^{-5/3}] \times$$

$$\left[1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) (\eta^{-2/3} - 1) \right] \quad (5)$$

其中, $\eta = V/V_0$ 是压力 p 下的压缩率。本文分别采用 3 阶 BM 方程和 Hugoniot 关系对 MD 模拟数据进行拟合,并与实验结果以及其他力场对 HMX 的 MD 模拟结果进行了对比分析。

3.2 弹性性能

应力-应变关系的广义虎克定律为

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j, \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad (6)$$

式中, σ_i 为应力, ε_j 为应变, C_{ij} 为弹性系数矩阵元:

$$(C_{ij})_{6 \times 6} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (7)$$

根据热力学关系,矩阵具有对称性,独立分量减少至 21 个。根据埃曼原理,不同类型晶体的结构对称性对 C_{ij} 限制,其结果使独立分量数进一步减少,单斜晶体 β -HMX 共有 13 个独立的弹性系数^[22]。对于各向同性体,只有两个独立的弹性系数 C_{11} 和 C_{12} 。为简洁表示,令 $C_{12} = \lambda, C_{11} - C_{12} = 2\mu, \lambda$ 与 μ 称为拉梅系数 (Lame constant),拉伸模量 E 、泊松比 ν 、剪切模量 G 和体积模量 K ,均可用 λ 和 μ 表示^[24]。如果将 β -HMX 看作各向同性,其有效各向同性模量通过 Reuss 平均方法求得^[23]。有效体模量 K 和有效剪切模量 G 通过柔度系数计算获得,得到 K, G 后,依据各向同性体的线性弹性规则,求得拉伸模量 E 和泊松比 ν 。

本文基于静态力学分析原理求得 β -HMX 的弹性系数。在 β -HMX 为各向同性的假设条件下,求得体积模量、拉伸模量、剪切模量和泊松比。

4 结果和讨论

4.1 晶体结构随压力的变化

在高静水压下 β -HMX 晶体结构会发生变化,实验结果表明^[20], β -HMX 具有明显的压缩各向异性,晶胞参数 a, b, c 均随着压力的增大而减小,但 b 的压缩程度最大, a 次之, c 最小。

图 1 是 β -HMX 晶胞参数的具体值随压力的变化,实心符号代表实验值,空心符号代表模拟值。模拟结果体现了晶胞压缩的各向异性,与实验相比,晶胞参数 a 与实验值吻合较好,晶胞参数 b 系统偏小,晶胞参数 c 系统偏大,晶胞参数变化趋势与实验吻合。图 2 是晶胞参数与初始值的比值随压力的变化,与图 1 相比,更能说明晶胞的各向压缩异性和压缩程度 $b > a > c$ 的关系。10 GPa 时,与原始状态相比,晶胞参数 a, b, c 分别为初始值的 90.4%、85.6%、97.2%。从压缩程度来看,晶胞

参数 c 与实验吻合较好, a 与 b 都系统偏小。从模拟结果来看, COMPASS 力场在处理 β -HMX 时, 在 a 、 b 方向, 晶体显得比实际“软”些, 更易被压缩。晶胞参数 β 角在压缩过程中变化很小, 保持在 124° 左右。

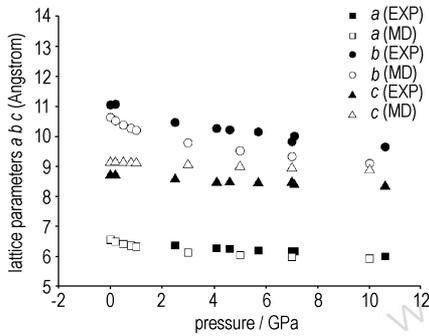


图 1 β -HMX 晶胞参数随压力的变化图

Fig. 1 The lattice parameters at different pressures

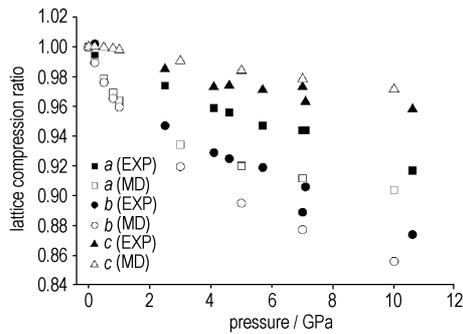


图 2 晶胞参数与初始值的比值随压力的变化

Fig. 2 The lattice parameters compression ratio at different pressures

虽然 Sorescu^[4] 采用的刚性分子模型所模拟的结果与实验结果吻合较好, 但 a 与 b 、 c 方向的压缩程度十分相近, 没有体现实际的压缩各向异性。与 Sorescu 模拟结果相比, COMPASS 力场的模拟结果更好的体现了晶体压缩的各向异性, 并且压缩变化趋势与实验吻合很好, 从这点来看, COMPASS 力场可以适用 β -HMX 的模拟, 特别是 β -HMX 的压缩模拟。

4.2 β -HMX 等温线

图 3 是 β -HMX 的等温 p - V 状态关系, 包括实验与 MD 模拟结果, 实心方框和实心圆分别代表 Olinger^[18] 和 Yoo 和 Cynn^[20] 的实验结果, 空心三角形、菱形和圆分别代表 Sewell^[7]、Sorescu^[4] 和本文的分子动力学模拟结果, 数据用 3 阶 Birch-Murnaghan 方程拟合, 结果用实线表示。从图 3 可以看出, 本文的模拟压缩趋势与实验吻合很好, 从数值来看, 压缩度比实验系统地偏大, 在压力较小时, β -HMX 晶体较易被压缩, 随着压力的增大, 晶体越来越难被压缩。而 Sewell 模拟的压缩

度比实验系统地偏小, 说明 COMPASS 力场与 Sewell 所采用的基于量子化学的分子内和分子间力场^[25] 相比, 在处理 β -HMX 时晶体显得更易被压缩。

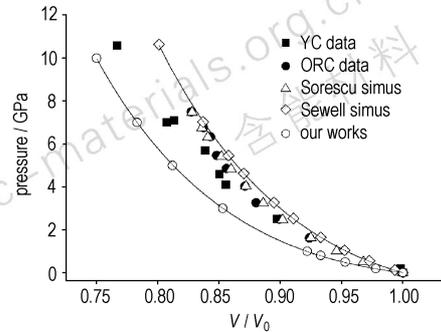


图 3 β -HMX 的等温压缩线

Fig. 3 Isotherms for β -HMX

按 Hugoniot 关系得到的 u_s - u_p 关系如图 4 所示, 符号意义与图 3 相同, 虚线为 $u_s = c + su_p$ 关系拟合得到的关系, 实线为 $u_s = c + su_p + tu_p^2$ 关系拟合得到的关系。对于金属来说, 一般符合 $u_s = c + su_p$ 的线性关系, 而对于某些分子晶体, 由于分子的堆积以及分子间的相互作用, u_s 与 u_p 之间存在 $u_s = c + su_p + tu_p^2$ 关系。由于缺少 β -HMX 小于 1 GPa 的实验数据, 因此, 实验值并没有显出明显的非线性, 通过实验得到的声速是通过将拟合曲线外延而得到的。本文的模拟数据出现了明显的非线性, 因此, 压力小于 1 GPa 时的数据决定了 u_s - u_p 关系是否为非线性。但是从模拟的结果来看, 用两种 u_s - u_p 关系得到的 c 和 s 存在差异, 进而由 c 和 s 求得的体积模量也就会存在明显差异。因此压力小于 1 GPa 时的数据十分重要, 但由于实验的困难与局限, 目前这个压力范围的数据还比较缺乏。而分子动力学为获得压力小于 1 GPa 时的数据提供了途径, 从模拟的结果来看, 压力小于 1 GPa 的数据确实决定了 u_s - u_p 关系的非线性。

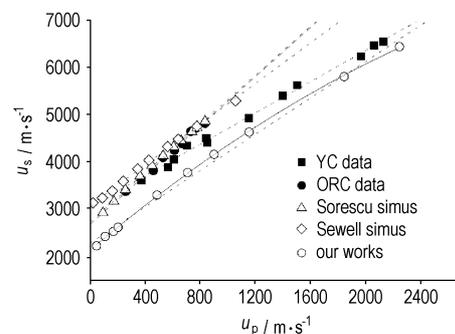


图 4 以 u_s - u_p 表示的 β -HMX 的等温压缩线

Fig. 4 The isotherms for β -HMX in the pseudo- (u_s, u_p) plane

4.3 体积模量及其压力导数

不同的拟合方程得到的体积模量有明显差异。Menikoff 等人^[26]曾对两组实验数据^[16-17]进行过详细分析,讨论了拟合方程的选择对结果的影响。本研究采用 BM 方程和 $u_s = c + su_p$, $u_s = c + su_p + tu_p^2$ 关系对数据进行了拟合,求得了体积模量 K_0 和 K'_0 ,结果见表1。从表1可以看出,采用相同的拟合公式对不同组的数据进行拟合得到的 K_0 和 K'_0 有较明显差异,采用不同的拟合公式对同一组数据进行拟合得到的 K_0 和 K'_0 也存在一定差异。相比而言,对不同组数据进行拟合时,采用 $u_s - u_p$ 关系获

得的 K_0 和 K'_0 的差异较小。由 Yoo 和 Cynn 的实验数据计算得到的 K_0 和 K'_0 在 $p < 12$ GPa 时为 $14.0 \text{ GPa} < K_0 < 16.9 \text{ GPa}$ 和 $5.9 < K'_0 < 9$ 。由 Olinger 等人的实验结果得到的为 $8.4 \text{ GPa} < K_0 < 14.0 \text{ GPa}$ 以及 $8.5 < K'_0 < 26.2$ 。Sorescu 的 MD 模拟结果与 Olinger 等人的实验结果相近, Sewell 等人的 MD 模拟结果与 Yoo 和 Cynn 的实验相近。通过 $u_s - u_p$ 得到的 K_0 和 K'_0 比用 BM 方程得到的要更加与实验相近。本文计算得到的 K_0 与实验相比偏小,这与实际处理中 β -HMX 更易被压缩相吻合。

表1 体积模量 K_0 及其关于压力的一阶导数 K'_0

Table1 Bulk modulus K_0 and its initial pressure derivative K'_0

	Birch-Murnaghan		$u_s = c + su_p$		$u_s = c + su_p + tu_p^2$	
	K_0/GPa	K'_0	K_0/GPa	K'_0	K_0/GPa	K'_0
Olinger et al(<7.5 GPa) ¹⁾	8.4	26.2	13.5	9.4	14.0	8.5
Yoo and Cynn(<12 GPa) ²⁾	16.7	6.8	16.9	5.9	14.0	9.0
Yoo and Cynn(<27 GPa) ²⁾	14.5	8.7	17.6	5.6	15.9	7.3
Sorescu et al(≤ 7.47 GPa) ³⁾	9.6	22.0	13.8	9.4	12.9	11.3
Sewell et al(≤ 10.6 GPa) ⁴⁾	16.3	11.4	18.1	7.6	17.2	9.3
This work(<12 GPa)	6.9	15.3	8.3	7.9	7.9	9.9
This work(<27 GPa)	7.0	15.2	9.2	6.8	8.1	9.1

Note: 1) Experiment values from Ref. [18]. 2) Experiment values from Ref. [20]. 3) Predicted values from Ref. [4]. 4) Predicted values from Ref. [7].

Yoo 和 Cynn^[20] 和 Hooks 等人^[27] 曾对 β -HMX 随压力增大而发生相变的问题作过详细的实验与讨论,得出不同的结论。Yoo 和 Cynn 发现 β -HMX 在压力为 12 GPa 时发生相变,此时的相变是分子构象的转变,并没有晶体结构的转变,晶型仍为单斜晶体,体积没有发生与相变相关的变化,弹性系数的数量也没变化。Yoo 和 Cynn^[20] 的静水压实验显示,27 GPa 时 p - V 有明显的非连续变化,此时可能发生了相变。但 Hooks^[27] 在 β -HMX 的准等熵压缩实验中没有发现 27 GPa 的相变现象,即没有发生体积的非连续变化。本研究中模拟结果也没有发现体积的非连续变化,因此还不能判断是否发生了相变。

关于 Hugoniot 关系与 Birch-Murnaghan 方程对拟合结果的影响, Menikoff^[26] 认为,数据的不确定性以及拟合方程的选用都会对计算模量产生影响。通过数据分析他们发现:拟合方程对体积模量的影响要更大,即不同的拟合方程对结果的影响更大。Hugoniot 关系描述的是绝热过程, Birch-Murnaghan 方程描述的是等温过程,由于炸药材料在受到冲击作用时会发生化学反应,因此要获得未反应炸药的 Hugoniot 数据,只能采用金刚石压腔静水压技术,此时, Birch-Murnaghan 方

程的拟合结果比较符合物理意义。但对炸药的冲击反应数值模拟需要炸药的 Hugoniot 关系,此时就需要 Hugoniot 关系的拟合结果,因此公式的选择上存在矛盾。Menikoff 认为,与热效应相比,压缩效应占主导地位。冲击绝热在压力不大时过程主要是压缩过程,当压力增大到体积模量的量级范围外时,温度显著升高,这时才会有明显的热效应。因此,在压力小于体积模量量级时,冲击绝热线应该与等温线近似,这时可采用 Hugoniot 关系与 Birch-Murnaghan 方程,但不同的公式会存在一定差异。根据文献资料,一般通过拟合实验数据获得体积模量及体积模量关于压力的一阶导数时,都是选用两种方法进行拟合并进行对比。

采用 Hugoniot 关系时,材料不同,选用的方程也有所不同,对于 HMX 来说,拟合曲线具有明显的曲率,采用 $u_s = c + su_p + tu_p^2$ 关系式更合适。

4.4 β -HMX 弹性性能

肖继军曾用 COMPASS 力场,分别用 NPT 系综^[8] 和 NVT 系综^[12] 对纯 β -HMX 进行力学分析, NPT 系综和 NVT 系综模拟结果有一定偏差。原因是采用 NVT 系综时,体积不变会造成压力比大气压高,而压力对弹性性能的结果有很明显的影响。本文模拟结果与其

NPT 系综模拟得到的结果基本相同,与实验结果^[28]相比偏小。除 C_{15} 、 C_{35} 、 C_{46} 与实验结果符号相反外,所有计算结果均处于同一数量级且差别不大,属合理的可以接受的范围。

本文还对温度为 295 K,不同压力下的 β -HMX 的弹性性能进行了研究(见图 5 和图 6)。由图 5 可见各弹性系数随压力的增大而单调变化,且有明显曲率,基本存在两个阶段,低压力阶段斜率大,高压阶段斜率变小。其中 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 、 C_{15} 单调增大, C_{25} 、 C_{35} 、 C_{46} 单调减小。 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 在常压下数值相近,但随着压力的增大,增幅不同, C_{11} 明显比

C_{22} 、 C_{33} 大, C_{22} 比 C_{33} 稍大,但依然相差很小。 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 在常压下数值相近,随着压力的增大,增幅大小为 $C_{55} > C_{66} > C_{44}$, C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 的差异逐渐变大。 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 增幅相近,在压力 0 ~ 27 GPa 范围内一直保持相近。 C_{15} 随着压力的增大逐渐由负值变为正值。 C_{25} 、 C_{35} 、 C_{46} 一直为负值,随着压力的增大而线性减小,减小的幅度为 $C_{25} > C_{46} > C_{35}$ 。由于 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 组, C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 组和 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 组数值随着压力的增大由相差不大逐渐变为相差明显,说明 β -HMX 的各向异性随着压力的增大而变强。

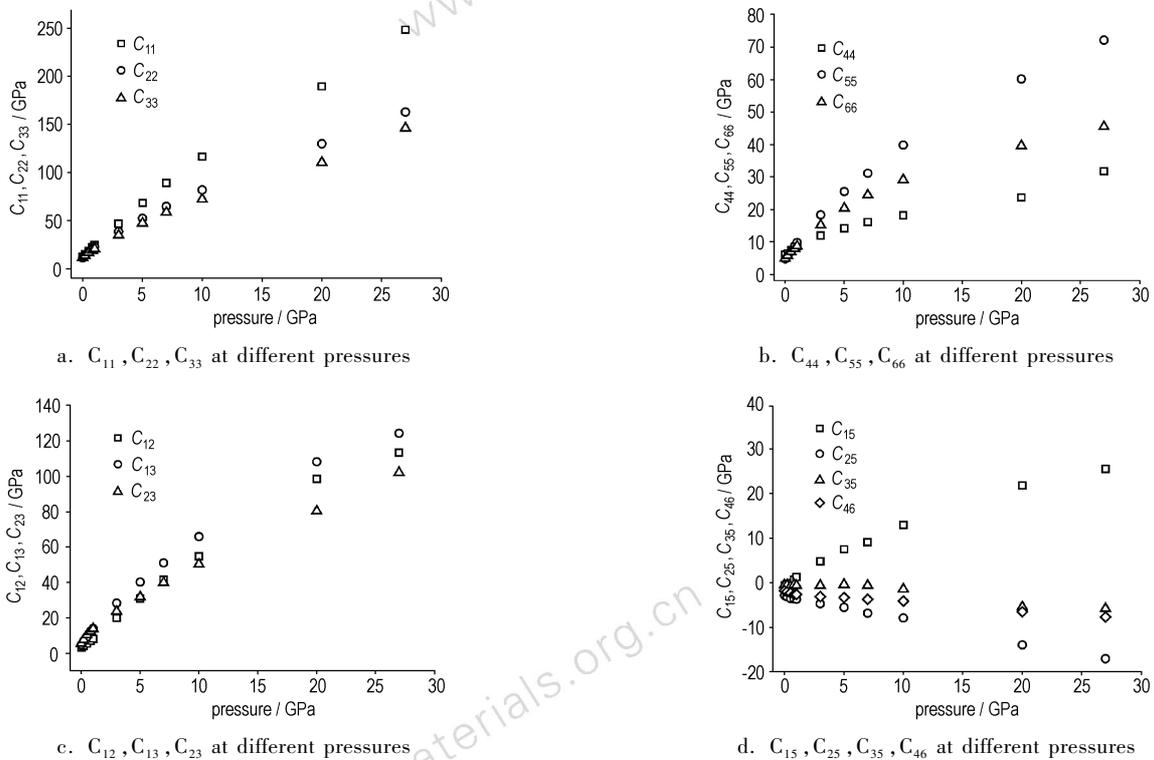
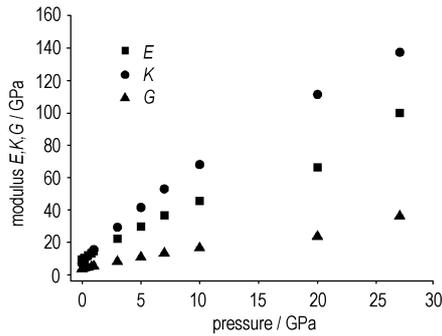
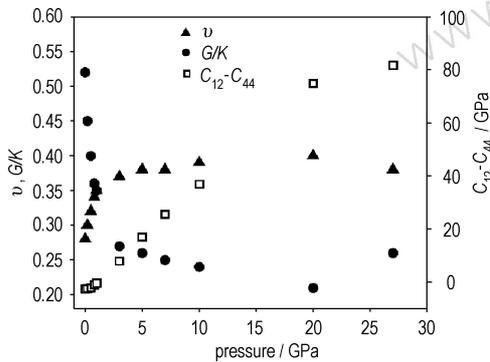


图 5 β -HMX 弹性系数随压力的变化

Fig. 5 The elastic coefficients of β -HMX at different pressures

图 6 是弹性模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 K 随压力的变化。材料硬度与其弹性模量 E 和剪切模量 G 密切相关,一般来说, E 与 G 的值越大,材料的硬度越高^[29]。按照 Jhi 等^[30]的观点,材料的硬度与弹性常数 C_{44} 存在单调对应关系,即 C_{44} 越大,材料硬度越高。从图 7 来看, E 和 G 随着压力的增大而增大, C_{44} 也随着压力单调增大,说明 β -HMX 有变硬的趋势。基于 Pugh 等^[31]的经验判据,即: G/K 值越大,材料越脆,反

之,延性越好。 C_{12} - C_{44} 为柯西压,柯西压若为负值则材料显脆性,若是正值则表明材料显韧性即延展性,其值越高表明体系的延展性越好^[32]。 β -HMX 的泊松比 ν 、 G/K 以及柯西压在图 7 中表示,可见 ν 随着压力的增大而增大, G/K 随着压力的增大而减小,柯西压由负值逐渐变为正值且随着压力的增大而增大,这说明在压力作用下 β -HMX 逐渐由脆性变为韧性,而且其韧性随着压力的变大而变好。

图6 β -HMX 的 E, K, G 随压力的变化Fig. 6 The E, K , and G of β -HMX at different pressures图7 β -HMX 泊松比 $\nu, G/K$, 柯西压随压力的变化Fig. 7 The Poisson ratio $\nu, G/K$, and Cauchy pressure $C_{12}-C_{44}$ of β -HMX at different pressures

5 结论

利用 COMPASS 力场, 采用 NPT 系综对温度为 295 K 下的 β -HMX 晶体进行了分子动力学模拟和静态力学分析, 进一步验证了 COMPASS 力场在大压力范围对 β -HMX 的适用性, 通过模拟发现 β -HMX 具有压缩各向异性, 模拟得到的等温压缩线与实验吻合, 计算得到的零压下体积模量 K_0 和 K_0 关于 p 的一阶导数 K'_0 会随着选用拟合公式的不同而存在差异。通过静态力学分析, 得到了弹性系数及各模量随压力的变化。通过结果发现: 各弹性系数均随压力的增大而单调变化, β -HMX 有随着压力变大而变硬的趋势, 在压力作用下 β -HMX 逐渐由脆性变为韧性, 而且其韧性随着压力的变大而变好。

参考文献:

- [1] Menikoff R, Sewell T D. Constituent properties of HMX needed for mesoscale simulations[J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2002, 6(1): 103 - 125.
- [2] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.

- [3] 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(35): 6692 - 6695.
- [4] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Theoretical studies of the hydrostatic compression of RDX, HMX, HNIW, and PETN crystals [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(32): 6783 - 6790.
- [5] Sewell T D, Bedrov D, Menikoff R, et al. Elastic properties of HMX [C]// *Shock Compression of Condensed Matter*, 2001, 399 - 402.
- [6] Bedrov D, Ayyagari C, Smith G D, et al. Molecular dynamics simulations of HMX crystal polymorphs using a flexible molecule force field [J]. *J Comput-Aided Mater Des*, 2001(8): 77 - 85.
- [7] Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, et al. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX [J]. *J Chem Phys*, 2003, 119(14): 7417 - 7426.
- [8] 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.
- [9] 朱伟, 肖继军, 马秀芳, 等. 不同温度下 RDX 晶体力学性能的 MD 模拟 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(4): 17 - 24.
- ZHU Wei, XIAO Ji-jun, MA Xiu-fang, et al. Molecular dynamics simulation of elastic properties on RDX crystal at different temperatures [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(4): 17 - 24.
- [10] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338 - 7364.
- [11] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: The parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS force field [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2477 - 2489.
- [12] 肖继军, 黄辉, 李金山, 等. HMX 晶体和 HMX/F2311 PBXs 力学性能的 MD 模拟研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(17): 1746 - 1750.
- XIAO Ji-jun, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. MD simulation study on the mechanical properties of HMX crystals and HMX/F2311 PBXs [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(17): 1746 - 1750.
- [13] 朱伟, 肖继军, 赵峰, 等. HMX/TATB 复合材料弹性性能的 MD 模拟 [J]. *化学学报*, 2007, 65(13): 1223 - 1228.
- ZHU Wei, XIAO Ji-jun, ZHAO Feng, et al. Molecular dynamics simulation of elastic properties of HMX/TATB composite [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(13): 1223 - 1228.
- [14] 马秀芳, 赵峰, 肖继军, 等. HMX 基多组分 PBX 结构和性能的模拟研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2007, 27(2): 109 - 115.
- MA Xiu-fang, ZHAO Feng, XIAO Ji-jun, et al. Simulation study on structure and property of HMX-based multi-components PBX [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2007, 27(2): 109 - 115.
- [15] 肖继军, 黄辉, 李金山, 等. HMX 热膨胀系数的分子动力学模拟研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15(6): 622 - 625.
- XIAO Ji-jun, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. A MD simulation study of the coefficients of thermal expansion for-HMX crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(6): 622 - 625.
- [16] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of β -cyclotetra-

- methylene tetranitramine by neutron diffraction[J]. *Acta Crystallogr*, 1970, B26: 1235 – 1240.
- [17] 文玉华, 朱如曾, 周富信. 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. An overview on molecular dynamics simulation[J]. *Advances In Mechanics*, 2003, 33(1): 65 – 73.
- [18] Olinger B, Roof B, Cady H. The linear and volume compression of β -HMX and RDX[C] // In Proceedings of the Symposium (International) on High Dynamic Pressures (C E A, Paris, 1978), pp. 3 – 8.
- [19] 张宝钲, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.
ZHANG Bao-ping, ZHANG Qing-ming, HUANG Feng-lei. Theory of Detonation Physics[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2001.
- [20] Yoo C-S, Cynn H. Equation of state, phase transition, decomposition of β -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures[J]. *J Chem Phys*, 1999, 111(22): 10229 – 10235.
- [21] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300° K [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83(B3): 1257 – 1268.
- [22] 陈春荣, 赵新乐. 晶体物理性质与检测[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
CHEN Chun-rong, ZHAO Xin-le. The Physical Properties and Detection of Crystals[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995.
- [23] Watt J P, Davies G F, O'Connell R J. The elastic properties of composite materials[J]. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 1976, 14(4): 541 – 563.
- [24] 杨桂通. 弹性力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
YANG Gui-tong. Mechanics of Elasticity [M]. Beijing: Higher Education Press, 1998.
- [25] Smith G D, Bharadwaj K J. Quantum chemistry based force field for simulations of HMX[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(18): 3570 – 3575.
- [26] Menikoff R, Sewell T D. Fitting forms for isothermal data[R]. Technical Report LA-UR-00-3608-rev, Los Alamos National Laboratory, 2001.
- [27] Hooks D E, Hayes D B, Hare D E, et al. Isentropic compression of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) single crystals to 50 GPa [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(12): 124901 – 1 – 6.
- [28] Zaug J M. Elastic constants of β -HMX and tantalum, equations of state of supercritical fluids and fluid mixtures and thermal transport determinations[C] // In Proceedings of the 11th Detonation Symposium, 1998: 498 – 513.
- [29] Chen K Y, Zhao L R, John R, et al. Alloying effects on elastic properties of TiN₂ based nitrides[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, 36: 2725 – 2729.
- [30] Jhi S H, Ihm J, Louie G S, et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides[J]. *Nature*, 1999, 399(6732): 132 – 134.
- [31] Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philos Mag*, 1954, 45: 823 – 843.
- [32] Pettifor D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics[J]. *Mater Sci Technol*, 1992, 8(4): 345 – 349.

Molecular Dynamics Simulation of Isotherm and Elastic Properties of HMX

SHI Yi-ding, HUANG Feng-lei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The isotherms and elastic properties of β -HMX crystals were calculated through molecular simulations in NPT ensemble using COMPASS force field. The isotherms of β -HMX simulated were in reasonable agreement with experiments. The pressure-induced changes of the lattice parameters showed the anisotropic compression of β -HMX. The bulk modulus K_0 and its pressure derivative K'_0 were obtained by fitting the isotherms to different equations of state. However, the values of K_0 and K'_0 obtained from the isotherm are sensitive to the fitting forms of equations of state. The elastic constants and modulus were calculated by statistic analysis mode at different pressures in the range of 0 ~ 27 GPa. Cauchy pressure $C_{12}-C_{44}$ and G/K ratios were also calculated which indicated that β -HMX would become harder as the pressure increased, and as well the β -HMX elastic property transformed from brittleness to ductibility.

Key words: engineering mechanics; β -HMX; molecular dynamics; isotherm; elastic property